

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039898**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.24

(21) Номер заявки
201792514

(22) Дата подачи заявки
2016.05.19

(51) Int. Cl. **C05G 5/00** (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)
C05G 1/00 (2006.01)

(54) **ГРАНУЛИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ С МИКРОНИЗИРОВАННОЙ СЕРОЙ**

(31) **62/163,727; 62/240,865**

(32) **2015.05.19; 2015.10.13**

(33) **US**

(43) **2018.06.29**

(86) **PCT/CA2016/050569**

(87) **WO 2016/183685 2016.11.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СУЛВАРИС ИНК. (СА)

(72) Изобретатель:
**Айер Сатиш, Педерсен Эрик, Кнолл
Ричард, Эджибойи Бабасола (СА)**

(74) Представитель:
Рыбина Н.А., Рыбин В.Н. (RU)

(56) **US-B2-8814976
US-A-3333939
US-A-5653782**

(57) Гранулированное удобрение может быть получено прессованием или уплотнением порошкообразного основного удобрения, смешанного с микронизированной серой.

B1

039898

039898

B1

Область техники

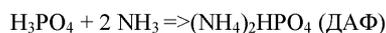
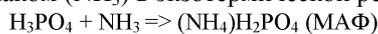
Данное изобретение относится к композициям удобрений и более конкретно к гранулированным удобрениям, содержащим микронизированную серу.

Уровень техники

Для активного роста растениям необходимы основные питательные вещества, такие как углерод, водород, кислород, азот, фосфор и калий, а также второстепенные питательные вещества и микроэлементы. Кальций, сера и магний являются второстепенными питательными веществами, и обычно они необходимы в меньших количествах, чем основные питательные вещества. Микроэлементы необходимы в очень небольших количествах, и они включают цинк, марганец, железо, медь, молибден, бор, хлор, кобальт и натрий.

Доступный в почве калий обычно дополняют поташом (также известным как солянокислый калий (СК) или хлорид калия). Доступный в почве фосфор зачастую дополняют твердым фосфатным удобрением, обычно моноаммонийфосфатом (МАФ), диаммонийфосфатом (ДАФ) или дигидрофосфатом кальция или монокальцийфосфатом ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), известным как тройной суперфосфат (ТСФ). Доступный азот может быть дополнен мочевиной. Указанные удобрения с основными питательными веществами общеизвестны как удобрения NPK.

Способы получения МАФ и ДАФ являются общепринятыми и обычно включают взаимодействие фосфорной кислоты (H_3PO_4) с аммиаком (NH_3) в экзотермической реакции.



Такие реакции могут протекать в предварительном нейтрализаторе или в крестовидном трубчатом реакторе (КТР). Предварительный нейтрализатор представляет собой реактор с мешалкой, в котором получают суспензию фосфата аммония. Крестовидный трубчатый реактор представляет собой реактор в форме трубы, в котором получают фосфат аммония посредством взаимодействия аммиака и фосфорной кислоты.

В каждом случае может быть получен МАФ или ДАФ (или их комбинация) в зависимости от соотношения реагентов - аммиака и фосфорной кислоты. Суспензию фосфата аммония, полученную в предварительном нейтрализаторе, подают в гранулятор. Фосфат аммония, полученный в КТР, разбрызгивают в грануляторе, поскольку фосфат аммония, полученный в КТР, находится в состоянии расплава.

Дигидрофосфат кальция или монокальцийфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), известный как тройной суперфосфат (ТСФ), может быть получен взаимодействием фосфорной кислоты с фосфоритной рудой.

В целом твердые частицы удобрения получают гранулированием, окатыванием или прессованием. Гранулятор представляет собой устройство для получения гранул готового удобрения. Широко применяемые грануляторы хорошо известны в данной области техники и включают грануляторы для распылительной сушки, барабанные грануляторы, лопастные смесители (лопастные мешалки с горизонтальным барабаном) или лотковые грануляторы. Предпочтительно смесь подают под давлением и распределяют на вращающемся слое материала в барабанном грануляторе. В гранулятор может быть подана вода и/или пар для регулирования температуры процесса грануляции. Затем гранулы сушат и просеивают, возвращая гранулы слишком большого и слишком маленького размера (так называемые не отвечающие техническим требованиям мелкие частицы) обратно в гранулятор. Слишком крупные частицы могут быть раздроблены или измельчены перед подачей обратно в гранулятор. Слишком мелкие и раздробленные крупные частицы, возвращаемые в цикл, выполняют важную функцию, обеспечивая затравочные частицы для инициации образования гранул в грануляторе.

Напротив, окатывание представляет собой процесс, посредством которого порошкообразный материал формируют в гранулы с помощью прессования. На первой стадии материал удобрения может быть обработан, например, в дробилке, молотковой мельнице или подобном устройстве с получением порошка, содержащего относительно однородные мелкие частицы обычно размером менее около 0,70 мм или достаточно мелкие для прохождения через стандартное сито с размером отверстий 25 меш по Американской шкале для измерения частиц. На данной стадии в качестве добавок могут быть добавлены и смешаны с указанным порошком второстепенные и микроэлементы в порошковой форме. Затем порошкообразный материал может быть перемешан и смочен небольшим количеством воды для подготовки к окатыванию. После доведения смеси до необходимого содержания влаги, смесь может быть подвержена окатыванию с помощью устройства для получения гранул, такого как мельница или пресс, в котором для получения гранул используют прессование. Подходящие прессы для гранулирования хорошо известны в данной области техники и могут включать экструзионные прессы для гранулирования шнекового типа.

Прессование аналогично окатыванию в том отношении, что для получения гранул используют силу прессования, но отличается от окатывания в том отношении, что для него используют значительно более высокую силу прессования для склеивания твердых частиц друг с другом. Для получения прессованного продукта хорошего качества необходимы сырьевые материалы в порошкообразной форме с подходящим размером частиц. Поскольку сырьевые материалы обычно доступны только в крупнозернистой форме, их необходимо пропускать через измельчитель для получения тонкозернистого порошка.

Однако любой процесс измельчения или прессования для обработки серы неотъемлемо связан с высоким риском воспламенения или взрыва. Элементарная сера является горючей и может потенциально приводить к воспламенению или взрыву в производственном процессе. Размольная среда всегда выделяет тепло, которое может приводить к воспламенению горючего сырьевого материала, вызывая взрыв.

Сущность изобретения

В одном аспекте данное изобретение включает способ получения готового удобрения, включающий стадии получения порошкообразного удобрения, подходящего для окатывания или прессования, добавления микронизированной серы в необходимом количестве с получением смеси, перемешивания смеси и получения связанных гранул посредством окатывания смеси. В одном варианте реализации смесь прессуют при высоком давлении, которое может составлять более чем около 5 кфунт/кв. дюйм (34,5 МПа). Полученные прессованные гранулы являются очень плотными (более чем около 1,5 г/см³) и имеют высокую прочность на раздавливание (более чем около 20 фунтов или 9 кг).

В другом аспекте данное изобретение включает способ получения гранулы удобрения, включающий стадии

- a) получения порошкообразного удобрения и добавления микронизированных частиц серы и/или микроэлементов к порошкообразному удобрению;
- b) доведения содержания влаги в порошкообразной смеси удобрения до значения от около 5% до около 25% воды (мас./мас.); и
- c) формования гранул из порошкообразного удобрения с применением способа окатывания с прессованием.

В одном варианте реализации материал удобрения содержит фосфатное удобрение из источника фосфора. Источник фосфора может содержать фосфорную кислоту, а фосфатное удобрение может содержать МАФ и/или ДАФ.

Частицы слишком мелкого и слишком крупного размера после стадии формования гранул могут быть возвращены в возвратный поток, при этом возвратный поток имеет коэффициент рециркуляции менее 300% в пересчете на сухое вещество и предпочтительно коэффициент рециркуляции менее чем около 200, 100, 50 или 30% в пересчете на сухое вещество.

В другом аспекте данное изобретение может включать гранулу, полученную прессованием, содержащую частицы фосфатного удобрения. Гранула может необязательно содержать микронизированные частицы серы и/или другого питательного вещества или микроэлемента.

В одном варианте реализации гранула имеет прочность на раздавливание более чем около 1,4 кг, стойкость к истиранию (СКИ) более чем около 95% и/или диспергируемость более чем около 70% при пропускании через сито 12 меш по Американской шкале для измерения частиц за 300 с погружения в воду.

В другом аспекте данное изобретение может включать гранулированное удобрение, содержащее водорастворимое удобрение NPK и микронизированные частицы серы, полученное прессованием или уплотнением, имеющее прочность на раздавливание более чем около 1,4 кг и диспергируемость более 70% при пропускании через сито 12 меш по Американской шкале для измерения частиц за 300 с погружения в воду, полученное без применения связующего вещества, смачивающего агента, диспергатора или разрыхлителя.

Подробное описание

В данном контексте использованные термины имеют следующие ниже значения. Все остальные термины и выражения, использованные в данном описании, имеют стандартные значения, понятные для специалистов в данной области техники. Стандартное значение можно найти со ссылкой на технические словари, такие как Hawley, Condensed Chemical Dictionary 14-е издание, R.J. Lewis, John Wiley & Sons, Нью-Йорк, штат Нью-Йорк, 2001.

Данное изобретение относится к гранулированным удобрениям, содержащим основное удобрение и микронизированную элементарную серу, полученным окатыванием или прессованием. Основное удобрение может содержать водорастворимое удобрение NPK, такое как мочевины, поташ, фосфат или их комбинации. В данном контексте "гранула" представляет собой когезивную или адгезивную массу более мелких частиц, полученную прессованием, а "прессованная гранула" представляет собой гранулу, полученную прессованием при давлении более чем около 5000 фунт/кв. дюйм (34,5 МПа).

В одном варианте реализации данное изобретение может относиться к прессованным гранулированным удобрениям, содержащим любое водорастворимое удобрение NPK и микронизированную серу. Материал удобрения измельчают перед добавлением серы с получением порошка, пригодного для прессования.

Способы согласно данному изобретению являются относительно гибкими в том отношении, что в гранулированное удобрение можно легко вводить добавки до осуществления окатывания или прессования.

Фосфатное удобрение, добавляемое в гранулы согласно данному изобретению, может быть получено любым известным способом и может содержать тройной суперфосфат (ТСФ), моноаммонийфосфат (МАФ) и/или диаммонийфосфат (ДАФ). В целом фосфатное удобрение может быть получено с примене-

нием фосфорной кислоты и источника катионов, таких как кальций из фторапатита или гидроксиапатита (фосфоритной руды), аммоний, натрий или калий, с получением соединения-удобрения. В одном варианте реализации МАФ или ДАФ получают посредством взаимодействия между фосфорной кислотой и аммиаком. Например, в допустимых случаях особенно подходят способы, описанные в патенте США № 7497891, полное содержание которого включено в данный документ посредством ссылки. Как правило, МАФ и/или ДАФ получают комбинированием реакции предварительной нейтрализации и реакции в крестовидном трубчатом реакторе. Получение фосфата аммония начинают в предварительном нейтрализаторе, и реакцию проводят до конца в крестовидном трубчатом реакторе. В предварительный нейтрализатор может быть загружена фосфорная кислота и аммиак. Затем реакция протекает в крестовидном трубчатом реакторе (КТР), в который также загружают фосфорную кислоту и аммиак. В одном варианте реализации в удобрение могут быть введены микроэлементы посредством первоначального растворения микроэлементов в кислоте до подачи в предварительный нейтрализатор или КТР. В КТР и предварительном нейтрализаторе могут быть получены продукты с разным соотношением, или они могут быть полностью получены в одном реакторе, но не в другом.

Предварительный нейтрализатор представляет собой реактор с мешалкой, в котором получают суспензию фосфата аммония. В предварительном нейтрализаторе может быть получен МАФ или ДАФ (или их комбинация) в зависимости от соотношения аммиака и фосфорной кислоты. Время контакта в предварительном нейтрализаторе может составлять от 5 до 55 мин, более конкретно от 15 до 45 мин и еще более конкретно от 25 до 35 мин.

КТР представляет собой реактор в форме трубы, в котором получают фосфат аммония посредством взаимодействия аммиака и фосфорной кислоты. Как и в предварительном нейтрализаторе, в КТР может быть получен МАФ или ДАФ (или их комбинация). Тепло, сбрасываемое на выходе из КТР, может составлять около 600000 БТЕ/ч/дюйм (27,25 кВт/см), поскольку реакция между аммиаком и фосфорной кислотой является экзотермической. Высокая температура в КТР способствует протеканию прямой реакции с высокой скоростью.

МАФ или ДАФ, получаемые в предварительном нейтрализаторе, содержат жидкую суспензию, тогда как МАФ или ДАФ, получаемые в КТР, представляют собой расплав. В любом или в обоих случаях МАФ или ДАФ могут быть высушены, охлаждены и переведены в твердое состояние в охлаждающей башне или распылительной сушилке, в которой получают частицы МАФ или ДАФ. Средний размер частиц и морфология в значительной степени зависят от условий сушки, охлаждения и затвердевания. Затем полученный материал удобрения обычно гранулируют в грануляторе. Однако в различных вариантах реализации данного изобретения полученный материал не гранулируют, а окатывают. Гранулирование представляет собой процесс, посредством которого частица образуется посредством кумулятивного присоединения мелких частиц друг к другу или к затравочной частице за счет адгезии с образованием гранулы. Образующиеся гранулы обычно являются аморфными и могут иметь широкий диапазон размеров и морфологии.

Напротив, окатывание представляет собой процесс, посредством которого порошкообразный материал формируют в гранулы с помощью прессования или уплотнения. В различных вариантах реализации данного изобретения в качестве первой стадии материал удобрения может быть обработан, например, в дробилке, молотковой мельнице или подобном устройстве с получением порошка, содержащего относительно однородные мелкие частицы, предпочтительно со средним диаметром менее чем около 1 мм (проходящие через сито 18 меш), более предпочтительно менее чем около 0,84 мм (достаточно мелкие для прохождения через сито 20 меш) и еще более предпочтительно менее чем около 0,70 мм (достаточно мелкие для прохождения через сито 25 меш по Американской шкале для измерения частиц) или менее.

До или во время перемешивания порошка в смесь может быть добавлена микронизированная элементарная сера. В одном варианте реализации могут быть добавлены микронизированные частицы серы, такие как описаны в патенте США того же заявителя № 8679446. Микронизированные частицы серы предпочтительно имеют средний диаметр частиц менее 100 мкм или более предпочтительно 30 мкм. Наиболее предпочтительно микронизированные частицы серы имеют средний диаметр 10 мкм или менее. Микронизированный серный продукт предпочтительно содержит достаточное количество влаги для минимизации образования пыли и для минимизации горючести, например, от около 2 до 10% по массе. Например, содержание влаги от около 5% до около 7% (по массе) обеспечивает безопасность для транспортировки и дальнейшее обработки, поскольку такой продукт не является пылящим или легко воспламеняемым. Нежелательно добавлять элементарную серу на стадии дробления (получения порошка), поскольку пыль серы является раздражителем, представляет собой угрозу взрыва на погрузочно-разгрузочных устройствах и легко сегрегируется. В одном варианте реализации сера может быть добавлена до концентрации от около 5 до 95% или более, предпочтительно от около 10% до около 30% в пересчете на сухое вещество.

На этой стадии в порошок могут быть добавлены и перемешаны с ним другие необходимые ингредиенты в качестве добавок. Добавки предпочтительно также представлены в форме порошка или в форме, которая быстро разрушается или солюбилизируется при смачивании. Добавки могут включать другие главные, второстепенные или микроэлементы (такие как, например, сульфат цинка, оксид цинка, сульфат

марганца, оксид марганца, сульфат меди, молибдат натрия и любые другие составы микроэлементов); соединения-удобрения (такие как, например, хлорид калия, сульфат кальция, сульфат магния и т.д.); связующие вещества (такие как, например, крахмал, лигносульфонаты, меласса и т.д.); углерод (такой как, например, активированный углерод, углеродная матрица и т.д.); диспергаторы, такие как, например, поверхностно-активные вещества и т.д.) или другие материалы (такие как, например, гуминовая кислота, фульвовая кислота и т.д.), которые могут быть добавлены на указанной стадии в необходимой концентрации. Такие добавки могут быть добавлены в количествах, необходимых для достижения любой требуемой концентрации добавки. Например, при необходимости содержания цинка в качестве микроэлемента 1% (по массе) можно добавить 27,8 кг моногидрата сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) на одну метрическую тонну или 14,7 кг оксида цинка (ZnO) на одну метрическую тонну. Добавки могут быть в форме порошка, который быстро разрушается или солюбилизируется при смачивании.

В одном варианте реализации порошкообразный материал может быть затем перемешан и смочен небольшим количеством воды для подготовки к окатыванию. Предпочтительно такой материал содержит от около 5% до около 25% по массе воды и более предпочтительно от около 7% до около 20% по массе воды. Такое содержание воды способствует когезионным свойствам получаемой гранулы.

После поведения смеси до необходимого содержания влаги, смесь может быть подвержена окатыванию с помощью устройства для получения гранул, такого как мельница или пресс, в котором для получения гранул используют прессование. Подходящие прессы для гранулирования хорошо известны в данной области техники и могут включать экструзионные прессы для гранулирования шнекового типа. При содержании влаги более чем около 7% (мас./мас.) порошкообразный материал обладает достаточной когезией для образования гранул с достаточной целостностью для дальнейшей транспортировки и применения без применения связующего вещества. При необходимости, но не обязательно может быть добавлено связующее вещество.

Затем гранулы, полученные с помощью устройства для получения гранул, просеивают для удаления фрагментов гранул или другого материала слишком мелкого и слишком крупного размера и направляют забракованный материал в возвратный поток. Возвратный поток может быть возвращен в смеситель или может быть использован в другом процессе. В одном варианте реализации авторами данного изобретения обнаружено, что такой процесс получения гранул приводит к неожиданно низкому содержанию рецикла по сравнению с процессом гранулирования, но при этом обеспечивает получение гранул промышленного качества. В одном варианте реализации коэффициент рециркуляции может составлять менее чем около 300%, или менее чем около 200% или менее чем около 100%. Коэффициент рециркуляции 1:1 или 100% означает, что на каждый килограмм полученных гранул, соответствующих спецификации, в цикл возвращают один килограмм материала. В особенно предпочтительных вариантах реализации коэффициент рециркуляции может составлять менее 200, 100, 50, 40 или 30%, и может составлять лишь от около 10% до около 15%. Это может выгодно отличаться от известных способов гранулирования для получения МАФ или ДАФ, в которых коэффициент рециркуляции составляет порядка 5:1 или 500%. Такие высокие коэффициенты рециркуляции приводят к необходимости использования специальных технологических возвратных потоков и существенно увеличивают капитальные затраты промышленной установки.

Гранулы, соответствующие спецификации, могут быть высушены и снова просеяны, а готовый продукт, соответствующий спецификации, охлаждают и наносят на него покрытие, как известно в данной области техники.

Гранулы могут иметь состав, по существу полностью состоящий из фосфата (такого как МАФ или ДАФ (или оба вещества)), или могут содержать другие главные, второстепенные или микроэлементы.

Гранулы согласно данному изобретению, получаемые в прессе для гранулирования, могут иметь средний диаметр частиц от около 0,4 мм до около 15 мм. Более предпочтительно средний размер доменов частиц составляет от около 0,6 мм до около 10 мм. Еще более предпочтительно средний размер доменов частиц составляет от около 0,8 мм до около 5 мм. Гранулы, полученные способом согласно данному изобретению, имеют индекс однородности от 30 до 95, где индекс однородности рассчитывают как процент отношения количества частиц, имеющих размер, характерный для 10% частиц, к количеству частиц, имеющих размер, характерный для 95% частиц. Более предпочтительно индекс однородности составляет от 60 до 90.

Гранулы согласно данному изобретению могут иметь любую форму, определяемую процессом окатывания. Примеры включают сферы, цилиндры, эллипсы, стержни, конусы, диски, иглы и неправильную форму. В одном варианте реализации гранулы являются приблизительно цилиндрическими, а в другом варианте реализации они имеют неправильную форму.

Гранулы согласно данному изобретению имеют прочность на раздавливание, которая может составлять от около 1,4 кг на гранулу до около 8 кг (от около 3 фунтов до около 18 фунтов) на гранулу или более, что может быть достигнуто без добавления связующего вещества, хотя связующее вещество может быть необязательно добавлено.

Гранулы согласно данному изобретению могут иметь стойкость к истиранию 95% или более и более предпочтительно 99% или более. Само испытание включает перемешивание частиц, обычно посредством опрокидывания в барабане, вибрации или струями газа для имитации псевдооживленного слоя.

Спустя определенное время материал просеивают и взвешивают просеянный материал для измерения той части материала, которая была измельчена до размера ниже определенного значения (упоминаемой как "мелкие частицы"). Значение СКИ 95% означает, что спустя определенное время гранулы сохраняют 95% своей массы. Характеристики испытания определяют различные стандарты, применимые для рассматриваемой цели, такие как ASTM, хорошо известные специалистам в данной области техники.

Гранулы согласно данному изобретению являются диспергируемыми с образованием дисперсии 25% или более, и более предпочтительно 70%, и более предпочтительно 90% дисперсии или более, при пропускании через сито 12 меш по Американской шкале для измерения частиц после 300 с погружения в воду. Такая диспергируемость может быть достигнута без добавления смачивающего агента, разрыхлителя или диспергатора, хотя такие агенты могут быть необязательно добавлены.

В альтернативном варианте реализации основное удобрение, такое как МАФ и/или ДАФ, получаемое в реакторе, не гранулируют, а подвергают отдельному измельчению с применением, например, молотковой мельницы, корзиночной мельницы или валковой дробилки. Затем полученный тонкозернистый порошок смешивают с микронизированной серой.

Затем влажный микронизированный порошок серы может быть смешан с порошкообразным МАФ и/или ДАФ с применением любого стандартного смесителя типа бочоночного смесителя, ленточного смесителя или шнекового смесителя. В это время могут быть добавлены любые дополнительные питательные вещества или микроэлементы. В одном варианте реализации связующее вещество не требуется. Затем перемешанный порошок прессуют, используя стандартное уплотнительное оборудование, такое как двухвальцовый уплотнитель, с получением гранулированного продукта. Предпочтительно для уплотнения используют давление более чем около 5000 фунт/кв. дюйм (34,5 МПа), 10 кфунт/кв. дюйм (килофунтов на квадратный дюйм) (69 МПа), 20 или 30 кфунт/кв. дюйм (138 или 207 МПа).

В одном варианте реализации для уплотнения особенно подходит МАФ, ДАФ или поташ, имеющий средний размер частиц от около 100 до 300 мкм. В одном варианте реализации предпочтителен средний размер частиц 180 мкм.

В одном варианте реализации материал удобрения смешивают с элементарной микронизированной серой в соотношении от около 1% до около 30% порошкообразной серы по массе конечного продукта и предпочтительно в соотношении от около 15% до около 25%.

Полученные прессованные гранулы предпочтительно имеют плотность более чем около 1,5 г/см³, предпочтительно более чем около 1,60 г/см³ и более предпочтительно более чем около 1,80 г/см³. В некоторых вариантах реализации может быть достигнута плотность около 2,00 г/см³.

Прессованные экспериментальные гранулы могут иметь прочность на раздавливание более чем около 20 фунтов (9,1 кг), предпочтительно более чем около 30 фунтов (13,6 кг) и более предпочтительно более чем около 50 фунтов (22,7 кг). В некоторых вариантах реализации может быть достигнута прочность на раздавливание более 100 фунтов (45,4 кг) или даже 200 фунтов (90,7 кг). Гранулированный продукт может иметь более низкую прочность на раздавливание по сравнению с экспериментальными гранулами, которые могут быть использованы для определения возможности прессования различных составов.

Готовый продукт растворим в воде и быстро разрыхляется в почве при увлажнении. Таким образом, микронизированная сера быстро диспергируется в почве и может быть окислена *in situ*. В одном варианте реализации, поскольку основная часть гранулы является растворимой в воде, для достижения достаточного диспергирования не требуется смачивающий агент или диспергатор, однако смачивающий агент, диспергирующий агент и/или разрыхлитель может быть необязательно добавлен.

Примеры

Следующие примеры представлены лишь для иллюстрации конкретных вариантов реализации данного изобретения, а не для ограничения заявленного изобретения.

Получали две партии по 20 кг смеси (в пересчете на сухое вещество), содержащие следующие ингредиенты:

- i) 17 кг МАФ, измельченного в молотковой мельнице до получения достаточно тонкозернистого порошкообразного материала для прохождения через сито 25 меш по Американской шкале для измерения частиц;
- ii) приблизительно 3,21 кг микронизированной серы со средним диаметром менее 10 мкм при содержании влаги 7% (3,0 кг серы в пересчете на сухое вещество); и
- iii) воду в таком количестве, чтобы содержание влаги в смеси составляло до около 9-10% (в пересчете на сухое вещество).

Затем смешивали и перемешивали порошкообразный МАФ, микронизированную серу и воду с получением смеси. Полученную смесь подвергали окатыванию, используя пресс для гранулирования производства компании Amandus Kahl (Германия) модели № 14-175 и мундштук с отверстиями размером 3 мм, при степени сжатия 4:1 или 3:1.

Измеряли следующие параметры:

содержание влаги в микронизированной сере (до смешивания с МАФ);
конечное содержание влаги;

массу образовавшихся мелких частиц (оценка рецикла, поскольку продукт слишком большого раз-

мера не был получен).

Стандартные испытания контроля качества проводили после высушивания в течение 12 ч при 70°C, включая % дисперсии при пропускании через сито 12 меш по Американской шкале для измерения частиц после 300 с погружения в воду, стойкость к истиранию (СКИ) и прочность на раздавливание.

Результаты

Партия	Мундштук	Содержание влаги в сере (%)	Содержание влаги в смеси (%)	Прочность на раздавливание (фунт/гранула)	СКИ (%)	Дисперсия через 300 секунд (%)	Содержание мелких частиц (кг)
A	4	5,1	9,4	17,66 (8,0 кг)	99,2	78	5,2
B	3C	6,1	10	10,72 (4,9 кг)	99,4	90	5,9

Было установлено, что высушенные гранулы МАФ+S имеют коммерчески приемлемое качество с высокой степенью дисперсии, высокой прочностью на раздавливание и хорошей стойкостью к истиранию. Измеренный коэффициент рецикла (мелких частиц) составлял от 5,2 до 5,9 кг на 20 кг порошкообразного материала (от 26 до 29,5% в пересчете на сухое вещество). Содержание питательных веществ в гранулах составляло около 9% азота, 44% P₂O₅ и 15% серы.

В следующих примерах порошкообразный МАФ, имеющий средний размер частиц около 180 мкм, смешивали с микронизированным порошком серы, имеющим средний размер частиц менее 10 мкм и насыпную плотность 0,507 г/см³. Затем перемешанный порошок прессовали с получением образцов экспериментальных гранул массой 10 г, используя двухвальцовое уплотнение при давлении 10, 20 и 30 кфунт/кв. дюйм (69, 138 и 207 МПа).

При соотношении 85/15 (МАФ/S по массе) полученные экспериментальные гранулы имели плотность более 1,69 г/см³ и прочность на раздавливание по меньшей мере 108 фунтов (49,0 кг) и более 220 фунтов (99,8 кг) для образцов, прессованных при более высоком давлении.

	Давление (кфунт/кв. дюйм)	Образец (г)	Площадь гранулы (кв. дюйм)	Толщина (дюйм)	Плотность (г/см ³)	Прочность на раздавливание (фунт)		
						Свежий	Через 1,5 ч при 200°F (93°C)	Через 24 ч при 70°F (21°C)
Смесь 85% МАФ с 15% серы								
1A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,360 (0,91 см)	1,69	118 (53,5 кг)		
1A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,364 (0,92 см)	1,68	108 (49,0 кг)		
1B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,337 (0,86 см)	1,81	>220 (99,8 кг)	получен образец 5x10 меш	
1B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,330 (0,84 см)	1,85	>220 (99,8 кг)		
1C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,330 (0,84 см)	1,85	>220 (99,8 кг)		
1C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,328 (0,83 см)	1,86	>220 (99,8 кг)		

При соотношении 75/25 (МАФ/S по массе) полученные экспериментальные гранулы имели плотность более 1,72 г/см³ и прочность на раздавливание по меньшей мере 62 фунтов (28,1 кг) и более 115 фунтов (52,2 кг) для образцов, прессованных при более высоком давлении.

	Давление (кфунт/кв. дюйм)	Образец (г)	Площадь гранулы (кв. дюйм)	Толщина (дюйм)	Плотность (г/см ³)	Прочность на раздавливание (фунт)		
						Свежий	Через 1,5 ч при 200°F (93°C)	Через 24 ч при 70°F (21°C)
Смесь 75% МАФ с 25% серы								
2A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,355 (0,90 см)	1,72	62 (28,1 кг)		
2A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,352 (0,89 см)	1,73	64 (29,0 кг)		
2B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,333 (0,85 см)	1,83	115 (52,2 кг)		
2B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,331 (0,84 см)	1,84	125 (56,7 кг)		
2C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,328 (0,83 см)	1,86	128 (58,1 кг)		
2C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,330 (0,84 см)	1,85	136 (61,7 кг)		

Гранулы поташа, имеющие насыпную плотность 1,054 г/см³, также смешивали с микронизированной серой, описанной выше, в соотношении 85/15. Полученные экспериментальные гранулы имели

плотность более 1,90 г/см³ и прочность на раздавливание по меньшей мере 23 фунта (10,4 кг) и более 37 фунтов (16,8 кг) для образцов, прессованных при более высоком давлении.

	Давление (кфунт/ кв. дюйм)	Образец (г)	Площадь гранулы (кв. дюйм)	Толщина (дюйм)	Плотность (г/см ³)	Прочность на раздавливание (фунт)		
						Свежий	Через 1,5 ч при 200 °F (93 °C)	Через 24 ч при 70 °F (21 °C)
Смесь 85% поташа в состоянии поставки с 15% серы								
3A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,319 (0,81 см)	1,91	23 (10,4 кг)		
3A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,321 (0,82 см)	1,90	35 (15,9 кг)		
3B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,308 (0,78 см)	1,98	55 (25,0 кг)		
3B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,310 (0,79 см)	1,97	42 (19,1 кг)		
3C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,306 (0,78 см)	1,99	44 (20,0 кг)		
3C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,306 (0,78 см)	1,99	37 (16,8 кг)		

При измельчении и просеивании поташа через сито 70 меш перед его осуществлением смешивания и прессования, прочность на раздавливание готовых гранул существенно увеличивалась.

	Давление (кфунт/ кв. дюйм)	Образец (г)	Площадь гранулы (кв. дюйм)	Толщина (дюйм)	Плотность (г/см ³)	Прочность на раздавливание (фунт)		
						Свежий	Через 1,5 ч при 200 °F (93 °C)	Через 24 ч при 70 °F (21 °C)
Смесь 85% поташа, измельченного до менее 70 меш, с 15% серы								
5A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,322 (0,82 см)	1,89	70 (31,8 кг)		
5A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,322 (0,82 см)	1,89	78 (35,4 кг)		
5B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,306 (0,78 см)	1,99	130 (59,0 кг)	получен образец 5x10 меш	
5B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,307 (0,78 см)	1,99	138 (62,6 кг)		
5C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,303 (0,77 см)	2,01	128 (58,1 кг)		
Смесь 75% поташа, измельченного до менее 70 меш, с 25% серы								
6A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,321 (0,82 см)	1,90	56 (25,4 кг)		
6A	10 (69 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,321 (0,82 см)	1,90	56 (25,4 кг)		
6B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,305 (0,77 см)	2,00	93 (42,2 кг)		
6B	20 (138 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,306 (0,78 см)	1,99	83 (37,7 кг)		
6C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,304 (0,77 см)	2,01	70 (31,8 кг)		
6C	30 (207 МПа)	10	1 (6,45 см ²)	0,303 (0,77 см)	2,01	86 (39,0 кг)		

Определения и толкование

Описание данного изобретения представлено для демонстрации и описания, и оно не предназначено для исчерпывающего или ограничивающего описания данного изобретения в описанной форме. Специалистам в данной области техники понятны многочисленные модификации и варианты, без отклонения от объема и общей идеи данного изобретения. Варианты реализации выбраны и описаны для наилучшего пояснения принципов данного изобретения и практического применения, а также для обеспечения возможности понимания специалистами в данной области техники данного изобретения для различных вариантов его реализации с различными модификациями, подходящими для конкретного предполагаемого применения.

Соответствующие структуры, материалы, действия и эквиваленты всех средств или стадий, а также функций элементов в формуле изобретения, прилагаемой к данному описанию, включают любые структуры, материалы или действия для осуществления указанной функции в комбинации с другими заявленными элементами, заявленными в явном виде.

В данном описании упоминание "одного из вариантов реализации", "варианта реализации" и т.д. означает, что описанный вариант реализации может включать конкретный аспект, признак, структуру

или характеристику, но не каждый вариант реализации обязательно включает такой аспект, признак, структуру или характеристику. Кроме того, такие выражения могут относиться, но не обязательно относятся к тому же варианту реализации, упомянутому в других частях описания. Кроме того, при описании конкретного аспекта, признака, структуры или характеристики в отношении одного варианта реализации, специалисты в данной области техники могут использовать или связать такой аспект, признак, структуру или характеристику с другими вариантами реализации независимо от того, описаны они в явном виде или нет. Другими словами, любой элемент или признак может быть объединен с любым другим элементом или признаком в различных вариантах реализации, за исключением случаев очевидной или естественной несовместимости таких двух элементов или случаев их специального исключения.

Дополнительно следует отметить, что формула изобретения может быть составлена для исключения любого необязательного элемента. Следовательно, такое утверждение служит в качестве предварительного основания для применения исключительной терминологии, такой как "только", "единственный" и т.п., в отношении перечисления заявленных элементов или для применения "отрицательного" ограничения. Термины "предпочтительно", "предпочтительный", "предпочитать", "необязательно", "может" и подобные термины использованы для обозначения элемента, условия или стадии, упомянутой как необязательный (не являющийся необходимым) признак изобретения.

Форма единственного числа включает форму множественного числа, если из контекста явно не следует иное. Термин "и/или" означает любой из указанных элементов, любую комбинацию элементов или все элементы, к которым относится данный термин.

Специалистам в данной области техники следует понимать, что все числовые значения, включая значения, выражающие количество реагентов или ингредиентов, свойства, такие как молекулярная масса, условия реакции и т.д., являются приближениями и их следует толковать как необязательно модифицированные во всех случаях термином "около". Такие значения могут варьироваться в зависимости от требуемых свойств, которые должны быть получены специалистами в данной области техники с применением идеи и описания, представленных в данном документе. Также следует понимать, что такие значения неотъемлемо содержат вариабельность, обязательно возникающую в результате стандартных отклонений, связанных с соответствующими экспериментальными измерениями.

Термин "около" может относиться к отклонению ± 5 , ± 10 , ± 20 или $\pm 25\%$ от указанного значения. Например, "около 50" процентов в некоторых вариантах реализации может означать варианты от 45 до 55%. Для целочисленных диапазонов термин "около" может включать значения на одну или две единицы больше и/или меньше, чем указанное целое число в каждом конце диапазона. Если специально не указано иное, в данном контексте термин "около" включает значения и диапазоны, приближенные к указанным диапазонам, которые эквивалентны с точки зрения функциональности композиции или варианта реализации.

Специалистам в данной области техники для любых и всех целей, особенно в отношении обеспечения письменного описания, понятно, что все диапазоны, описанные в данном документе, охватывают также любые и все возможные поддиапазоны и комбинации поддиапазонов, а также все отдельные значения, образующие указанные диапазон, в частности целочисленные значения. Представленный диапазон (например, массовых процентов или углеродных групп) включает каждое отдельное значение, целое число, десятичное значение или единичный элемент в пределах диапазона. Любой перечисленный диапазон может быть легко распознан как диапазон, обеспечивающий достаточное описание, с возможностью разделения того же диапазона на по меньшей мере равные половины, трети, четверти, пяты, десятые части или другие дробные части. В качестве неограничивающего примера каждый диапазон, описанный в данном документе, можно легко разделить на нижнюю треть, среднюю треть и верхнюю треть.

Специалистам в данной области техники понятно также, что такие выражения, как "до", "по меньшей мере", "более чем", "менее чем", "более" или "больше" и т.п., включают указанное количество, и что такие термины относятся к диапазонам, которые могут быть затем разделены на поддиапазоны, как описано выше. Таким же образом, все соотношения, указанные в данном документе, включают также все промежуточные соотношения, входящие в более широкое соотношение. Соответственно конкретные значения, перечисленные для радикалов, заместителей и диапазонов, представлены лишь для иллюстрации; они не исключают другие определенные значения или другие значения в пределах определенных интервалов для указанных радикалов и заместителей.

Специалистам в данной области техники понятно также, что если элементы сгруппированы стандартным образом, например, в группы Маркуша, то данное изобретение включает не только всю группу, описанную в целом, но и каждый элемент группы в отдельности, а также все возможные подгруппы главной группы. Кроме того, данное изобретение охватывает для всех целей не только главную группу, но и главную группу в отсутствие одного или более элементов группы. Таким образом, данное изобретение предусматривает исключение в явном виде любого одного или более элементов описанной группы. Соответственно в отношении любой из описанных категорий или вариантов реализации могут быть использованы условия, вследствие которых любой один или более описанных элементов, частиц или вариантов реализации может быть исключен из таких категорий или вариантов реализации, например, при использовании в явном отрицательном ограничении.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения гранулированного удобрения, включающий стадии измельчения растворимого в воде удобрения NPK для получения порошка удобрения, который имеет средний размер частиц от 100 до 300 мкм, добавления микронизированной серы в количестве от 1 до 30% в пересчете на сухое вещество к порошку с получением смеси порошка удобрения и микронизированной серы, перемешивания смеси и прессования смеси в цельные гранулы с использованием давления более чем 69 МПа для образования гранул с пределом прочности на раздавливание более 22,7 кг на гранулу.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии прессования используют давление более чем 138 МПа.

3. Гранулированное удобрение, полученное способом как заявлено в п.1, которое содержит смесь водорастворимого порошка удобрения NPK, имеющего средний размер частиц от 100 до 300 мкм, и микронизированной элементарной серы в количестве от 1 до 30% в пересчете на сухое вещество, при том что гранула имеет плотность более чем $1,50 \text{ г/см}^3$ и прочность на раздавливание более чем 22,7 кг.

4. Гранулированное удобрение по п.3, отличающееся тем, что содержит от 10 до 30% микронизированной серы в пересчете на сухое вещество.

5. Гранулированное удобрение по п.3 или 4, отличающееся тем, что плотность составляет более чем $1,60 \text{ г/см}^3$.

6. Гранулированное удобрение по п.5, отличающееся тем, что плотность составляет более чем $1,80 \text{ г/см}^3$.

7. Гранулированное удобрение по п.6, отличающееся тем, что плотность составляет более чем $2,00 \text{ г/см}^3$.

8. Гранулированное удобрение по п.3, отличающееся тем, что его прочность на раздавливание составляет более чем 45,4 кг на гранулу.

9. Гранулированное удобрение по п.8, отличающееся тем, что его прочность на раздавливание составляет более чем 90,7 кг на гранулу.

10. Способ получения гранулированного удобрения, включающий следующие стадии:

(а) получение порошка удобрения, содержащего удобрение NPK и имеющего размер частицы менее 1 мм, добавление микронизированных частиц серы в количестве от 10 до 30% в пересчете на сухое вещество к порошку удобрения для получения смеси порошка удобрения и микронизированных частиц серы;

(б) доведение содержания влаги в смеси до диапазона от 5 до 25% воды (мас./мас.);

(с) формование гранул из смеси с применением способа формования прессованием; и

(д) просеивание гранул, имеющих средний размер частиц в диапазоне от менее чем около 0,4 мм и более чем около 15 мм, после стадии формования гранул на гранулы желаемого размера, менее желаемого размера и гранулы, превышающие желаемый размер, и возврат гранул, размер которых отличается от желаемого размера в поток рецикла, причем поток рецикла имеет коэффициент рециркуляции менее 300% в пересчете на сухое вещество.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что удобрение NPK содержит МАФ и/или ДАФ.

12. Способ по п.10, дополнительно включающий стадию добавления микроэлементов в порошок удобрения до стадии формования гранулы.

13. Способ по п.10, отличающийся тем, что поток рецикла имеет коэффициент рециркуляции менее 200% в пересчете на сухое вещество.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что коэффициент рециркуляции составляет менее чем 100%.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что коэффициент рециркуляции составляет менее чем 50%.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что коэффициент рециркуляции составляет менее чем 40%.

17. Способ по п.16, отличающийся тем, что коэффициент рециркуляции составляет менее чем 30%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
