



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 919** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁷ **C 05 C 1/02, 5/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2003111195/15, 21.04.2003

(24) Дата начала действия патента: 21.04.2003

(46) Дата публикации: 20.05.2004

(56) Ссылки: Технология аммиачной селитры. Под ред. В.М.Олевского. - М.: Химия, 1978, с.155-157. SU 1792932 A1, 07.02.1993. RU 2182143 C1, 10.05.2002. GB 1136091 A, 11.12.1968. US 4316736 A, 23.02.1982. US 4001377 A, 04.01.1977.

(98) Адрес для переписки:
173012, г. Великий Новгород, ОАО "Акрон"

(72) Изобретатель: Маклашина Е.А. (RU),
Грошева Л.П. (RU), Горшкова Н.В.
(RU), Черкасова Т.Н. (RU), Николаева И.И.
(RU), Милованов В.А. (RU), Пестов А.Е.
(RU), Самсонов Ю.К. (RU), Лысенко Е.В.
(RU), Балагуров А.В. (RU)

(73) Патентообладатель:
Открытое акционерное общество "Акрон" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АММИАЧНО-НИТРАТНОГО УДОБРЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения гомогенных минеральных удобрений на основе аммиачной селитры и может быть использовано на производствах, выпускающих аммиачную селитру, с целью получения аммиачно-нитратного удобрения, содержащего 10-15 мас.% нитрата кальция, не более 90% нитрата аммония. Сущность способа заключается в том, что в 85-93% раствор аммиачной селитры, полученный нейтрализацией азотной кислоты аммиаком или конверсией нитрата кальция, перед

стадией упаривания вводят добавку в виде 49-56%-ного водного раствора нитрата кальция со значением показателя pH, равным 6,5-7,5 и содержанием нерастворимых в воде примесей не более 0,05% в количестве 10-15% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до соотношения $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в удобрении, равном (5,7-9):1, при этом гранулирование осуществляют методом приллирования. Полученное удобрение имеет высокие физико-химические, агрохимические показатели и пониженную способность к терморазложению. 1 табл.

RU 2 228 919 C1

RU 2 228 919 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 228 919** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 05 C 1/02, 5/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2003111195/15, 21.04.2003

(24) Effective date for property rights: 21.04.2003

(46) Date of publication: 20.05.2004

(98) Mail address:
173012, g. Velikij Novgorod, OAO "Akron"

(72) Inventor: **Maklashina E.A.** (RU),
Grosheva L.P. (RU), **Gorshkova N.V.**
(RU), **Cherkasova T.N.** (RU), **Nikolaeva I.I.**
(RU), **Milovanov V.A.** (RU), **Pestov A.E.**
(RU), **Samsonov Ju.K.** (RU), **Lysenko E.V.**
(RU), **Balagurov A.V.** (RU)

(73) Proprietor:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Akron"
(RU), 173012, g. Velikij Novgorod

(54) **METHOD FOR PREPARING AMMONIUM-NITRATE FERTILIZER**

(57) Abstract:

FIELD: fertilizers, chemical technology.
SUBSTANCE: invention relates to technology for preparing homogeneous mineral fertilizers based on ammonium nitrate and can be used in plants manufacturing ammonium nitrate for preparing ammonium-nitrate fertilizer comprising 10-15 wt.-% of calcium nitrate and 90% of ammonium nitrate, not above. Method involves addition of a component as 49-56% calcium nitrate an aqueous solution with pH value = 6.5-7.5 and content of water-insoluble impurities 0.05%,

not above, in the amount 10-15% of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ to 85-93% ammonium nitrate solution prepared by neutralization of ammonia with nitric acid or by conversion of calcium nitrate before evaporation stage to the ratio $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in fertilizer = (5.7-9): 1. Granulation is carried out by the prilling method. The prepared fertilizer exhibits high physical-chemical, agrochemical indices and reduced capacity for thermal decomposition. EFFECT: improved preparing method. 1 tbl

RU 2 2 2 8 9 1 9 C 1

RU 2 2 2 8 9 1 9 C 1

Изобретение относится к химической технологии получения гомогенных водорастворимых минеральных, в частности аммиачно-нитратных удобрений на основе аммиачной селитры, и может быть использовано в химической промышленности при производстве гранулированной аммиачной селитры с улучшенными физико-химическими, физико-механическим и агрохимическими свойствами.

Специфические свойства аммиачной селитры, такие как полиморфные превращения, имеющие место при нагреве и охлаждении в процессе хранения продукта, затрудняют сохранность прочностных показателей гранул, что приводит к их разрушению при бестарных перевозках и при внесении в почву. Это же способствует ее слеживаемости и комкованию. Кроме того, аммиачная селитра относится к физиологически кислым азотным удобрениям, что снижает ценность при длительном применении. Общеизвестно, что аммиачная селитра может взрываться от детонации, а также в результате интенсивного термического разложения и по этой причине относится к пожаро- и взрывоопасным веществам. В связи с этим рынок сбыта имеет ограничения из-за запрета Европейских стран на ввоз аммиачной селитры как потенциально опасного продукта с точки зрения хранения и перевозки.

Для улучшения качественных характеристик аммиачной селитры применяют различные добавки.

Известны способы улучшения физико-механических свойств аммиачной селитры, при которых поставленная цель достигается путем ввода в плав перед грануляцией различных неорганических добавок: тонкодисперсной силикатной добавки - кремнегеля в количестве 0,5-5,0 мас.% (SU № 1004325, С 05 С 1/02, 13.11.1981); бората меди в количестве 1,0-3,0 мас.% (SU № 1375625, С 05 С 1/02, 18.04.1984); перлита, карбоната кальция, окиси цинка и др. (патент НРБ № 37123, С 01 С 1/18, 09.12.1983).

Перечисленные выше способы не позволяют получить более высокие результаты по сравнению с достигнутыми по следующим причинам:

- усложнение технологического процесса, так как приходится оперировать с сыпучими и пылящими материалами;

- необходимость дополнительного оборудования для тонкого - до 0,1-100 мк - измельчения добавок, а также интенсивного перемешивания их с плавом с целью создания однородной системы;

- необходимость увеличения стадий процесса, а именно предварительной сушки добавок;

- периодическая забивка грануляторов частицами добавок, что снижает производительность агрегата;

- использование дефицитных и дорогостоящих добавок.

Известны способы улучшения физико-механических свойств аммиачной селитры, согласно которым для достижения цели используют сульфатную добавку в количестве 0,4% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовом продукте, вводимую в виде серной кислоты или сульфата аммония на стадии

нейтрализации; фосфатно-сульфатную добавку, для получения которой применяют смесь фосфорной и серной кислот или смесь их солей, вводимых в азотную кислоту на стадии нейтрализации или в раствор аммиачной селитры перед его упариванием, в количестве 0,3-0,5% P_2O_5 и 0,05-0,2% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовом продукте (Технология аммиачной селитры. Под редакцией д.т.н. проф. В.М.Олевского, М.: Химия, 1978, с. 158-164).

Недостатки данных способов:

- применение дорогостоящей термической фосфорной кислоты или фосфатов аммония;
- недостаточно высокая прочность гранул, несмотря на увеличение ее в целом.

Известен способ повышения прочности гранул аммиачной селитры с добавкой нитрата кальция и серной кислоты, согласно которому после этапа нейтрализации вводят раствор нитрата кальция в виде азотной доломитовой вытяжки, содержащей ион кальция и магния, а серную кислоту - на этапе гранулирования (патент UA, № 44008, С 05 С 1/02 А, 16.01.2001).

Недостатки данного способа:

- удобрение не имеет однородности за счет образования сульфата кальция - CaSO_4 и по этой причине не является полностью водорастворимым;

- в результате образования гипса имеет место забивка грануляторов, что приводит к снижению производительности агрегата;

- имеет место выделение оксидов азота в окружающую среду в процессе приготовления доломитовой вытяжки;

- при подаче серной кислоты в плав перед его гранулированием снижается значение показателя рН продукта, это увеличивает его способность к терморазложению и ухудшает качественные характеристики.

Близким по технической сущности и достигаемому результату является способ улучшения физико-механических показателей аммиачной селитры, по которому для достижения цели используется магниевая добавка, которая в виде раствора нитрата магния с содержанием $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 120-135 г/л в пересчете на MgO вводится в технологический процесс производства аммиачной селитры перед стадией упаривания (Технология аммиачной селитры. Под редакцией д.т.н. проф. В.М.Олевского, М.: Химия, 1978, с. 155-157).

Количество вводимой добавки в готовом продукте составляет 0,35-0,5% в пересчете на MgO .

Гранулы аммиачной селитрой с магниевой добавкой обладают хорошими физико-химическими свойствами.

Недостатки данного технического решения:

- как и в предыдущих способах, не повышается устойчивость аммиачной селитры к терморазложению, в связи с чем не снижается ее потенциальная пожаро- и взрывоопасность;

- использование дефицитного сырья магнезита, не позволяющее увеличить количество добавки для повышения агрохимической ценности удобрения и улучшения физико-механических характеристик;

- недостаточно высокая прочность гранул, не превышающая 1,5 кг/гранулу;

получение нитрата магния разложением магнезита азотной кислотой связано с экологическими проблемами, в частности с выделением оксидов азота в окружающую среду.

Задачей настоящего изобретения является получение гомогенного водорастворимого аммиачно-нитратного удобрения на основе аммиачной селитры с высокими физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью, обеспечивающей снижение пожаро- и взрывоопасных свойств продукта и агрохимической ценностью.

Поставленная задача решается изменением параметров технологического процесса по сравнению с прототипом:

- добавка вводится в количестве 10-15% в готовом продукте;
- изменяется качественный и количественный состав добавки, а именно в 85-93% раствор аммиачной селитры (конверсионный или полученный из чистых сред) перед стадией выпарки вводится раствор нитрата кальция со значением показателя pH, равным 6,5-7,5, содержащий 49-56% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и не более 0,05% нерастворимых в воде примесей.

Нитрат кальция сам по себе является универсальным физиологически щелочным удобрением, пригодным для всех почв и прежде всего для почв с недостаточным содержанием кальция. Важное значение нитрат кальция имеет для удобрения посевов льна, конопли, ячменя, картофеля и других культур (Технология минеральных солей. М. Е. Позин, Л.: Химия, 1974, т. 2, с. 1210). По этой причине использование нитрата кальция в составе аммиачно-нитратных удобрений целесообразно.

Технический результат заявляемого изобретения состоит в следующем:

- получение гомогенного водорастворимого удобрения с прочностью гранул не менее 3,0 кг/гранулу;
- удобрение содержит не более 90% аммиачной селитры, что позволяет отнести его к аммиачно-нитратным удобрениям, тем самым снизить пожаро- и взрывоопасность;
- полученное удобрение имеет повышенную устойчивость к терморазложению;
- удобрение имеет повышенную агрохимическую ценность за счет введения добавки, содержащей дополнительный полезный элемент - кальций в достаточном для этих целей количестве (2,4-3,6 мас. %).

Заявляемый способ осуществляется следующим образом.

Нитрат кальция, выделенный политермической кристаллизацией из азотно-кислотной вытяжки, полученной в результате разложения апатита азотной кислотой и очищенный от примесей, со значением показателя pH, равным 6,5-7,5, и содержанием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 49-56 мас.% а нерастворимых примесей не более 0,05%, подают на смешение с раствором аммиачной селитры концентрацией 85-93 мас.% в соотношении $\text{NH}_4\text{NO}_3 : \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ равном (5,7-9,0):1. При этом аммиачную селитру получают конверсией нитрата кальция или в аппаратах ИТН нейтрализацией азотной кислоты газообразным аммиаком.

Смесь упаривают в выпарном аппарате пленочного типа, затем плав гранулируют на грануляторах методом приллирования. Гранулы удобрения после охлаждения в аппаратах "кипящего" слоя обрабатывают кондиционирующей добавкой.

Добавка нитрата кальция к аммиачной селитре в количестве, обеспечивающем содержание в готовом продукте не менее 10 мас.%, позволяет получить новый вид удобрения - аммиачно-нитратное, с повышенной термостойкостью и улучшенными физико-механическими, физико-химическими и агрохимическими свойствами по сравнению с аммиачной селитрой, полученной по прототипу. Получение удобрения с содержанием нитрата кальция более 15% на оборудовании производства аммиачной селитры проблематично, так как имеет место снижение температуры кристаллизации плава.

Получают продукт со следующими показателями:

- содержание нитрата аммония 85-90%;
- содержание кальция 2,4-3,6%;
- влага (методом Фишера) 0,3-0,4%;
- содержание водонерастворимых примесей не превышает 0,02%;
- прочность гранул 3,0-4,4 кг/гранулу;
- содержание фракции 2-4 мм 95-99%;
- количество кондиционирующей добавки 0,05-0,15 мас. %.
- температура начала разложения продукта повышается на 5-8°C по сравнению аммиачной селитрой, полученной по прототипу.

Проведенные нами исследования показали, что полученное удобрение имеет более высокую гигроскопичность по сравнению с аммиачной селитрой, полученной по прототипу (таблица). При этом при увлажнении гранул даже с содержанием H_2O 4 мас.% не происходит образования монолитов, что связано с водоотнимающим свойством нитрата кальция.

Осуществление данного технологического процесса по предлагаемому способу дает возможность с незначительными материальными затратами по упрощенной технологии получить новый продукт - аммиачно-нитратное удобрение с указанными выше показателями.

Показатели качества аммиачно-нитратного N-Ca удобрения

Масса гранул, МЛС, %	Массовая доля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %	Массовая доля Ca , %	Содержание $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, %	НДП: Физическое					Содержание влаги, %	Температура начала разложения, °C
				< 1 мм	1-3 мм	3-4 мм	2-4 мм	крупнее		
90	15	2,8	8,35	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
90,5	15,5	2,9	8,40	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
91	16	3,0	8,45	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
91,5	16,5	3,1	8,50	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
92	17	3,2	8,55	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
92,5	17,5	3,3	8,60	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
93	18	3,4	8,65	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
93,5	18,5	3,5	8,70	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
94	19	3,6	8,75	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
94,5	19,5	3,7	8,80	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
95	20	3,8	8,85	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
95,5	20,5	3,9	8,90	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
96	21	4,0	8,95	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
96,5	21,5	4,1	9,00	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
97	22	4,2	9,05	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
97,5	22,5	4,3	9,10	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
98	23	4,4	9,15	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
98,5	23,5	4,5	9,20	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C
99	24	4,6	9,25	0,25	0,05	0,05	0,7	0,25	1,25	290°C

Формула изобретения:

Способ получения гомогенного водорастворимого удобрения на основе аммиачной селитры, включающий получение раствора, введение добавки в раствор, упаривание, гранулирование, кондиционирование гранул, отличающийся тем, что перед стадией упаривания в 85-93%-ный раствор аммиачной селитры, полученной нейтрализацией азотной кислоты

газообразным аммиаком или конверсией нитрата кальция, вводят добавку в виде 49-56%-ного водного раствора нитрата кальция со значением показателя рН, равным 6,5-7,5, и содержанием нерастворимых в воде

примесей не более 0,05% в количестве 10-15% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ до соотношения $\text{NH}_4\text{NO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в удобрении, равного (5,7-9):1, при этом гранулирование осуществляют методом приллирования.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-5-

RU 2228919 C1

RU 2228919 C1