

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040828**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.01

(21) Номер заявки
202100022

(22) Дата подачи заявки
2020.12.08

(51) Int. Cl. **C05B 19/02** (2006.01)
C05B 1/02 (2006.01)
C05B 11/08 (2006.01)
C05G 3/00 (2020.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО СУПЕРФОСФАТА С ДОБАВКАМИ
МИКРОЭЛЕМЕНТА**

(43) **2021.06.30**

(96) **2020/021 (AZ) 2020.12.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ГУМБАТОВ МАГОМЕД ОРУДЖ
ОГЛЫ (AZ)**

(56) **AZ-I-20070043
SU-A1-983121
GB-A-788790**

ГУМБАТОВ М.О. Получения
суперфосфата, обогащенного марганец-ванадием,
Евразийский научный журнал, 2016, № 4 с. 163-164

(72) Изобретатель:
**Гумбатов Магомед Орудж оглы,
Гурбанова Зумруд Рамазан гызы,
Ширинова Дурдана Бакир гызы (AZ)**

(57) Использование: способ получения гранулированного суперфосфата с добавками микроэлемента и при производстве других видов фосфорных удобрений. Сущность изобретения: получение гранулированного суперфосфата осуществляется введением в процессе разложения апатитового концентрата молибденсодержащей пульпы - смеси отработанного молибденсодержащего раствора и костяной муки при соотношении Ж:Т=1:(0,44-0,60) соответственно, процесс гранулирования ведут с добавлением ретур 2-4% от его массы отработанной ванадиевой контактной массы.

B1**040828****040828****B1**

Изобретение относится к производству минеральных удобрений и может быть использовано для получения гранулированного суперфосфата с добавками микроэлемента - молибдена.

Известен способ получения суперфосфата с добавками молибдена (а.с. СССР 793962 Б. № 1, 07.01.81).

Недостатком данного способа является длительность камерного вызревания (2 ч), низкое содержание P_2O_5 усвояемого (19,54%).

Известен другой способ получения гранулированного суперфосфата, содержащего микроэлементы (а.с. SU 1114671, Б. № 35, 23.09.84).

Недостатком данного процесса является трудоемкость и сложность процесса, гигроскопичность и слеживаемость продукта, низкое содержание P_2O_5 усвояемого и уменьшение его при длительном хранении, а также высокое содержание фтора в продукте (1,1-1,4%) (установлено дополнительными экспериментами).

Известен другой способ получения суперфосфата, содержащего микроэлемент-молибден (а.с. SU 1150246, Б. № 14, 15.04.85).

Недостатком данного способа является гигроскопичность, слеживаемость, высокое содержание фтора (1,1-1,4%), низкий выход товарной фракции (размером 1-4 мм 89-91%), уменьшение P_2O_5 усвояемого при длительном хранении.

Известен другой способ получения суперфосфата с добавками молибдена (а.с. SU 13523766, Б. № 43, 23. Н. 87).

Недостатком данного способа является высокое содержание фтора в продукте (1,2-1,4%).

Известен другой способ получения гранулированного суперфосфата, содержащего молибден (а.с. 1456396, Б. № 5, 07.02.89).

Недостатком данного способа является многоретурность процесса (23%), гигроскопичность и слеживаемость, высокое содержание фтора в продукте, низкий выход товарной фракции размером 1-4 мм (63-73%).

Известен другой способ получения комплексного микроудобрения, имеющий в своем составе микроэлемент молибден, (а.с. SU 1792933, Б. №5, 07.02.93).

Недостатком данного способа является сложность процесса, гигроскопичность и слеживаемость, ретроградация как усвояемой формы P_2O_5 , так и водорастворимой формы микроэлементов при их длительном хранении.

Известен другой способ получения удобрений, содержащих молибден (а.с. SU 1527225, Б. № 45, 02.12.89).

Недостатком данного способа является расход дефицитной фосфорной кислоты, сложность процесса, изготовление дополнительного оборудования для процесса нейтрализации, слеживаемость продукта (10-12%) в результате введения в продукт дополнительного аммиака, низкой механической прочности гранул (12-14 кгс/см²).

Кроме того, введение аммиака в продукт его делает гигроскопичным, а также выделение в газовую фазу фтора тормозится, в результате чего увеличивается содержание фтора в готовом продукте (1,4-1,6%).

Известен другой способ получения суперфосфата, содержащего микроэлементы: бор и молибден (AZ 12009 0062, 30.07.2007).

Недостатком данного способа является низкое содержание основного вещества - усвояемого P_2O_5 (20,0%), большое содержание фтора (0,7%) и низкий выход гранул размером 1-4 мм (87%).

Известен другой способ получения двойного суперфосфата, содержащего бор и молибден (AZ патент 12007 0054, 30.05.2005).

Недостатком данного способа является низкий содержание выход товарной фракции 1-4 мм (70-78%). Малая механическая прочность гранул (26 кгс/см²), большая ретурность процесса (20-24%).

Наиболее близкими по технической сущности и достигаемому результату является способ получения суперфосфата, содержащий молибден (AZ патент I 2007 0043, (21.06.2004) 28.02.2007).

По данному способу разложение апатитового концентрата проводится в присутствии кислотного молибденсодержащего отработанного раствора (МОР) электролампового производства. Причем МОР в процессе вводят при определенном массовом соотношении с апатитом 10:(2,0-3,8) соответственно.

Недостатком данного способа является длительность процесса камерного вызревания (1,0-1,4 ч), низкое содержание усвояемого P_2O_5 (19,70-19,87), низкая степень разложения апатита (95,0-96,64%), малая механическая прочность гранул после гранулирования и сушки процесса (17-21 кгс/см²), высокое содержание фтора в готовом продукте (1,1-1,4%), гигроскопичность и слеживаемость продукта (10-20%).

Целью изобретения является уменьшение времени камерного вызревания, увеличение степени разложения фосфатного сырья, усвояемого P_2O_5 , выхода товарной фракции, механической прочности гранул суперфосфата, уменьшение содержания фтора, гигроскопичности и слеживаемости товарного продукта.

Поставленная цель достигается тем, что процесс разложения апатитового концентрата проводится в присутствии молибденсодержащей пульпы (МСП), грануляцию ведут с добавлением в ретур суперфосфата отработанной контактной массы при определенном их массовом соотношении.

При этом МСП представляет собой смесь МОР с костяной мукой при фазовом соотношении (жидкое: твердое) Ж:Т=1:(0,44-0,60) соответственно, а процесс гранулирования ведут добавлением в ретур отработанной ванадиевой контактной массы (ОВКМ) 2-4% от общей массы ретура.

В качестве исходного сырья используют апатитовый концентрат (по ГОСТу 22275-90), отработанный молибденсодержащий раствор (МОР) электролампового завода (состав, %: H_2MoO_4 - 31-39; HNO_3 - 19-21; H_2SO_4 - 24-26; H_2O - остальное), кислоту серную по ГОСТу 2184-2013, муку костяную по ГОСТу 17536-82 и отработанную ванадиевую контактную массу (ОВКМ) следующего состава, в %: V_2O_5 - 10-12; BaO - 25-26; Al_2O_3 - 2,7-3,0; SiO_2 - 40,8-41,2; $\text{K}_2\text{O}+\text{KCl}$ - 18,5-19,3; H_2O - остальное.

Методика экспериментов заключается в следующем.

Пример 1. В фарфоровый стакан емкостью 800 мл наливают 138 мл 64%-ной серной кислоты и подогревают до 65-67°C в которую добавляют 200 г апатитового концентрата при интенсивном перемешивании в течение 1,0 мин. И перемешивание продолжают еще 2 мин. Затем в полученную массу добавляют параллельно приготовленную молибденсодержащую пульпу (МСП) - смесь молибденсодержащего отработанного раствора и костяной муки с соотношением Ж:Т=1,0:0,40 соответственно. Полученную массу интенсивно перемешивают в течение 3-4 мин. И стакан помещают в сушильный шкаф при температуре 110-115°C в течение 60 мин.

По истечении времени суперфосфат выгружаются из стакана, охлаждают, измельчают и подвергают полному анализу. В полученной порошкообразной массе суперфосфате содержится, %: св. P_2O_5 - 5,25; усв. P_2O_5 - 19,90; общ. P_2O_5 - 20,61; H_2O - 11,0; K_p - 96,55; Mo - 0,16; F - 1,1. Далее порошкообразный суперфосфат нейтрализуют св. P_2O_5 до содержания 3,0-3,2% молотого и высушенного известняком и помещают в лабораторный гранулятор. Коэффициент заполнения гранулятора составляет 8-10% от общего объема, условия проведения экспериментов приближены к промышленному барабанному гранулятору типа L-8 м, $\text{D}=1,8$ м, $n=6-7$ об/мин, угол наклона 1,5°. Время пребывания гранул в грануляторе 4-6 мин. Одновременно в барабанном грануляторе подаваемый суперфосфат смешивают с 6% ретур ($\phi 1$ мм гранулированного суперфосфата) и 1% отработанной ванадиевой контактной массы и гранулируют, сушат, охлаждают, классифицируют по общепринятой методике [11,12] и подвергают анализу. В полученном готовом продукте - гранулированном суперфосфате содержится, %: св. P_2O_5 - 2,6; усв. P_2O_5 - 21,2; H_2O - 4,0; выход гранул размером 1-4 мм 89; <1 мм-2; 4-6-мм-9; механическая прочность гранул 26 кгс/см², Mo - 0,16, $\text{F}-1=0,90$. Продукт при хранении в кучах на складе в открытом виде не слеживается.

Пример 2. Методика выполнения эксперимента аналогична методу примера 1. В отличие от примера 1 в процессе введения МСП соотношение Ж:Т составляет 1:0,44. Время камерного вызревания составляет 5 мин. В суперфосфате содержится, %: св. P_2O_5 - 5,20; усв. P_2O_5 - 20,00; общ. P_2O_5 - 20,51; H_2O - 10,8; K_p - 97,56; Mo - 0,14; F - 1,04. Далее в гранулятор вводят суперфосфат, ретур и 2% ОВКМ от массы ретура и шихту, гранулируют. В полученном продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 2,4; усв. P_2O_5 - 21,9; H_2O - 3,5; Mo - 0,16; F - 0,61; гранулы размером <1 мм 1; 1-4 мм 93; 4-6 мм 6; >6 мм-0; механическая прочность гранул 29 кгс/см².

Пример 3. Методика выполнения эксперимента аналогична методу примера 1. В отличие от примера 1 в процессе введения МСП соотношение Ж:Т составляет 1,0:0,52. При этом время камерного вызревания составляет 47 мин. И в порошкообразном суперфосфате содержится, %: св. P_2O_5 - 5,14; усв. P_2O_5 - 20,09; общ. P_2O_5 - 20,45; H_2O - 10,9; K_p - 98,48; Mo - 0,13; F - 0,96. Далее в гранулятор вводят порошкообразный суперфосфат, ретур и 3% от его массы ОВКМ и шихту гранулируют. В полученном продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 2,2; усв. P_2O_5 - 22,6; H_2O - 3,2; Mo - 0,15; F - 0,5; гранулы размером: <1 мм 0; 1-4 мм 96; 4-6 мм 4; >6 мм-0; механическая прочность гранул 31 кгс/см².

Пример 4. Методика выполнения эксперимента аналогична по методу примера 1. В отличие от примера 1 в процессе разложения апатита и введения МСП соотношение Ж:Т составляет 1:0,60 по массе. При этом время камерного вызревания суперфосфата составляет 40 мин. В продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 5,10; усв. P_2O_5 - 20,12; общ. P_2O_5 - 20,44; H_2O - 10,7; K_p - 98,43; Mo - 0,12; F - 0,90. Далее в гранулятор помещают суперфосфат, ретур и 4% от его массы ОВКМ и шихту гранулируют. В полученном продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 2,1; усв. P_2O_5 - 23,1; H_2O - 3,0; Mo - 0,13; F - 0,4; гранулы размером: <1 мм 0; 1-4 мм 97; 4-6 мм 3; >6 мм-0; механическая прочность гранул 32 кгс/см².

Пример 5. Методика эксперимента аналогична методу пр.1. В отличие от примера 1 при введении в процесс МОП соотношение Ж:Т составляет 1:0,76. При этом время камерного вызревания составляет 50 мин и в продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 5,06; усв. P_2O_5 - 20,13; общ. P_2O_5 - 20,43; H_2O - 10,6; Mo - 0,12; K_p - 98,41; F - 0,96. Далее в гранулятор помещают суперфосфат, ретур и 5% от его массы ОВКМ и шихту гранулируют. В готовом продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 2,0; усв. P_2O_5 - 21,0; H_2O - 3,0; Mo - 0,12; F - 0,46; гранулы размером: <1 мм -2; 1-4 мм -93; 4-6 мм -4; >6 мм-1; механическая прочность гранул 28 кгс/см².

Пример 6. Методика эксперимента аналогична примеру 1. В отличие от примера 1, соотношение Ж:Т фаз МОП добавляемой в процессе разложения составляет 1,0:0,84. При этом время камерного вызревания суперфосфата составляет 54 мин. В продукте содержится, %: св. P_2O_5 - 5,0; усв. P_2O_5 - 20,00; общ. P_2O_5 - 20,43; H_2O - 10,7; Mo - 0,10; K_p - 97,80; F - 1,0. Далее полученный суперфосфат помещают в гранулятор, ретур и 6% от его массы ОВКМ и шихту гранулируют. В полученном продукте содержится,

%, св. P_2O_5 - 2,0; усв. P_2O_5 - 20,0; H_2O - 3,0; Мо - 0,11; F - 1,0; гранулы размером: <1 мм -4; 1-4 мм -89; 4-6 мм -5; > 6 мм-2; механическая прочность гранул 26 кгс/см².

Результаты приведенных примеров показывают, что введением в процессе разложения апатита МСП при определенном соотношении в нем фаз Ж:Т=1,0:(0,44-0,60) можно достичь сокращения времени камерного вызревания суперфосфата от 60-75 мин до 40-50 мин, увеличить степень разложения апатита от 94-95% до 97,56-98,43%. А введение на стадии гранулирования ОВКМ 2-4% от массы ретур позволяет увеличить выход товарной фракции размером 1-4 мм от 86-89% 93-97% и механическую прочность гранул увеличить от 20-26 до 29-32 кгс/см², уменьшить содержание фтора от 0,90-1,1 до 0,40-0,61%.

С целью наилучшего представления результаты примеров приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что достигается уменьшение времени камерного вызревания суперфосфата и степени разложения апатитового концентрата. Также продукт не слеживается при хранении 6 месяцев, что свидетельствует о его негигроскопичности (гигроскопическая точка составляет 85-5% и соответствует 1-0 балла, хорошо рассеивается, и рассеиваемость составляет 12-8 баллов). Следовательно, увеличение содержания усвояемого P_2O_5 наблюдается при соотношении Ж:Т=1:(0,44-0,60) и соответствует примерам 2-4. При уменьшении в МСП жидкой фазы срок камерного вызревания больше 65 мин и степень разложения апатита низкая (пр.-1), а при увеличении указанные показатели почти не изменяются (пр.5-6), даже ухудшаются, что нецелесообразно.

Из табл. 2 видно, что увеличение выхода товарной фракции размером 1-4 мм, механической прочности гранул, уменьшение содержания фтора в продукте достигается при введении в процесс гранулирования ОВКМ 2-4% от массы ретур и соответствует примерам 2-4.

Уменьшение указанного количества не дает возможности достижения поставленной задачи (пр.1), увеличение нецелесообразно, так как механическая прочность уменьшается, содержание фтора в продукте увеличивается, выход гранул размером 1-4 мм уменьшается.

Уменьшение времени камерного вызревания и степени разложения апатита объясняется ускорением процесса кристаллизации сульфата кальция, образованием ангидрида, а также активизацией ионом водорода реакционной массы.

Увеличение выхода товарной фракции, механической прочности гранул и уменьшение содержания фтора в продукте объясняется следующим.

Таблица 1. Аналитические показатели порошкообразного суперфосфата

№ п/п	Соотношение Ж: Т фаз в МСП	Время камерного вызревания, минут	P_2O_5 , %			%			
			св.	усв.	общ.	H_2O	Мо	Кр	F
1	1:0,4	60	5,25	19,90	20,61	11,0	0,16	96,55	1,10
2	1:0,44	50	5,20	20,00	20,51	10,8	0,14	97,56	1,04
3	1:0,52	47	5,14	20,09	20,45	10,9	0,13	98,48	0,96
4	1:0,60	40	5,10	20,12	20,44	10,7	0,12	98,43	0,90
5	1:0,76	44	5,06	20,13	20,43	10,6	0,11	98,41	0,96
6	1:0,84	52	5,00	20,00	20,43	10,7	0,10	97,80	1,00
Известный	1:0	75	5,09-5,96	19,63-19,75	20,61-20,70	12,1-13,1	0,12-0,13	95,82-94,83	1,1-1,4

Примечание: свободный P_2O_5 (св. P_2O_5), усвояемый (усв.), общий (общ.), Т (твердая), Ж (жидкая), Кр (степень разложения), Мо - молибден, F - фтор.

Таблица 2. Аналитические показатели гранулированного суперфосфата, содержащего молибден

№ п/п	ОВКМ от общего количества ретур, %	P_2O_5 , %		%			Гранулиметрический состав, мм, %				Механическая прочность, кгс/см ²
		св.	усв.	H_2O	Мо	F	<1	1-4	4-6	>6	
1	1	2,6	21,2	3,6	0,17	0,90	2	89	9	0	26
2	2	2,4	21,9	3,5	0,16	0,61	1	93	6	0	29
3	3	2,2	22,8	3,2	0,15	0,51	0	96	4	0	31
4	4	2,1	23,10	3,0	0,13	0,40	0	97	3	0	32
5	5	2,0	21,80	3,0	0,14	0,46	2	93	4	1	29
6	6	2,0	20,00	3,0	0,13	0,61	4	89	5	2	26
Известный	-	1,2-2,3	20,3-20,9	2,8-3,1	0,12-0,14	1,1-1,4	1-4	86-89	8-10	0	20-26

Примечание: номера опытов соответствуют номерам опыта в табл. 1.

ОВКМ содержит активную форму окиси кремния, а также окись калия и хлористый калий, в процессе сушки гранул калий связывает фтор и выделяется в виде фтористого калия в газовую фазу. Активная окись кремния, заполняя поры гранул, играет роль вяжущего и, цементируя гранулы, увеличивает их прочность. Следовательно, увеличивается выход товарной фракции готового продукта.

В промышленном масштабе выделяющиеся фтористые газы подвергаются процессу абсорбции с получением кремнефтористоводородной кислоты и ее соответствующих солей.

Все аналитические показатели проводят по стандартным методам [13.14]. Реализация предлагаемого способа позволяет

получить гранулированный суперфосфат из апатитового концентрата с добавками микроэлемента молибдена, соответствующий нормативно-техническим документам - ГОСТ 5956-78 "Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов";

утилизировать молибденсодержащие промышленные отходы, в том числе отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотных производств;

значительно снизить содержание фтора в удобрении, накопление его в почве и сельхозпродуктах;

снизить себестоимость продукта за счет сокращения использования чистых солей микроэлемента - молибдена при производстве удобрения с микроэлементами.

обеспечить потребности сельского хозяйства в микроудобрениях и тем самым увеличить повышение продуктивности сельскохозяйственных культур;

улучшить охрану окружающей среды за счет утилизации кислотосодержащих отходов промышленных предприятий.

Литература

1. А.с. СССР 793962, Б. № 7, 07.01.81.
2. А.с. СССР 1114671, Б. № 35, 23.09.84.
3. А.с. SU, 1150246, Б. № 14, 15.04.85.
4. А.с. SU, 1353766, Б. № 43, 23.11.87.
5. А.с. SU, 1456396, Б. № 5, 07.02.89.
6. А.с. SU, 1792933, Б. № 5, 07.02.93.
7. А.с. SU, 1527225, Б. № 45, 07.12.89.
8. AZ патент, 12009 0062, 30.07.2007.
9. AZ патент, 12007 0054, 30.05.2005.
10. AZ патент, 12007 0043, 28.02.2007.
11. Кочетков В.Н. Гранулирование минеральных удобрений. М. Химия, 1975.
12. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л. Химия, 1974, т. II.
13. ГОСТ 5956-78 "Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавки и с добавками микроэлементов".
14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М. Химия, 1975.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения гранулированного суперфосфата с добавками микроэлемента путем разложения апатитового концентрата смесью серной кислоты и отработанного молибденсодержащего раствора с последующей нейтрализацией, гранулированием, сушкой, охлаждением и классификацией, отличающийся тем, что разложение апатитового концентрата проводят смесью серной кислоты и молибденсодержащей пульпы, содержащей в составе молибденсодержащий отработанный раствор и костяную муку при соотношении фаз, равном $J:T=1:(0,44-0,60)$ соответственно, а гранулирование ведут добавлением в ретур 2-4% от его массы отработанной ванадиевой контактной массы.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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