

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2495006

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНО-МАГНИЕВОГО УДОБРЕНИЯ

Патентообладатель(ли): **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (ФГБОУ
ВПО "СПБПУ") (RU)**

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012128096

Приоритет изобретения **03 июля 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **10 октября 2013 г.**

Срок действия патента истекает **03 июля 2032 г.**

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов





**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012128096/13, 03.07.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **03.07.2012**(45) Опубликовано: **10.10.2013** Бюл. № **28**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 833924 A1, 30.05.1981. SU 1288180 A1, 07.02.1987. SU 891592 A1, 23.12.1981. KR 20020050436 A, 27.06.2002.**

Адрес для переписки:

**195251, Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, 29, ФГБОУ ВПО
"СПбГПУ", отдел интеллектуальной
собственности**

(72) Автор(ы):

**Трушников Вячеслав Евстафьевич (RU),
Арефьев Николай Викторович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(ФГБОУ ВПО "СПбГПУ") (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНО-МАГНИЕВОГО УДОБРЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сельскому хозяйству. Способ получения фосфорно-магниевого удобрения, который включает плавление шихты из природных фосфатов кальция, оливина и доломита, причем в шихту вводят в количестве 2,0-6,0 вес.% водный раствор жидкого стекла с содержанием 23,0-

26,0 вес.% свободного коллоидного кремнезема и белит в количестве 1,0-2,0 вес.%, а плавление шихты осуществляют при температуре 1240-1300°C. Изобретение позволяет снизить температуру плавления шихты в удобрении с сохранением высокой степени перехода оксида магния в усвояемую растениями форму. 12 пр.

RU 2 495 006 C1

RU 2 495 006 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012128096/13, 03.07.2012**(24) Effective date for property rights:
03.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **03.07.2012**(45) Date of publication: **10.10.2013 Bull. 28**

Mail address:

**195251, Sankt-Peterburg, ul. Politekhnikeskaja,
29, FGBOU VPO "SPbGPU", otdel intellektual'noj
sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Trushnikov Vjacheslav Evstaf'evich (RU),
Aref'ev Nikolaj Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERAL'NOE GOSUDARSTVENNOE
BJuDZhetNOE OBRAZOVATEL'NOE
UChREZhDENIE VYSShEGO
PROFESSIONAL'NOGO OBRAZOVANIJa
"SANKT-PETERBURGSKIJ
GOSUDARSTVENNYJ POLITEKhNICHESKIJ
UNIVERSITET" (FGBOU VPO "SPBGPU")
(RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING MAGNESIUM PHOSPHATE FERTILISER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to agriculture.
The method of producing magnesium phosphate
fertiliser, which involves melting a mixture of
natural calcium phosphates, olivine and dolomite,
wherein 2.0-6.0 wt % aqueous solution of liquid
glass, containing 23.0-26.0 wt % free colloidal

silica, and 1.0-2.0 wt % belite are added to the
mixture, and the mixture is melted at temperature of
1240-1300°C.

EFFECT: invention lowers the melting point of
the mixture in the fertiliser while maintaining a
high degree of conversion of magnesium oxide to a
form that is assimilable by plants.

12 ex

Изобретение относится к способам получения фосфорно-магниевых удобрений термическими методами.

Известен способ получения фосфорно-магниевых удобрений путем плавления шихты, приготовленной смешением природных фосфатов кальция с соединениями магния, с последующей грануляцией расплава (Вольфкович С.И., Илларионов В.В., Ионас А.А., Ремен Р.Е., Термические процессы переработки фосфатов на удобрения. М., НИУИФ. 1957, с.17-20).

Недостатком этого способа является высокая температура плавления.

Известен способ получения фосфорно-магниевых удобрений путем плавления шихты, состоящей из природных фосфатов кальция и наиболее концентрированных магниезальных добавок - оливинов $(Mg, Fe)_2SiO_4$, конечным продуктом которых является форстерит Mg_2SiO_4 и доломит. Шихта плавится при температуре 1450-1550°C с последующей грануляцией расплава (Брицке Э.В., Ионас А.А. Плавленные магниевые фосфаты. «Исследования по прикладной химии». М. - Л., Изд. АН СССР, 1955, с.58-66).

Недостатком этого способа является образование неусвояемого растениями оксида магния в количестве до 30% от общего содержания MgO в шихте. Образующийся тугоплавкий оксид магния повышает температуру процесса, увеличивая энергетические затраты на процесс. Такие же недостатки имеют место и при использовании в качестве магниезальной добавки доломита.

Известен способ получения фосфорно-магниевых удобрений (авт. св. №833924, МПК C05B 13/02, опубл. 30.05.1981 г.), принятый за прототип. Способ включает плавление шихты, состоящей из природных фосфатов кальция, оливина и доломита. В шихту дополнительно вводят слюдосодержащий продукт в количестве 2-10%. В качестве слюдосодержащих продуктов используют природные ассоциации слюд или продукта обогащения апатитовых руд, например флогопит, вермикулит или мусковит. Степень перехода оксида магния повышается и достигает 70-99%.

К недостаткам этого способа можно отнести то, что флогопит, вермикулит, мусковит и другие слюдосодержащие отходы обогащения содержат такие нежелательные химические элементы для удобрений, как железо и алюминий, которые к тому же уменьшают общее содержание фосфора и магния. Другим недостатком является высокая температура процесса от 1300 до 1400°C.

Задачей изобретения является разработка способа получения фосфорно-магниевого удобрения с высокой степенью перехода оксида магния в усвояемую растениями форму при более низкой температуре плавления шихты.

Технический результат достигается тем, что в способе получения фосфорно-магниевого удобрения, включающем плавление шихты из природных фосфатов кальция, оливина и доломита, в шихту вводят силикат натрия в виде водного раствора жидкого стекла в количестве 2,0-6,0 вес.%, содержащий 23,0-26,0 вес.% свободного коллоидного кремнезема (SiO_2), и белит в количестве 1,0-2,0 вес.%, а плавление шихты осуществляют при температуре 1240-1300°C.

Использование водного раствора жидкого стекла с содержанием 23,0-26,0 вес.% свободного коллоидного кремнезема обеспечивает высокую степень перехода оксида магния в усвояемую растениями форму. При содержании SiO_2 ниже 23 вес.% образуется оксид магния, не усвояемый растениями, поскольку является нерастворимым соединением. При содержании от 23 до 26 вес.% кремнезема оксид магния отсутствует, так как SiO_2 полностью переводит образующийся оксид магния в магниевые силикаты и натриево-магниевые силикофосфаты, усвояемые растениями, поэтому дальнейшее увеличение SiO_2 нецелесообразно. Присутствующий в жидком

стекле натрий способствует снижению температуры плавления шихты.

Таким образом, добавление силиката натрия в виде жидкого стекла в количестве 2,0-6,0 вес.%, имеющего свободный коллоидный кремнезем в количестве 23,0-26,0 вес.%, достаточно для предотвращения образования свободного оксида магния. Образующийся при декарбонизации карбоната магния оксид магния образует магниевые силикаты и натриево-магниевые силикаты, усвояемые растениями.

Применение белита, отхода производства нефелина, имеющего повышенную реакционную способность содержащегося в нем SiO_2 , также способствует предотвращению образования свободного оксида магния при нагревании шихты с высоким содержанием MgO (до 20%). В процессе плавления шихты свободный кремнезем жидкого стекла и белит реагируют с образующимися оксидами кальция и магния с получением силикатов, которые взаимодействуют с природным фосфатом кальция, например с апатитом, образуя кальциево-магниевые силикофосфаты, достигая высокого перехода оксида магния в усвояемую растениями форму. Оксид натрия, присутствующий в жидком стекле, взаимодействует с природными фосфатами кальция и кальциево-магниевыми силикофосфатами с образованием более легкоплавких силикофосфатов и натриево-кальциевых фосфатов, что способствует снижению температуры плавления шихты.

Плавление шихты при температуре 1240-1300°C обеспечивает снижение расхода тепловой энергии для проведения технологического процесса. При температурах ниже 1240°C не достигается полного расплавления шихты. При температуре 1300°C достигается полное расплавление шихты, поэтому повышение температуры приводит к нежелательному увеличению расхода тепловой энергии.

Способ осуществляют следующим образом. Водный раствор жидкого стекла с плотностью 1,3-1,4, содержащий 23,0-26,0 вес.% свободного коллоидного кремнезема (SiO_2), приготавливают в автоклавах из силикат глыбы. Сухие мелкодисперсные компоненты шихты из природных фосфатов кальция, оливина и доломита предварительно перемешивают в смесителях, затем смешивают с раствором жидкого стекла в количестве 2,0-6,0 вес.% и белитом в количестве 1,0-2,0 вес.% при окомковании в грануляторе, с получением готовой шихты в виде гранул. Плавление готовой шихты проводят, например, в руднотермической электрической печи, при температуре не менее 1240-1300°C. В процессе нагрева происходит разложение присутствующего в шихте карбоната магния с образованием оксида магния, который реагирует со свободным коллоидным кремнеземом жидкого стекла с образованием натриево-магниевых силикатов. Полученный расплав быстро охлаждают водой с получением фосфорно-магниевого удобрения мелко гранулированной формы. Такое удобрение растворяется в лимоннокислом аммонии и доступно растениям. Степень перехода MgO в лимонно-растворимую форму определяют известным способом (ТУ 2182-111-43499406-99 Фосфорно-магниевое удобрение).

Пример 1. Шихту, состоящую из смеси природных фосфатов, оливина и доломита с содержанием 27,0% P_2O_5 и 13,4% MgO с добавлением 1,0 вес.% белита и 2,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na_2O и 24,6% SiO_2 плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты 1280°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями форму составляет 72,0%.

Пример 2. Шихту, состоящую из смеси природных фосфатов, оливина и доломита с содержанием 27,0% P_2O_5 и 13,4% MgO , с добавлением 2,0 вес.% белита и 2,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na_2O и 24,6% SiO_2 плавят в

течение 10 мин, температура плавления шихты 1295°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями форму составляет 84,0%.

5 Пример 3. Шихту, состоящую из смеси природных фосфатов, оливина и доломита с содержанием 27,0% P₂O₅ и 13,4% MgO с добавлением 1,0 вес.% белита и 6,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na₂O и 24,6% SiO₂ плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты 1240°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями
10 форму составляет 90,5%.

15 Пример 4. Шихту, состоящую из смеси природных фосфатов, оливина и доломита с содержанием 27,0% P₂O₅ и 13,4% MgO, с добавлением 2,0 вес.% белита и 6,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na₂O и 24,6% SiO₂ плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты 1260°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями
форму составляет 99,0%.

20 Пример 5. Шихту, состоящую из смеси природных фосфатов, оливина и доломита с содержанием 27,0% P₂O₅ и 13,4% MgO с добавлением 1,5 вес.% белита и 4,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na₂O и 24,6% SiO₂ плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты 1250°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями
форму составляет 95,7%.

25 Пример 6. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P₂O₅ и 11,2% MgO с добавлением 1,8 вес.% белита и 4,9 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 11,9% Na₂O и 24,6% SiO₂ плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты 1275°C. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую
30 растениями форму составляет 97,2%.

35 Пример 7. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P₂O₅ и 11,2% MgO с добавлением белита менее 1,0 вес.% и водного раствора жидкого стекла в количестве менее 2,0 вес.%, плавят в течение 10 мин, температура плавления шихты превышает 1300°C, и получают удобрение с низкой степенью перехода MgO в усвояемую форму (менее 70%) из-за низкого содержания жидкого стекла.

40 Пример 8. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P₂O₅ и 11,2% MgO с добавлением более 2,0 вес.% белита при низких добавках жидкого стекла (менее 2 вес.%) плавят в течение 10 мин. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Температура плавления шихты превышает 1300°C. Поэтому увеличение белита свыше 2,0% нежелательно, так как на снижение температуры влияет содержание оксидов натрия в жидком стекле.

45 Пример 9. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P₂O₅ и 11,2% MgO с добавлением более 2,0 вес.% белита и более 6,0 вес.% водного раствора жидкого стекла указанного состава, плавят в течение 10 мин. Степень перехода оксида магния в усвояемую растениями форму достигает 99% при температуре 1240°C. Полученный расплав гранулируют
50 охлаждением водой). Увеличение добавки раствора жидкого стекла указанного состава сверх 6,0% нецелесообразно (см. пример 4).

Пример 10. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P₂O₅ и 11,2% MgO с добавлением 1,0 вес.%

белита и 2,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием менее 23 вес.% SiO_2 , плавят в течение 10 мин. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями форму составляет менее 70%.
5 Температуру плавления шихты составляет 1320°C. Таким образом, снижение содержания белита и водного раствора жидкого стекла уменьшает степень перехода MgO в усвояемую растениями форму и повышает температуру плавления шихты.

10 Пример 11. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P_2O_5 и 11,2% MgO с добавлением 1,0 вес.% белита и 2,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием 26 вес.% SiO_2 , плавят при температуре 1255°C в течение 10 мин. Полученный расплав гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями форму составляет менее 89,5%.

15 Пример 12. Шихту, состоящую из смеси фосфоритов Каратау и форстерита (из семейства оливинов) с содержанием 18,7% P_2O_5 и 11,2% MgO с добавлением 1,0 вес.% белита и 2,0 вес.% водного раствора жидкого стекла с содержанием более 26 вес.% SiO_2 , плавят при температуре 1240°C в течение 10 мин. Полученный расплав
20 гранулируют охлаждением водой. Степень перехода MgO в усвояемую растениями форму составляет менее 92,5%. Увеличение более 26 вес.% SiO_2 нецелесообразно, так как уже достигается требуемая величина перехода MgO в усвояемую растениями форму.

25 Таким образом, способ позволяет снизить температуру плавления шихты в удобрении с сохранением высокой степени перехода оксида магния в усвояемую растениями форму.

Формула изобретения

30 Способ получения фосфорно-магниевого удобрения, включающий плавление шихты из природных фосфатов кальция, оливина и доломита, отличающийся тем, что в шихту вводят в количестве 2,0-6,0 вес.% водный раствор жидкого стекла с содержанием 23,0-26,0 вес.% свободного коллоидного кремнезема и белит в
35 количестве 1,0-2,0 вес.%, а плавление шихты осуществляют при температуре 1240-1300°C.

40

45

50