

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202092599** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.12.31

(51) Int. Cl. **C05B 7/00** (2006.01)
C05C 1/02 (2006.01)
C05D 1/02 (2006.01)
C05G 1/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.06.23

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ NPK-УДОБРЕНИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМ СООТНОШЕНИЕМ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЦЕЛЕВОМ ПРОДУКТЕ

(96) **KZ2020/034 (KZ) 2020.06.23**
(71) Заявитель:
**РЕСПУБЛИКАНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
"ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.
АУЭЗОВА" МИНИСТЕРСТВА
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН (KZ)**

(72) Изобретатель:
**Ураков Кинис Нурмагамбетович,
Кыдыралиева Азиза Досымбеккызы,
Бестереков Уйлесбек, Болысбек
Айдарбек Алибекулы, Жумабеков
Дауржан Саттарович, Абрамов Сергей
Владимирович (KZ)**

(74) Представитель:
Саипов А.А. (KZ)

(57) Изобретение относится к способу получения тройных азотно-фосфорно-калиевых гранулированных минеральных удобрений расширенного ассортимента на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия и может найти практическое применение на объектах химической промышленности, занятых производством минеральных удобрений для нужд производителей сельскохозяйственной продукции. Сущность способа заключается в том, что раствор аммиачной селитры смешивается с расчетными количествами фосфатного сырья и соли калия. В полученную смесь в последующем добавляется минеральная модифицирующая добавка в необходимом количестве. В качестве источника азота берут раствор аммиачной селитры, концентрации 64-71%, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первой ступени выпарки. В качестве фосфатного сырья используют фосфоритную муку марки ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011, в качестве источника калия применяют наиболее доступную на рынке калиевую соль - хлорид калия, отвечающий по качеству требованиям ТУ 2184-048-00203944-2014. Модифицирующие минеральные добавки - сульфаты железа и аммония - также берут в расчетных количествах, обеспечивающих требуемые массовые соотношения питательных элементов в получаемых продуктах. Изобретение позволяет получить азотно-фосфорно-калиевые удобрения с содержанием азота от 10 до 18%, фосфора в виде P₂O₅ от 6 до 9% и калия в виде K₂O от 6 до 9% на базе действующего оборудования по производству аммиачной селитры. Предлагаемый способ отличается от известного тем, что после первой ступени выпарки действующего по традиционной схеме производства аммиачной селитры отбирают расчетный объем упаренного раствора аммиачной селитры известной концентрации (не выше 71%) и температуры 110-130°C. В раствор аммиачной селитры вводят расчетные количества фосфоритной муки, хлорида калия и модифицирующих минеральных добавок с получением смеси концентрации 80-85%. Полученная смесь с температурой 120-130°C, после интенсивного перешивания в течение 20-40 мин, направляется на грануляцию. В полученном гранулированном NPK удобрении массовые соотношения питательных элементов - азота (N), пятиоксида фосфора (P₂O₅) и калия в расчете K₂O - находятся в ожидаемых пределах 1,1:1:1; 2:1:1; 2,28:1:1; 3:1:1.

A1

202092599

202092599

A1

Способ получения NPK – удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ в целевом продукте

Изобретение относится к производству тройных сложных удобрений NPK составов на основе аммиачной селитры, фосфатного сырья и хлорида калия. Сущность способа заключается в том, что раствор аммиачной селитры смешивается с расчетными количествами фосфатного сырья и соли калия. В полученную смесь в последующем добавляется минеральная модифицирующая добавка в необходимом количестве. В качестве источника азота берут раствор аммиачной селитры, концентрации 64-71%, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первой ступени выпарки. В качестве фосфатного сырья используют фосфоритную муку марки ФМ-2 СТ.ТОО 930640000252-01-2011, В качестве источника калия применяют наиболее доступное на рынке калиевую соль – хлорид калия, отвечающий по качеству требованиям ТУ 2184–048-00203944-2014. Модифицирующие минеральные добавки – сульфаты железа и аммония также берут в расчетных количествах, обеспечивающих требуемые массовые соотношения питательных элементов в получаемых продуктах. Изобретение позволяет получить азотно-фосфорно-калиевые удобрения с содержанием азота от 10% до 18 %, фосфора в виде P_2O_5 от 6% до 9% и калия в виде K_2O от 6% до 9% на базе действующего оборудования по производству аммиачной селитры.

Изобретение относится к способу получения тройных азотно-фосфорно-калиевых гранулированных минеральных удобрений расширенного ассортимента на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия, и может найти практическое применение на объектах химической промышленности, занятых производством минеральных удобрений для нужд производителей сельскохозяйственной продукции.

Известен способ получения тройного азотно-фосфорно-калийного удобрения [Позин М.Е. Технология минеральных солей, ч. 2. Л., изд-во «Химия», 1974.. С. 1325-1329], включающий разложение фосфатного сырья с использованием азотной кислоты, аммонизацию фосфорсодержащего раствора, смешение аммонизированной смеси с хлоридом калия грануляцию и сушку целевого продукта греющим газом в барабанном грануляторе-сушилке. Содержание воды в подаваемой на грануляцию смеси 15-20 %. Температура греющего газа на входе в барабанный гранулятор-сушилку 220-250 °С

В способе источник азота получают азотнокислотным разложением фосфатного сырья, последующей аммонизацией полученного кислого раствора, что усложняет технологию производства. Другой существенный недостаток способа заключается в том, что получаемое сложное удобрение содержит в себе аммоний, нитраты и хлориды, склонные к самораспространяющемуся разложению при его грануляции и сушке в принятом интервале температуры 220-250 °С. с образованием газообразных токсичных веществ в окружающую среду.

Известен способ получения тройного азотно-фосфорно-калийного удобрения [патент РФ 2141462, кл. С 05 В 11/06, 7/00, 1999], включающий азотно-кислотное разложение фосфатного сырья, аммонизацию кислого фосфорсодержащего раствора, его выпарку до остаточной влажности 10-20 мас.%, смешение аммонизированной суспензии с сульфатом калия, грануляцию и сушку целевого продукта.

Основным недостатком данного способа, кроме тех, которые свойственны выше описанному способу, является использование в качестве калиевой составляющей дефицитного реагента – сульфата калия.

Известен способ получения тройного азотно-фосфорно-калийного удобрения [патент РФ 2202523, кл. С05В11/06, С05G1/00, 2003], включающий разложение фосфатного сырья с использованием азотной кислоты, аммонизацию фосфорсодержащего раствора, смешение аммонизированной суспензии с хлоридом калия, грануляцию и сушку целевого продукта греющим газом в барабанном грануляторе-сушилке. При этом аммонизированную суспензию перед смешением с хлоридом калия упаривают до влажности 9,1-11 мас.%, температуру греющего газа на входе в БГС поддерживают не выше 185 °С, а влажность смеси аммонизированной суспензии с хлоридом калия, направляемой в БГС – в пределах 7-13% масс.% .

В данном способе источник азота также получают азотнокислотным разложением фосфатного сырья, последующей аммонизацией полученного кислого раствора, что усложняет технологию производства. В дальнейшем до БГС получают упаренную смесь аммонизированной суспензии с хлоридом калия влажности 7-13% масс.%, что связано с дополнительными энергозатратами.

Наиболее близким к описываемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения [патент РФ 2216526, кл. С05 В11/06, С05В11/04, С05G1/00, 2003] NPK удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ, включающий разложение фосфатного сырья азотной кислотой, удаление избытка солей кальция, добавление нитрата аммония, аммонизация и упаривание с получением пульпы, регулирование состава удобрения путем добавления хлорида калия с получением удобрения с соотношением питательных веществ $N : P_2O_5 : K_2O$ в пределах 1-12:0,5-6:1.

Основными недостатками способа являются: получение источника азота кислотным разложением фосфатного сырья с использованием дорогого компонента - азотной кислоты; необходимость удаления избытка солей кальция из раствора кислотного разложения; добавление в маточный раствор нитрата аммония; аммонизация и упаривание смеси с получением пульпы с рН 3,0-5,5, получение целевого продукта с кислотными свойствами. Все это усложняет технологический процесс, существенно повышающее отражается на себестоимости целевого продукта, снижает его качество.

Технической задачей настоящего изобретения является получение NPK удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ в целевом продукте.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения NPK – удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ целевой продукт получают на основе аммиачной селитры, фосфатной добавки и хлорида калия. При этом источник азота представляет собой раствор аммиачной селитры, концентрации 64-71%, получаемый по традиционной технологии производства аммиачной селитры на выходе из первой ступени выпарки.

Способ включает смешение расчетных масс фосфатной муки и хлорида калия с раствором аммиачной селитры известного содержания, добавку модифицирующих добавок требуемой массы, грануляцию полученной смеси с получением целевого продукта с регулируемым соотношением питательных веществ.

Предлагаемый способ отличается от известного тем, что после первой ступени выпарки действующего по традиционной схеме производства аммиачной селитры отбирают расчетный объем упаренного раствора аммиачной селитры известной концентрации (не выше 71%) и температуры 110-130°C.

В раствор аммиачной селитры вводят расчетные количества фосфоритной муки, хлорида калия и модифицирующих минеральных добавок с получением смеси концентрации 80-85%.

При этом используют расчетные выражения:

$$\frac{ax}{c} = M_{\text{прод}}; \quad \frac{by}{d} = M_{\text{прод}}; \quad \frac{ez}{f} = M_{\text{прод}}; \quad M_{\text{прод}} - (a+b+e) = m_d$$

Где: $M_{\text{прод}}$ - масса производимого NPK удобрения с регулируемым соотношением питательных веществ;

a – масса производимой аммиачной селитры, содержащейся в расчетном объеме раствора аммиачной селитры, прошедшего первую ступень выпарки;

x – известное содержание азота в производимой аммиачной селитре по ГОСТ 2-2013, в %;

c – ожидаемое содержание азота в получаемом NPK удобрении, в %;

b – масса фосфатной добавки, необходимой для смешения с расчетным объемом раствора аммиачной селитры;

y – известное содержание P_2O_5 в фосфатной добавке марки ФМ-2 по СТ.ТОО 930640000252-01-2011, в %;

d – ожидаемое содержание P_2O_5 в получаемом NPK удобрении, в %;

e - масса хлорида калия, необходимой для смешения с расчетным объемом раствора аммиачной селитры;

z - известное содержание K_2O в хлориде калия по ТУ 2184–048-00203944-2014, в %;

f - ожидаемое содержание K_2O в получаемом NPK удобрении, в %;

m_d – общая масса модифицирующих минеральных добавок, необходимая для дополнительного введения в расчетную смесь раствора аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия.

Полученная смесь с температурой 120-130°C, после интенсивного перешивания в течение 20-40 мин, направляется на грануляцию.

В полученном гранулированном NPK удобрении массовые соотношения питательных элементов - азота (N), пяти окиси фосфора (P_2O_5) и калия в расчете K_2O находятся в ожидаемых пределах 1,1:1:1; 2:1:1; 2,28:1:1; 3:1:1.

Анализ состава и свойств композиционных составляющих и полученного удобрения проводился по методикам, приведенным в нормативной документации на удобрения:

- содержание азота общего в получаемом NPK удобрении- по ГОСТ 30181.6-94;
- содержания $P_2O_{5\text{общ}}$; $P_2O_{5\text{усв}}$ в получаемом NPK удобрении – по ГОСТ 20851.2 -75
- содержание массовой доли калия в получаемом NPK удобрении – по ГОСТ 20851.3-93
- содержание влаги в получаемом NPK удобрении – по ГОСТ 20851.4
- прочность гранул полученного NPK удобрения – на приборе ИПГ – 1М;
- рН - на приборе И-160 МИ

Пример 1

NPK удобрение на основе аммиачной селитры, фосфоритной муки и хлорида калия получают на опытном участке производства аммиачной селитры.

В смеситель поступает 155л раствора аммиачной селитры концентрации 71% после первой ступени выпарки с температурой 110 -130°C. В смеситель подается 250 кг фосфоритной муки, 66,86 кг хлорида калия, 0,75 кг сульфата железе, 4,57 кг сульфата аммония. Смесь перемешивают в течение 20-40 мин. Затем смесь подают в гранулятор, поддерживая температуру смеси на входе в гранулятор 120 -130 °С, продукционных гранул на выходе из гранулятора - не менее 80 °С прямоточным потоком сушильного агента. При этом получают 456,58 кг NPK удобрение, содержащее,% :

$N_{\text{общ}}$	10,00
$P_2O_{5\text{общ}}$	9,00
$P_2O_{5\text{усв}}$	7,25
K_2O	9,00
Влаги	0,17

и имеющее рН = 6,65. прочность гранул 66,15 Н/ гр. Выход фракции 1-4 мм 89-91 %, в том числе фракции 2-4 мм 78-80%. Процентные и массовые соотношения азота к пяти окиси фосфора и оксида калия в целевом продукте соответственно равны 10:9:9; 1,1:1:1

Пример 2.

В смеситель поступает 155л раствора аммиачной селитры концентрации 71% после первой ступени выпарки с температурой 110 -130 °С. В смеситель подается 136,03 кг фосфоритной муки, 37,14 кг хлорида калия, 0,41 кг сульфата железе. Смесь перемешивают в течение 20-40 мин. Затем смесь подают в гранулятор, поддерживая температуру смеси на входе в гранулятор 120 -130 °С, продукционных гранул на выходе из гранулятора - не менее 80 °С прямоточным

потоком сушильного агента. При этом получают 308 кг NPK удобрение, содержащее, % :

N _{общ}	15,0
P ₂ O _{5общ}	7,50
P ₂ O _{5усв}	6,43
K ₂ O	7,50
Влаги	0,16

и имеющее рН = 6,55. прочность гранул 62,47 Н/ гр. Выход фракции 1-4 мм 92-98 %, в том числе фракции 2-4 мм 81-88%. Процентные и массовые соотношения азота к пяти окиси фосфора и оксида калия в целевом продукте соответственно равны 15:7,5:7,5; 2:1:1.

Пример 3.

В смеситель поступает 155л раствора аммиачной селитры концентрации 71% после первой ступени выпарки с температурой 110 -130 °С. В смеситель подается 121 кг фосфоритной муки, 32,85 кг хлорида калия, 0,32 кг сульфата железе, 4,41 кг сульфата аммония. Смесь перемешивают в течение 20-40 мин. Затем смесь подают в гранулятор, поддерживая температуру смеси на входе в гранулятор 120 -130 °С, производственных гранул на выходе из гранулятора - не менее 80 °С прямоточным потоком сушильного агента. При этом получают 292,98 кг NPK удобрение, содержащее, % :

N _{общ}	16,0
P ₂ O _{5общ}	7,0
P ₂ O _{5усв}	6,00
K ₂ O	7,00
Влаги	0,15

и имеющее рН = 6,50. прочность гранул 60,65 Н/ гр. Выход фракции 1-4 мм 93-98 %, в том числе фракции 2-4 мм 83-89 %. Процентные и массовые соотношения азота к пяти окиси фосфора и оксида калия в целевом продукте соответственно равны 16:7:7; 2,28:1:1

Пример 4.

В смеситель поступает 155л раствора аммиачной селитры концентрации 71% после первой ступени выпарки с температурой 110 -130 °С. В смеситель подается 90,65 кг фосфоритной муки, 24,76 кг хлорида калия, 0,27 кг сульфата железе, 3,85 кг сульфата аммония. Смесь перемешивают в течение 20-40 мин. Затем смесь подают в гранулятор, поддерживая температуру смеси на входе в гранулятор 120 -130 °С, производственных гранул на выходе из гранулятора - не менее 80 °С прямоточным потоком сушильного агента. При этом получают 253,93 кг NPK удобрение, содержащее, % :

N _{общ}	18,0
P ₂ O _{5общ}	6,00
P ₂ O _{5усв}	5,14
K ₂ O	6,00
Влаги	0,17

и имеющее рН = 6,47. прочность гранул 58,68 Н/ гр. Выход фракции 1-4 мм 93-98 %, в том числе фракции 2-4 мм 84-89 %. Процентные и массовые соотношения азота к пяти окиси фосфора и оксида калия в целевом продукте соответственно равны 18:6:6; 3:1:1

Для наглядности, данные по составу и свойствам удобрений, полученных в примерах 1-4, сведены в таблицу.

№ п/п	Содержание основных компонентов в целевом продукте, мас. %			Содержание питательных веществ, мас. %				Массовое соотношение питательных веществ N:P ₂ O ₅ : K ₂ O	рН, 10% р-ра	Вла-га,%	Проч-ность гранул, Н/гр	Гранулометри-ческий состав целевого продукта, масс. %	
	АС	ФМ	КСІ	N	P ₂ O ₅ <small>своб.</small>	P ₂ O ₅ <small>зав.</small>	K ₂ O					1-4 мм	2-4 мм
1	2	3	4	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	29,07	52,94	14,46	10	9,0	7,25	9,0	1,1:1:1	6,65	0,17	66,15	89-91	78-80
2	43,60	44,11	12,05	15	7,5	6,43	7,5	2:1:1	6,55	0,16	62,47	92-98	81-88
3	46,51	41,17	11,25	16	7,0	6,00	7,0	2,28:1:1	6,50	0,15	60,65	93-98	83-89
4	52,32	35,29	9,64	18	6,0	5,14	6,0	3:1:1	6,47	0,17	58,68	93-98	84-89

Представленные данные показывают, что предложенный способ обеспечивает техническую возможность получения целевого NPK – удобрения нейтрального свойства, с регулируемым соотношением питательных веществ, расширенного ассортимента.

Более того, использование в качестве компонентных добавок в виде фосфоритной муки и хлорида калия – достаточно дешевого минерального продукта и доступного на рынке калиевой соли – хлорида калия, а также замена освобожденного от избытка солей кальция, аммонизированного и упаренного продукта азотнокислотного разложения фосфатного сырья на раствор аммиачной селитры, прошедший только первую ступень выпарки, т.е. исключение из традиционной технологической схемы производства аммиачной селитры высших ступеней выпарки, позволяет реализовать способ по существенно упрощенной схеме. Все это, несомненно, положительно сказывается как на себестоимости целевого продукта, так и на всех основных ТЭП действующих производств.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения на основе аммиачной селитры, фосфатной добавки и хлорида калия NPK – удобрение с регулируемым соотношением питательных веществ, включающий смешение аммиачной селитры с фосфоритной мукой и хлоридом калия в количествах, обеспечивающих массовые соотношения питательных веществ - азота к пяти окиси фосфора и оксида калия в целевом продукте в регулируемом пределе, отличающийся тем, что аммиачную селитру берут в виде технологического раствора действующего производства аммиачной селитры, концентрации 64-71%, прошедшего первую ступень выпарки, гранулирование полученной смеси с получением целевого продукта с рН 6.47÷6.65.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в целях обеспечения полного соответствия массовых соотношений питательных веществ - азота к пяти окиси фосфора и оксиду калия в целевом продукте к ожидаемому показателю, в смесь раствора аммиачной селитры, фосмуки и хлорида калия добавляют расчетное количество модифицирующих минеральных добавок, и в получаемом удобрении соотношения азота к пяти окиси фосфора и оксида калия регулируют в пределах 1,1:1:1; 2:1:1; 2,28:1:1; 3:1:1.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202092599

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C05B 7/00 (2006.01)
C05C 1/02 (2006.01)
C05D 1/02 (2006.01)
C05G 1/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
C05B 7/00, C05C 1/00, C05C 1/02, C05D 1/02, C05G 1/00, C05G 1/06

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, ESPACENET, PATENTSCOPE

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2216526 C1 (ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КИРОВО-ЧЕПЕЦКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ ИМ. Б.П. КОНСТАНТИНОВА») 2003.11.20, весь документ	1, 2
A	RU 2188182 C2 (ОАО «МИНУДОБРЕНИЯ») 2002.08. 27, весь документ	1, 2
A	RU 2275347 C1 (ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «МИНЕРАЛЬНО-ХИМИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ «ЕВРОХИМ»») (ЗАО «МХК «ЕВРОХИМ»)) 2006.04. 27, весь документ	1, 2
A	EP 0104705 A1 (UNIE VAN KUNSTMESTFABRIEKEN B.V.) 1984.04.04, весь документ	1, 2
A	US4398936 A (UNIE VAN KUNSTMESTFABRIEKEN, B.V.) 1983.08. 16, весь документ	1, 2

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **12/04/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины


A.V. Чебан