

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491809 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.11.13(22) Дата подачи заявки
2023.02.21(51) Int. Cl. C05C 3/00 (2006.01)
C05C 9/00 (2006.01)
C05G 5/12 (2020.01)
C05C 1/00 (2006.01)
C05G 3/90 (2020.01)
C07C 273/14 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОГО УДОБРЕНИЯ И АЗОТНО-СЕРНОГО УДОБРЕНИЯ

(31) 22158043.4

(32) 2022.02.22

(33) EP

(86) PCT/EP2023/054323

(87) WO 2023/161232 2023.08.31

(71) Заявитель:

ТЕССЕНДЕРЛО ГРУП НВ (BE)

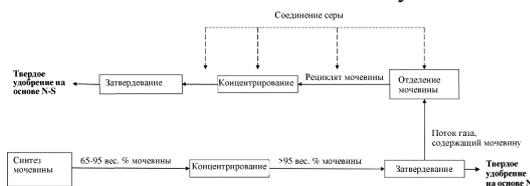
(72) Изобретатель:

Ван Каувенберг Йерун, Телен Лин
(BE), Брауэр Марк (NL), Вандендриссе
Ян (BE)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способам совместного получения твердого азотного удобрения на основе мочевины и твердого азотно-серного удобрения на основе мочевины, где мочевины, извлеченную из потока газа, полученного при обычном получении мочевины, рециркулируют и используют для получения азотно-серного удобрения, содержащего соединение серы, ингибирующее нитрификацию/уреазу, выбранное из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций. Настоящее изобретение дополнительно относится к некоторым композициям удобрений, получаемым с помощью способов по настоящему изобретению, где сульфат аммония и/или нитрат аммония дополнительно получают из потока газа и объединяют с получением азотно-серного удобрения.



A1

202491809

202491809

A1

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТНОГО УДОБРЕНИЯ И АЗОТНО-СЕРНОГО УДОБРЕНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

5 [0001] Настоящее изобретение относится к способам совместного получения твердого азотного удобрения на основе мочевины и твердого азотно-серного удобрения на основе мочевины. Настоящее изобретение дополнительно относится к определенным композициям удобрений, получаемым с помощью способов по настоящему изобретению.

Предпосылки изобретения

10 [0002] Мочевина ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) представляет собой известное азотное удобрение, которое характеризуется самым высоким содержанием азота среди всех широко применяемых твердых азотных удобрений. Более 90% мирового промышленного получения мочевины предназначено для применения в качестве удобрения.

15 [0003] Промышленное получение мочевины хорошо известно и основано на реакции диоксида углерода и аммиака при высокой температуре и высоком давлении с образованием карбамата аммония и последующим разложением карбамата аммония с образованием мочевины и воды. Данный способ осуществляют на специализированных установках для синтеза мочевины с оптимизированной переработкой реагентов и побочных продуктов, а также рекуперацией энергии.

20 [0004] Как правило, после синтеза мочевины полученный водный раствор мочевины пропускают через одну или несколько секций извлечения, где его концентрируют, а непревращенные реагенты извлекают и возвращают в реактор синтеза. Мочевину обычно концентрируют до по меньшей мере 95 вес. % мочевины перед подачей в виде высокотемпературного расплава, например, в башню приллирования или гранулятор, где она затвердевает с образованием мелких частиц (например, дробинок или гранул) под
25 воздействием потока газа, обычно воздуха окружающей среды. Поток газа, обеспечивающий затвердевание, содержит пыль и аммиак, выделяющиеся из расплава мочевины в процессе охлаждения и затвердевания, и может быть обработан для снижения содержания пыли и аммиака в нем перед высвобождением его в атмосферу.

30 [0005] В последние годы предпринимались попытки подвергнуть потоки отходов аммиака, полученные на различных стадиях способа синтеза мочевины, реакции с серной кислотой, превращения ее в сульфат аммония и извлечения сульфата аммония для применения в качестве удобрения.

[0006] В WO2006/004424 описано получение смеси мочевины и сульфата аммония путем проведения реакции *in situ* серной кислоты и аммиака в водном растворе мочевины.

[0007] В WO2014/188371 описано получение сульфата аммония путем проведения реакции аммиака, извлеченного из потока газа из отделения затвердевания в установке для получения мочевины, с серной кислотой.

5 [0008] В WO2018/092057 описано получение смеси мочевины и сульфата аммония, где часть аммиака получают из секции извлечения установки для синтеза мочевины и полученный сульфат аммония объединяют с расплавом мочевины.

[0009] Сера является частью так называемых второстепенных питательных веществ для растений и, как и первостепенные питательные вещества (NPK), является необходимой для здоровья и роста растений, хотя и в меньших количествах, чем первостепенные
10 питательные вещества. Серу называют второстепенным питательным веществом только для того, чтобы указать на ее количество, а не на ее важность для здорового роста растений и сельскохозяйственных культур. Сера является необходимой для фиксации азота в клубеньках бобовых растений и является необходимой для образования хлорофилла. Растения используют серу для получения белков, аминокислот, ферментов и витаминов для
15 здорового роста. Сера обеспечивает устойчивость к заболеванию. Большая часть серы в почве содержится в почвенных органических веществах. Однако в данной форме она является недоступной для растений. Для того, чтобы стать доступной для растений, сера должна быть сначала высвобождена из органического вещества и пройти процесс минерализации. Процесс минерализации является результатом микробной активности. В
20 данном процессе сера превращается в сульфатную форму (SO_4^{2-}), которая является легко доступной для растений. Масличным, бобовым, кормовым и некоторым овощным сельскохозяйственным культурам сера необходима в значительных количествах. Для многих сельскохозяйственных культур ее количество в растении аналогично количеству фосфора. Хотя она считается второстепенным питательным веществом, в настоящее время
25 ее начинают признавать "четвертым макропитательным веществом", наряду с азотом, фосфором и калием. Симптомы дефицита серы проявляются в виде изменения цвета на светло-зеленый или желтоватый. Растения с дефицитом характеризуются небольшим размером и замедленным ростом. Симптомы могут варьироваться в зависимости от вида растения. Например, в случае кукурузы дефицит серы проявляется в виде междужилкового
30 хлороза; в случае пшеницы все растение становится бледным, а более молодые листья проявляют больше признаков хлороза; в случае картофеля может возникать пятнистость листьев.

[0010] Тиосульфаты, полисульфиды и (би)сульфиты представляют собой серные удобрения, известные своими свойствами ингибирования уреазы и/или нитрификации. Они

не только являются высоковольтными удобрениями, поскольку обеспечивают растения необходимой серой, но и обеспечивают повышение эффективности использования азота (NUE) азотных удобрений, применяемых в сочетании с данными тиосульфатами, полисульфидами и/или (би)сульфитами. Данное свойство обусловлено их химической природой, в частности тем фактом, что сера в данных соединениях является не полностью окисленной. Соединения являются активными как ингибиторы, но при этом менее стабильными по сравнению, например, с сульфатными удобрениями, которые не проявляют какого-либо ингибирования нитрификации или мочевины. Только совсем недавно были предприняты первые попытки объединить мочевины и ингибирующие нитрификацию серные удобрения, такие как тиосульфаты, полисульфиды и/или (би)сульфиты, в одном удобном составе твердого удобрения, как описано в WO2021/076458. Недавние исследования также продемонстрировали, что для достижения эффектов ингибирования нитрификации при применении в реальных условиях важно применять корректные соотношения азота и серы.

[0011] В WO2020/033575A1 описаны различные твердые удобрения, содержащие мочевины и тиосульфаты, полисульфиды и/или (би)сульфиты, а также способы их получения.

[0012] Авторы настоящего изобретения обнаружили, что недостатком известных способов получения твердых удобрений, содержащих мочевины и серное удобрение, такое как тиосульфаты, полисульфиды и/или (би)сульфиты, является то, что в отличие от относительно стабильных (полностью окисленных) сульфат-ионов эти серные удобрения склонны к частичному разложению в ходе переработки, даже в относительно мягких условиях. В результате образуется элементарная сера и другие серосодержащие побочные продукты, которые, когда присутствуют при осуществлении способа синтеза мочевины, загрязняют оборудование для синтеза мочевины и оказывают неблагоприятный эффект на эффективность способа, механическую целостность и надежность. В частности, в традиционной установке для синтеза мочевины, где осуществляют извлечение непревращенных реагентов, происходит накопление элементарной серы и других серосодержащих побочных продуктов. Это может привести к износу оборудования, сниженной производительности синтеза мочевины, сниженной эффективности способа, увеличению объема технического обслуживания и т. п. Таким образом, существует необходимость в обеспечении альтернативных или улучшенных способов получения данных твердых удобрений.

[0013] Целью настоящего изобретения является обеспечение альтернативных или улучшенных способов получения твердых удобрений, содержащих мочевины и серные

удобрения, такие как тиосульфаты, полисульфиды и/или (би)сульфиты. Дополнительной целью настоящего изобретения является обеспечение таких способов, при которых предотвращается загрязнение установки для синтеза мочевины серосодержащими соединениями. Дополнительной целью настоящего изобретения является обеспечение таких способов, при которых повышается ценность потоков отходов.

Сущность изобретения

[0014] Авторы настоящего изобретения обнаружили, что одна или несколько целей настоящего изобретения достигаются путем совместного получения твердого азотного удобрения (например, гранул или дробинок мочевины) и твердого азотно-серного удобрения, где твердое азотно-серное удобрение получают, начиная с пыли мочевины, которую извлекают из потока газа секции затвердевания (например, башни приллирования или гранулятора), которая используется для затвердевания азотного удобрения. Это дает возможность легко переоборудовать существующую установку для синтеза мочевины для получения твердого азотно-серного удобрения без нарушения обычного получения мочевины и избежать загрязнения секции синтеза мочевины, секции выпаривания и секции затвердевания элементарной серой или другими серосодержащими побочными продуктами. Кроме того, на традиционных установках для синтеза мочевины пыль мочевины из секции затвердевания обычно либо не извлекается, либо рассматривается как побочный продукт, который рециркулируется обратно в секцию выпаривания в виде водного раствора, что приводит к дополнительному потреблению энергии испарителем. Этого можно избежать с помощью способа по настоящему изобретению, поскольку пыль мочевины преобразуется в высокоценное азотно-серное удобрение. Путем повышения ценности пыли мочевины в способе по настоящему изобретению можно также исключить добавление к мочеvine противопыльных средств (обычно мочевинового формальдегида), что обеспечивает получение более качественной мочевины (например, пригодной для применения в качестве ингредиента AdBlue®).

[0015] Таким образом, в первом аспекте настоящего изобретения предусмотрен способ получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, при этом указанный способ включает следующие стадии:

- (i) осуществление синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода с получением таким образом жидкой водной композиции, содержащей мочевины;
- (ii) концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), с получением жидкого расплава мочевины, содержащего менее 5 вес. % (в

пересчете на общий вес расплава) воды, предпочтительно более 95 вес. % (в пересчете на общий вес расплава) мочевины;

(iii) подачу расплава мочевины из стадии (ii) на стадию затвердевания в секции затвердевания, где расплав преобразуют в твердое вещество в виде частиц, с получением таким образом твердого азотного удобрения и извлечение из секции затвердевания потока газа, содержащего мочевины;

(iv) извлечение мочевины из потока газа из стадии (iii) с получением таким образом рециклята мочевины;

(v) предоставление композиции, содержащей соединение серы, выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций;

(vi) подачу рециклята мочевины из стадии (iv) на стадию концентрирования и объединения композиции, предоставленной на стадии (v), с рециклятом мочевины до, во время и/или после стадии концентрирования с получением концентрированного азото-серного потока;

(vii) подачу концентрированного азото-серного потока на стадию затвердевания в секции затвердевания, где поток преобразуют в твердое вещество в виде частиц, с получением таким образом твердого азотно-серного удобрения.

[0016] Как будет подробно объяснено в настоящем изобретении, авторы настоящего изобретения обнаружили, что описанный в данном документе способ можно комбинировать с извлечением аммиака в форме сульфата аммония или нитрата аммония. Это приводит к созданию уникальных композиций удобрений, содержащих мочевины, соединения серы по настоящему изобретению и соединения аммония, выбранное из сульфата аммония и/или нитрата аммония.

[0017] Таким образом, в другом аспекте настоящего изобретения предусмотрена композиция, содержащая по меньшей мере 50 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес композиции), по меньшей мере 10 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения серы, выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей и/или полисульфидных солей, 5-35 вес. % (в пересчете на общий вес

композиции) соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония, и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.

Краткое описание графических материалов

5 **[0018]** Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, приведенные только в качестве иллюстрации, и со ссылкой на прилагаемые графические материалы.

[0019] На фигуре 1 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по
10 настоящему изобретению, иллюстрирующее выбор различных вариантов комбинирования соединения серы с рециклятом мочевины.

[0020] На фигуре 2 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее извлечение рециклята мочевины с помощью
15 фильтров и/или циклонов для выделения пыли мочевины с последующим растворением пыли мочевины, а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0021] На фигуре 3 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по
20 настоящему изобретению, иллюстрирующее извлечение рециклята мочевины с помощью одного или нескольких скрубберов, а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0022] На фигуре 4 представлено схематическое изображение варианта осуществления
25 способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее извлечение рециклята мочевины с помощью одного или нескольких скрубберов, где конденсат от испарения потока рециклята мочевины рециркулируется с по меньшей мере частичным образованием жидкой фазы скруббера, а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения
30 соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0023] На фигуре 5 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее извлечение рециклята мочевины с помощью фильтров и/или циклонов для выделения пыли мочевины, где конденсат от испарения

потока рециклята мочевины рециркулируется с по меньшей мере частичным образованием жидкой фазы, используемой для растворения пыли мочевины, а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

5 **[0024]** На фигуре 6 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее рециркуляцию потока газа, извлеченного из
10 секции затвердевания, с получением твердого азотно-серного удобрения и объединением его с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания, с получением твердого азотного
удобрения до и/или во время отделения мочевины, а также неограничивающий выбор
различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с
рециклятом мочевины.

[0025] На фигуре 7 представлено схематическое изображение варианта осуществления
15 способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее (a) рециркуляцию потока газа, извлеченного
из секции затвердевания, с получением твердого азотно-серного удобрения и объединением его с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания, с получением твердого азотного
удобрения до и/или во время отделения мочевины в комбинации с (b) иллюстрацией
20 рециркуляции конденсата от испарения потока рециклята мочевины на стадию отделения мочевины (например, с помощью фильтров, циклонов и/или скрубберов); а также
неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы,
предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0026] На фигуре 8 представлено схематическое изображение варианта осуществления
25 способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее извлечение рециклята мочевины из первого
скруббера и извлечение аммиака в форме сульфата аммония из отходящего газа из первого
скруббера с помощью второго скруббера с использованием водной фазы, содержащей
серную кислоту, с последующим объединением по меньшей мере части потока сульфата
аммония с рециклятом мочевины до затвердевания и до, во время и/или после объединения
30 рециклята мочевины с соединением серы в соответствии с настоящим изобретением, а
также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы,
предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0027] На фигуре 9 представлено схематическое изображение варианта осуществления
способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по

настоящему изобретению, иллюстрирующее объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкого расплава мочевины из стадии (ii) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi), а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

5 [0028] На фигуре 10 представлено схематическое изображение варианта осуществления способа получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения по настоящему изобретению, иллюстрирующее объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i), до и/или во время стадии концентрирования (vi), а также неограничивающий выбор различных вариантов объединения соединения серы, предоставленного на стадии (v), с рециклятом мочевины.

[0029] На фигуре 11 показана температура плавления различных смесей мочевины и тиосульфата аммония из примера 1.

15 [0030] На фигуре 12 показана температура плавления смесей мочевины и тиосульфата аммония по сравнению со смесями мочевины и сульфата аммония, как объяснено в примере 1.

[0031] На фигуре 13 показана стабильность смеси мочевины и тиосульфата аммония при различных температурах, как объяснено в примере 2.

20 [0032] На фигуре 14 показана стабильность смеси мочевины и тиосульфата аммония в гранулированной форме при различных температурах, как объяснено в примере 2.

[0033] На фигуре 15 показана стабильность смеси мочевины и тиосульфата кальция при температуре 125°C, как объяснено в примере 2.

[0034] На фигуре 16 показана стабильность смеси мочевины и тиосульфата калия при температуре 125°C, как объяснено в примере 2.

25

Подробное описание

[0035] Используемое в данном документе выражение "включать" и его вариации, такие как "включает" и "включающий", следует истолковывать в открытом, всеохватывающем смысле, означающем, что описанный вариант осуществления включает указанные признаки, но не исключает наличия других признаков, если они не делают вариант осуществления неприменимым.

30 [0036] Используемые в данном документе выражения "один вариант осуществления", "конкретный вариант осуществления", "вариант осуществления" и т. д. следует истолковывать как означающие, что конкретный признак, структура или характеристика,

описанные в отношении варианта осуществления, включены в по меньшей мере один вариант осуществления. Таким образом, появление таких выражений в различных местах по всему настоящему описанию не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики могут
5 быть объединены любым подходящим способом в одном или нескольких вариантах осуществления. Например, некоторые признаки настоящего изобретения, которые описаны в данном документе в контексте отдельных вариантов осуществления, также явно предусмотрены в комбинации в одном варианте осуществления. В частности, явным образом предполагается, что предпочтительные варианты осуществления, описанные в
10 данном документе для каждой стадии способа, будут объединены для достижения предпочтительного общего способа.

[0037] Используемые в данном документе формы единственного числа следует истолковывать как включающие ссылку на формы множественного числа, если контекст четко не определяет иное. Следует также отметить, что термин "или" обычно используется
15 в самом широком смысле, то есть как означающий "и/или", если контекст четко не определяет иное.

[0038] Всякий раз, когда в данном документе делается ссылка на соединение, которое представляет собой соль, это следует истолковывать как включение безводной формы, а также любых сольватов (в частности гидратов) данного соединения, если явно не указано
20 иное.

[0039] Используемое в данном документе выражение "вес. %" при использовании в контексте ионного соединения (такого как тиосульфат, полисульфид, (би)сульфит или (би)сульфат) относится количеству соединения, включая его противоион(противоионы).

[0040] Используемое в данном документе выражение "твердое вещество в виде частиц" не ограничивается природой твердого вещества в виде частиц и, в частности, включает
25 гранулы, приллы, пеллеты, пастиллы и порошки.

[0041] Используемое в данном документе выражение "гранулятор с псевдооживленным слоем" включает вихревые грануляторы.

[0042] Используемое в данном документе выражение "тиосульфаты" или "тиосульфатные соли" относится к солям тиосерной кислоты, которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$).
30

[0043] Выражение "полисульфиды" или "полисульфидные соли", используемое в данном документе, может относиться к органическим или неорганическим полисульфидам, но

предпочтительно относится к неорганическим полисульфидам, которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом полисульфида (S_x^{2-}).

5 [0044] Выражение "(би)сульфиты" или "(би)сульфитные соли", используемое в данном документе, относится к солям сернистой кислоты, которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом сульфита (SO_3^{2-}) и/или бисульфита (HSO_3^-).

[0045] Выражение "(би)сульфиды" или "(би)сульфидные соли", используемое в данном документе, относится к солям H_2S , которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом сульфида (S^{2-}) и/или бисульфида (HS^-).

10 [0046] Выражение "метабисульфиты" или "метабисульфитные соли", используемое в данном документе, относится к солям, которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом ($S_2O_5^{2-}$) метабисульфида.

[0047] Выражение "дитиониты" или "дитионитовые соли", используемое в данном документе, относится к солям, которые состоят из одного или нескольких катионитов, объединенных с анионом ($S_2O_4^{2-}$) дитионита.

[0048] Выражение "(би)сульфаты" или "(би)сульфатные соли", используемое в данном документе, относится к солям серной кислоты, которые состоят из одного или нескольких катионов, объединенных с анионом сульфата (SO_4^{2-}) и/или бисульфата (HSO_4^-).

20 [0049] Используемое в данном документе выражение "элементарная сера" относится к соединениям, состоящим из серы в степени окисления 0, обычно в форме молекул S_8 .

[0050] Как будет понятно специалисту в данной области, стадии (i) – (ii) способа по настоящему изобретению описывают основные операции типичной установки для синтеза мочевины. Процесс синтеза мочевины описан в различных справочниках и является общеизвестным для специалиста. Краткое описание можно найти в WO2006/004424, от 25 страницы 2, четвертого абзаца, до страницы 5, первого абзаца, включенных в данный документ посредством ссылки.

[0051] Аммиак и диоксид углерода, применяемые на стадии (i) для синтеза мочевины, могут быть получены любым путем, например, посредством способа Габера-Боша, электрохимического получения, получения на биологической основе (например, 30 ферментации бактериями, дрожжами или другими микроорганизмами), захвата углерода из газообразных технологических потоков или из атмосферы и т. п.

[0052] В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (i) включает по меньшей мере частичное отделение мочевины от непревращенных реагентов, таких как аммиак, диоксид углерода и карбамат аммония, в одной или нескольких секциях

извлечения, в результате чего получают жидкую водную композицию, содержащую 65-95 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно получают жидкую водную композицию, содержащую 65-75 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. На фигуре 1 проиллюстрирован этот предпочтительный вариант осуществления способа по настоящему изобретению. Композиция, полученная на стадии (i) и подвергаемая стадии (ii), предпочтительно содержит низкие количества побочных продуктов и добавок, например, менее 10 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединений, отличных от мочевины и воды, предпочтительно менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединений, отличных от мочевины и воды. Обычными побочными продуктами, присутствующими в водной композиции на основе мочевины, полученной на стадии (i), являются биурет и непревращенные реагенты, такие как аммиак, CO₂ и/или карбамат аммония. В соответствии с высокопредпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения стадия (i) включает по меньшей мере частичное отделение мочевины от непревращенных реагентов, таких как аммиак, диоксид углерода и карбамат аммония, в результате чего получают жидкую водную композицию, содержащую 65-95 вес.% (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно получают жидкую водную композицию, содержащую 65-75 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, и дополнительно включает рециркуляцию по меньшей мере части непревращенных реагентов для проведения реакции синтеза мочевины. В таких вариантах осуществления способ по настоящему изобретению характеризуется тем преимуществом, что твердое удобрение на основе азота и серы, описанное в данном документе, может быть получено без загрязнения установки для синтеза мочевины соединениями серы по настоящему изобретению, элементарной серой и/или другими серосодержащими побочными продуктами, и, в частности, без накопления в установке для синтеза мочевины соединений серы по настоящему изобретению, элементарной серы и/или других серосодержащих побочных продуктов.

[0053] В высокопредпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения стадию концентрирования (ii) осуществляют путем выпаривания. Стадия (ii) может быть осуществлена как одноэтапное или многоэтапное выпаривание. Тип применяемого(применяемых) испарителя(испарителей) не является особо

ограничивающим и может, например, быть выбран из группы, состоящей из испарителей с падающей пленкой, испарителей с восходящей пленкой, испарителей с тонкой пленкой, испарителей с распределяемой пленкой, испарителей с коротким путем, испарителей с принудительной циркуляцией, кожухотрубных испарителей, пластинчатых испарителей, пластинчатых и рамных испарителей и их комбинаций. Выпаривание предпочтительно осуществляют с применением выпаривания с падающей пленкой. Испаритель(испарители) может(могут) работать в известных режимах, таких как однопроходный или многопроходный, многоэффектный, с применением тепловой рекомпрессии паров, с применением механической рекомпрессии паров и т. п. На практике стадия (ii) обычно включает по меньшей мере два этапа выпаривания, каждый из которых осуществляют при различной комбинации температуры и давления, чтобы оптимизировать эффективность способа и избежать затвердевания мочевины в испарителе (что может привести к сбою процесса и остановке установки). Типичная схема включает первую стадию выпаривания при 130°C и первом значении пониженного давления (обычно менее 500 мбар), за которой следует вторая стадия выпаривания при 137-140°C при втором значении пониженного давления, которое ниже первого значения пониженного давления (обычно менее 100 мбар). В целом, предпочтительно, чтобы температура расплава мочевины при выходе из испарителя составляла более 128°C, чтобы избежать затвердевания мочевины до того, как технологический поток войдет в заданную точку затвердевания (например, при прохождении холодных участков). В соответствии с высокопредпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения стадия (ii) включает концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), путем выпаривания и дополнительно включает рециркуляцию по меньшей мере части конденсата для проведения реакции синтеза мочевины. В таких вариантах осуществления способ по настоящему изобретению характеризуется тем преимуществом, что поскольку на данном этапе способа отсутствует соединение серы, твердое азотно-серное удобрение, как описано в данном документе, может быть получено без загрязнения установки для синтеза мочевины соединениями серы по настоящему изобретению, элементарной серой и/или другими серосодержащими побочными продуктами и, в частности, без накопления в установке для синтеза мочевины соединений серы по настоящему изобретению, элементарной серы и/или других серосодержащих побочных продуктов.

[0054] Является особенно предпочтительным, чтобы варианты осуществления настоящего изобретения, описанные в предыдущих абзацах, были объединены таким образом, чтобы рециркуляция непревращенных реагентов из секции извлечения и рециркуляция

конденсата из испарителя происходили одновременно, как это обычно происходит в интегрированной установке для синтеза мочевины.

[0055] Степень испарения, которая требуется на стадии (ii), в значительной степени зависит от максимального содержания влаги, допустимого в способе затвердевания, который применяют в секции затвердевания на стадии (iii), и возможность это оптимизировать находится в пределах обычных возможностей специалиста в данной области техники, основываясь на настоящем изобретении. Жидкий расплав мочевины, полученный на стадии (ii), содержит менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес расплава) воды, но может содержать другие соединения в дополнение к мочеvine, такие как ингредиенты удобрений (например, элементарная сера или фосфаты аммония, щелочные металлы или щелочноземельные металлы), функциональные добавки (например, мочевиновый формальдегид) или примеси (например, биурет). Высокопредпочтительно, чтобы жидкий расплав мочевины, полученный на стадии (ii), содержал более 95 вес. % (в пересчете на общий вес расплава) мочевины. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (ii) включает концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), с получением жидкого расплава мочевины, характеризующегося содержанием воды менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес жидкого расплава мочевины), предпочтительно менее 0,5 вес.%. В таких вариантах осуществления стадия (ii) предпочтительно включает двухстадийный процесс выпаривания, начиная с жидкой водной композиции, содержащей 65-75 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, которую концентрируют до 93-97 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины на первом этапе выпаривания с применением первой комбинации температуры и давления, а затем концентрируют до более чем 99 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины на втором этапе выпаривания с применением второй комбинации температуры и давления.

[0056] Секция затвердевания на стадии (iii) предпочтительно включает аппарат для затвердевания, выбранный из башни приллирования, гранулятора для получения пеллет, гранулятора с псевдооживленным слоем, барабанного гранулятора, гранулятора с падающей завесой, распылительной сушилки, лоткового гранулятора, экструдера, ротоформера, масляного приллера и устройства для уплотнения. Более предпочтительно секция затвердевания на стадии (iii) предпочтительно предусматривает аппарат для затвердевания, выбранный из башни приллирования, ротоформера, барабанного гранулятора и гранулятора с псевдооживленным слоем. В случае, если аппарат для затвердевания представляет собой башню приллирования или ротоформер, стадия (ii)

предпочтительно включает концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), с получением жидкого расплава мочевины, характеризующегося содержанием воды менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес жидкого расплава мочевины), предпочтительно мене 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес жидкого расплава мочевины). Предпочтительно это осуществляют с применением двухстадийного способа выпаривания, описанного в предыдущем абзаце. В случае, если аппарат для затвердевания представляет собой барабанный гранулятор и/или гранулятор с псевдооживленным слоем, допускаются более высокие уровни влажности, так что содержание воды менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции), предусмотренное на стадии (ii), является, как правило, достаточным.

10 Предпочтительно стадия (ii) включает концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), с получением жидкого расплава мочевины, характеризующегося содержанием воды менее 4 вес. % (в пересчете на общий вес композиции), предпочтительно менее 3 вес. % (в пересчете на общий вес композиции).

[0057] Поскольку способ по настоящему изобретению обеспечивает возможность модернизировать существующие установки для синтеза мочевины, твердое азотное удобрение, полученное на стадии (iii), как правило, будет представлять собой обычное удобрение на основе мочевины. Следовательно, в соответствии с высокопредпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения твердое вещество в виде частиц, полученное на стадии (iii), содержит более 95 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения) мочевины, предпочтительно содержит более 98 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения) мочевины. Количество биурета предпочтительно составляет менее 2 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения), более предпочтительно менее 1,5 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения), более предпочтительно менее 1,2 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения), например, менее 1,0 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения). В некоторых вариантах осуществления количество биурета составляет менее 0,5 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения), так что мочевина подходит для внекорневого применения. Обычно 0,3-0,4 вес. % формальдегида будет присутствовать в качестве средства против слеживания, наряду с аммиаком (обычно менее 500 ppm) и другими примесями.

[0058] Любой аппарат для затвердевания, используемый в секции затвердевания на стадии (iii), во время нормальной работы будет обеспечивать получение пыли мочевины, которая, если ее не обрабатывать, приводит к выбросам мочевины в окружающую атмосферу. Большинство секций затвердевания по умолчанию будут собирать газ (обычно воздух,

также называемый "газом, обеспечивающим затвердевание"), который используется для охлаждения и затвердевания расплава мочевины на стадии (ii), чтобы подвергнуть газ обработке по меньшей мере для снижения содержания в нем аммиака перед его выбрасыванием в атмосферу. Даже в случае аппаратов для затвердевания, в которых явно не используется принудительный поток газа, обеспечивающего затвердевание, таких как лотковые грануляторы или ротоформеры, окружающий воздух характеризуется высокими уровнями содержания пыли мочевины и/или аммиака, которые можно удалять из секции затвердевания с помощью обычных средств вентиляции. На большинстве установок для крупномасштабного получения мочевины применяют башню приллирования или гранулятор в псевдооживленном слое, которые имеют специализированные отверстия для входа и выхода воздуха для активного нагнетания воздушного потока. Поскольку в этих установках уже происходит специализированное удаление потока газа из аппарата для затвердевания, авторы настоящего изобретения обнаружили, что способ по настоящему изобретению является особенно предпочтительным, при этом стадию (iii) осуществляют в башне приллирования или грануляторе в псевдооживленном слое.

[0059] Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что ввиду повышения ценности пыли мочевины, полученной с помощью настоящего изобретения, нет необходимости минимизировать образование пыли с точки зрения охраны окружающей среды (хотя некоторые меры все еще могут быть желательны ввиду загрязнения технологического оборудования). Это обеспечивает дополнительное преимущество, заключающееся в том, что твердое азотное удобрение, полученное на стадии (iii), может быть получено практически без содержания мочевинового формальдегида, что обеспечивает возможность использовать мочевины для других целей, в частности в качестве ингредиента AdBlue®. Мочевинный формальдегид применяют в качестве средства против пылеобразования для минимизации образования пыли в ходе затвердевания, но он делает мочевины непригодной для определенных других вариантов применения, например, в качестве ингредиента AdBlue®. Таким образом, в предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения предусмотрен способ, описанный в данном документе, в котором расплав мочевины из стадии (ii) практически не содержит мочевинового формальдегида, предпочтительно не содержит какое-либо средство против пылеобразования.

[0060] Извлечение на стадии (iv) мочевины из потока газа из стадии (iii) с получением рециклита мочевины может осуществляться с использованием любых средств для разделения твердого вещества и газа, подходящих для отделения пыли мочевины от потока газа. В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего

изобретения количество мочевины, извлеченной на стадии (iv), находится в пределах диапазона 0,5-5% мочевины, подаваемой в секцию затвердевания на стадии (iii), предпочтительно в пределах диапазона 2-5%. В случае, если способ работает как непрерывный процесс, количество мочевины, извлеченной на стадии (iv) в течение заранее
5 определенного периода времени, находится в пределах диапазона 0,5-5% мочевины, подаваемой в секцию затвердевания на стадии (iii) в тот же период времени, предпочтительно в пределах диапазона 2-5%. Рециклят мочевины предпочтительно представляет собой жидкую водную композицию, содержащую мочевины.

[0061] В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения стадию (iv)
10 осуществляют с применением циклонов и/или фильтров с получением пыли мочевины и необязательно приведения в контакт указанной пыли мочевины с водной фазой. В таких вариантах осуществления рециклят мочевины предпочтительно получают в форме водной композиции, содержащей по меньшей мере 20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 30 вес. % (в пересчете на общий вес
15 композиции) воды, предпочтительно в форме водной композиции, содержащей 20-45 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и 55-80 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. На фигуре 2 проиллюстрирован вариант осуществления настоящего изобретения, в котором стадию (iv) осуществляют с применением циклонов и/или фильтров с получением пыли мочевины, и при этом указанную пыль мочевины
20 растворяют в водной фазе.

[0062] В альтернативном и более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения стадию (iv) осуществляют с применением скруббера, в котором поток газа приводят в контакт с водной фазой. В таких вариантах осуществления рециклят мочевины предпочтительно получают в форме водной композиции, содержащей по меньшей мере
25 25 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 30 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно в виде водной композиции, содержащей по меньшей мере 25-45 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и 55-75 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. Скруббер также
30 представляет собой оборудование, которое обеспечивает быстрый тесный контакт газообразного(газообразных) технологического(технологических) потока(потоков) и водной среды, например, колонна с падающей пленкой, набивная колонна, барботажная колонна, башня, орошаемая распыленной жидкостью, сосуд с газожидкостным перемешиванием, тарельчатая колонна, вращающийся дисковый контактный фильтр,

трубка Вентури и т. д. Функционирование таких устройств для поглощения известно специалисту в данной области, а в случае вертикальных устройств для поглощения (например, колонн, башен, орошаемых распыленной жидкостью) обычно включает введение одного или нескольких потоков газов в нижнюю часть устройства для поглощения и введение водной фазы в верхнюю часть устройства для поглощения, так что газ и водная фаза реагируют в противотоке. Водная фаза накапливается в нижней части, где указатель уровня может обеспечивать контроль уровня жидкости и активацию насоса для поддержания максимального уровня жидкости. На фигуре 3 проиллюстрирован вариант осуществления настоящего изобретения, в котором стадию (iv) осуществляют с применением скруббера.

[0063] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения водная фаза, подаваемая в скруббер, содержит кислоту, такую как щавелевая кислота, хлористоводородная кислота, серная кислота и/или азотная кислота, предпочтительно серная кислота и/или азотная кислота, более предпочтительно серная кислота, так что рециклят мочевины, полученный из скруббера, дополнительно содержит соединение аммония, выбранное из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, предпочтительно выбранное из сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, предпочтительно выбранное из сульфата аммония. Это соединение аммония будет содержаться в конечном азотно-серном удобрении наряду с по меньшей мере мочевиной и соединением серы, полученным из стадии (v). Таким образом можно получать, например, твердое азотно-серное удобрение, которое представляет собой комбинированный продукт на основе смеси мочевины-тиосульфат-сульфат/нитрат/хлорид/оксалат. Как очевидно из вышеизложенных предпочтительных вариантов осуществления, использование хлористоводородной кислоты и ассоциированное с ним получение хлорида аммония является значительно менее предпочтительным, чем использование щавелевой кислоты, серной или азотной кислоты и ассоциированное с ним получение сульфата или нитрата аммония, поскольку хлоридный стресс приводит к проблемам, связанным с коррозией, в установках для получения мочевины. Более предпочтительным является применение щавелевой или серной кислоты и ассоциированное с ними получение оксалата или сульфата аммония, при этом наиболее предпочтительным является сульфат аммония.

[0064] Однако является высокопредпочтительным, чтобы водная фаза, подаваемая в скруббер, практически не содержала кислоты, в частности практически не содержала щавелевой кислоты, серной кислоты, хлористоводородной кислоты и азотной кислоты,

таким образом, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций. Это обеспечивает максимальную гибкость в корректировании композиции конечного азотно-серного удобрения, полученного на стадии (vii). Например, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения в поток рециклята мочевины не добавляют соединения аммония, выбранное из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, так что конечное азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), практически не содержит соединения аммония, выбранного из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций. В других вариантах осуществления настоящего изобретения конечное азотно-серное удобрение действительно содержит соединения аммония, выбранное из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, однако путем получения рециклята мочевины, который практически не содержит соединения аммония из скруббера, выбранного из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, концентрацию соединения аммония можно легко контролировать.

[0065] Соответственно, в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (iv) включает приведение в первом скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит кислоты, в частности практически не содержит щавелевой кислоты, хлористоводородной кислоты, серной кислоты и/или азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония и нитрата аммония; извлечение отходящего газа из первого скруббера и приведение отходящего газа из первого скруббера во втором скруббере в контакт с водной фазой, содержащей щавелевую кислоту, хлористоводородную кислоту, серную кислоту и/или азотную кислоту, предпочтительно серную кислоту и/или азотную кислоту, более предпочтительно серную кислоту, так, чтобы получить водный поток соединения аммония. Затем поток соединения аммония можно либо использовать для других целей, либо, как в некоторых предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения, по меньшей мере часть потока соединения аммония объединяют с рециклятом мочевины перед затвердеванием на стадии (vii), а также до, во время и/или после объединения рециклята мочевины с соединением серы на стадии (v), так что конечное азотно-серное удобрение содержит соединения аммония, выбранное из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, предпочтительно сульфата аммония,

наряду с по меньшей мере мочевиной и соединением серы из стадии (v). На фигуре 8 проиллюстрирован вариант осуществления настоящего изобретения, в котором стадия (iv) включает приведение в первом скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит кислоты, в частности практически не содержит щавелевой кислоты, хлористоводородной кислоты, серной кислоты и/или азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из оксалата аммония, хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций; извлечение отходящего газа из первого скруббера и приведение отходящего газа из первого скруббера во втором скруббере в контакт с водной фазой, содержащей серную кислоту, так, чтобы получить водный поток сульфата аммония. В варианте осуществления на фигуре 8 дополнительно проиллюстрировано, что этот водный поток сульфата аммония можно объединять с потоком рециклята мочевины в требуемом количестве, что демонстрирует неограничивающее число иллюстративных точек способа, в которых можно вводить сульфат аммония.

[0066] В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из солей щелочных металлов, солей щелочноземельных металлов, солей железа, солей аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из солей кальция, солей магния, солей калия, солей аммония, солей марганца, солей железа, солей аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из солей калия, солей кальция, солей аммония и их комбинаций, наиболее предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), представляет собой соль аммония. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения соединение серы, предоставленное на стадии (v), представляет собой тиосульфатную соль. Из этого следует, что в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов щелочных металлов, тиосульфатов щелочноземельных металлов, тиосульфатов железа, тиосульфатов аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов кальция, тиосульфатов магния, тиосульфатов калия, тиосульфатов аммония, тиосульфатов марганца, тиосульфатов железа, тиосульфатов аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов калия, тиосульфатов кальция,

тиосульфатов аммония и их комбинаций, наиболее предпочтительно соединение серы, предоставленное на стадии (v), представляет собой тиосульфат аммония.

[0067] Композиция, содержащая соединение серы из стадии (v), может быть получена в виде твердого вещества, жидкости или суспензии. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения композиция, предоставленная на стадии (v), получена в форме твердого вещества, предпочтительно в форме твердого вещества, содержащего более 90 вес. % (в пересчете на общий вес твердого вещества) соединения серы, более предпочтительно в форме твердого вещества, содержащего более 90 вес. % (в пересчете на общий вес твердого вещества) соединения серы, и характеризуется содержанием воды менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес твердого вещества), более предпочтительно в форме твердого вещества, содержащего более 90 вес. % (в пересчете на общий вес твердого вещества) соединения серы, и характеризуется содержанием воды менее 3 вес. % (в пересчете на общий вес твердого вещества).

[0068] В альтернативных высокопредпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения композиция, предоставленная на стадии (v), получена в форме водного раствора соединения серы, предпочтительно в форме водного раствора соединения серы, содержащего по меньшей мере 15 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) соединения серы, предпочтительно по меньшей мере 30 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) соединения серы. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения соединение серы, предоставленное на стадии (v), представляет собой тиосульфат, и композиция, предоставленная на стадии (v), предоставлена в форме водного раствора, содержащего:

- тиосульфат аммония в количестве, обеспечивающем содержание азота (в виде аммонийного азота) более 10 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) и содержание серы более 24 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)); или

- тиосульфат калия в количестве, обеспечивающем содержание калия (в виде K_2O) более 22 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) и содержание серы более 15 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)); или

- тиосульфат кальция в количестве, обеспечивающем содержание кальция более 5 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) и содержание

серы более 8 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)); или

- тиосульфат магния в количестве, обеспечивающем содержание магния более 3 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) и содержание серы более 8 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v));

предпочтительно

10 - тиосульфат аммония в количестве, обеспечивающем содержание азота (в виде аммонийного азота) более 10 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)) и содержание серы более 26 вес. % (в пересчете на общий вес водного раствора, предоставленного на стадии (v)).

Преимущественно способ по настоящему изобретению обеспечивает получение твердого азотно-серного удобрения из коммерчески доступных жидких удобрений, например, начиная с жидкого тиосульфатного продукта, который получают и продают в исходном виде (например, Thio-Sul®, KTS®, CaTs или MagThio®, доступные от компании Tessengerlo Group NV или ее дочерних предприятий). Преимущественно данные продукты, которые уже содержат высокие концентрации тиосульфата, близкие к пределу растворимости, могут применяться для удобного добавления тиосульфата к рецикляту мочевины с минимальным введением воды, которую необходимо подвергнуть выпариванию перед затвердеванием.

20 **[0069]** Композицию, предоставленную на стадии (v), можно объединять с рециклятом мочевины в любой момент до, во время и/или после концентрирования рециклята мочевины. Предпочтительно композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины в любой момент до или во время, предпочтительно до, концентрирования рециклята мочевины с получением концентрированного азото-серного потока. Пунктирная линия на фигурах 1-10 иллюстрирует неограничивающее число иллюстративных точек способа, в которых можно вводить соединение серы, предоставленное на стадии (v), например:

а) во время стадии (iv), например, путем использования композиции, предоставленной на стадии (v), в качестве (части или всей) водной фазы скруббера, применяемого на стадии (iv), или путем использования композиции, предоставленной на стадии (v), в качестве (части или всей) водной фазы, используемой для растворения пыли мочевины, извлеченной на стадии (iv), с использованием циклонов и/или фильтров; и/или

- b) после стадии (iv), но перед концентрированием рециклята мочевины, например, путем простого поточного смешивания;
- c) во время концентрирования рециклята мочевины, например, путем добавления в испаритель; и/или
- 5 d) после концентрирования рециклята мочевины, но перед стадией затвердевания (vii), например, путем простого поточного смешивания перед секцией затвердевания; и/или
- e) внутри секции затвердевания на стадии (vii), например, путем смешивания внутри аппарата для затвердевания.

10 Специалисту в данной области будет понятно, что способы a) - d) приводят к получению в результате однородного твердого вещества в виде частиц, тогда как способ e) может обеспечивать получение неоднородного твердого вещества в виде частиц, такого как гранула с покрытием.

В высокопредпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения композиция, предоставленная на стадии (v), предусмотрена в форме водного раствора соединения серы, как описано в данном документе ранее, и композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины до и/или во время стадии концентрирования рециклята мочевины. Это имеет преимущество в том, что вода, введенная посредством композиции, предоставленной на стадии (v), может быть, по меньшей мере частично, удалена перед стадией затвердевания (vii).

[0070] Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в зависимости от требуемых объемов производства и параметров способа может быть предпочтительно объединять рециклят мочевины с обычными потоками мочевины на стадии (i) и/или (ii). Преимущество такой схемы переработки заключается в том, что объемы производства азотно-серного удобрения могут быть увеличены за пределы количества мочевины, доступного из потока рециклята. Еще одним дополнительным преимуществом является то, что содержание воды в потоке рециклята мочевины (которое может быть относительно высоким, в частности, в случае использования скрубберов, как описано в других частях данного документа) может быть уменьшено путем добавления более концентрированной мочевины перед подачей рециклята мочевины в испаритель. Поток вымывания обычных потоков мочевины из стадии (i) и/или (ii) может использоваться таким образом, чтобы одновременно можно было также получать твердое азотное удобрение. Следовательно, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения способ получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, как описано в данном

документе, дополнительно включает объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i) и/или часть жидкого расплава мочевины из стадии (ii) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi). Предпочтительно, чтобы жидкую водную композицию, содержащую мочевины из стадии (i) и/или жидкий расплав мочевины из стадии (ii), разделяли на по меньшей мере два потока, где один используется для получения твердого азотного удобрения в соответствии со стадией (iii), а другой поток используется для получения твердого азотно-серного удобрения путем объединения с рециклятом мочевины из стадии (iv) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi). В случае, если рециклят мочевины объединяют с частью жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i), предпочтительно, чтобы это происходило до и/или во время стадии концентрирования (vi). Это дает возможность в значительной степени удалить содержание воды, введенное посредством жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i), перед стадией затвердевания (vii). На фигуре 9 проиллюстрирован вариант осуществления настоящего изобретения, включающий объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкого расплава мочевины из стадии (ii) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi). На фигуре 10 проиллюстрирован вариант осуществления настоящего изобретения, включающий объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i), до и/или во время стадии концентрирования (vi). Явно предусматривается, что варианты осуществления способа, включающего объединение рециклята с частью обычных потоков мочевины из стадии (i) и/или (ii) (такие как варианты осуществления на фигурах 9 и 10), комбинируются с другими вариантами осуществления настоящего изобретения, описанными в данном документе, такими как, в конкретных вариантах осуществления, включающие рециркуляцию конденсата испарения, полученного на стадии (vi), на стадию (iv), как описано в других частях данного документа, и/или варианты осуществления, включающие извлечение из секции затвердевания на стадии (vii) потока газа, содержащего мочевины и соединение серы, и объединение указанного потока газа с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания на стадии (iii), как описано в других частях данного документа.

[0071] Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что в зависимости от требуемых объемов производства и параметров способа может быть предпочтительно объединять рециклят мочевины с некондиционной мочевиной, полученной в процессе осуществления стадий (i) – (iii). Следовательно, в некоторых вариантах осуществления способы по настоящему изобретению включают стадии:

- (a) определения одного или нескольких критериев качества для твердого азотного удобрения из стадии (iii);
- (b) определения соответствия по меньшей мере одному из критериев качества для твердого азотного удобрения, полученного на стадии (a), и выбор твердого азотного удобрения, которое не соответствует по меньшей мере одному из критериев качества, определенных на стадии (a); и
- (c) объединение по меньшей мере части твердого азотного удобрения, выбранного на стадии (b), с рециклятом мочевины, полученным на стадии (iv), до, во время и/или после стадии концентрирования (vi).
- 10 Предпочтительно критерии качества, определенные на стадии (a), включают один или оба из следующих критериев:
- уровень содержания биурета менее 1,2 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотного удобрения);
 - размер частиц находится в пределах диапазона 1-4 мм.
- 15 Твердое азотное удобрение считается не соответствующим требованиям, если содержание биурета в нем превышает 1,2 вес. % или размер частиц находится за пределами диапазона 1-4 мм. Предпочтительным критерием качества является размер частиц, находящийся в пределах диапазона 1-4 мм, поскольку выбор не соответствующего требованиям твердого азотного удобрения легко осуществляется путем осуществления операции отбора.
- 20 **[0072]** Авторы настоящего изобретения также обнаружили, что в зависимости от требуемых объемов производства и параметров способа может быть предпочтительно объединять рециклят мочевины с промывной водой из секции затвердевания, получаемой в результате технического обслуживания секции затвердевания, в частности, аппарата для затвердевания, предусмотренного в секции затвердевания. Следовательно, в некоторых
- 25 вариантах осуществления способы по настоящему изобретению включают стадию объединения промывной воды из секции затвердевания, получаемой в результате технического обслуживания секции затвердевания, с рециклятом мочевины из стадии (iv) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi).
- [0073]** В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего
- 30 изобретения стадию концентрирования (vi) осуществляют путем выпаривания. Стадия концентрирования (vi) может быть осуществлена как одноэтапное или многоэтапное выпаривание. Тип применяемого(применяемых) испарителя(испарителей) не является особо ограничивающим и может быть, например, выбран из испарителей с падающей пленкой, испарителей с восходящей пленкой, испарителей с тонкой пленкой, испарителей

с распределяемой пленкой, испарителей с коротким путем, испарителей с принудительной циркуляцией, пластинчатых испарителей, пластинчатых и рамных испарителей, кожухотрубных испарителей и их комбинаций. Выпаривание на стадии (vi) предпочтительно осуществляют с применением выпаривания с падающей пленкой, выпаривания с распределяемой пленкой и их комбинаций. Испаритель(испарители) может(могут) работать в известных режимах, таких как одно- или многопроходный, многоэффектный, с применением термической рекомпрессии пара, с применением механической рекомпрессии пара и т. д. Специалисту в данной области будет понятно, что если рециклят мочевины предусмотрен не в виде водной композиции, а в виде обычной пыли мочевины, то необходимо:

- получить композицию из стадии (v) в форме водного раствора соединения серы, как описано в других частях данного документа, и объединить ее с рециклятом мочевины из стадии (iv) по меньшей мере частично до и/или во время стадии концентрирования (vi); и/или
- объединить рециклят мочевины из стадии (iv) с частью жидкой водной композиции, содержащей мочевины из стадии (i), по меньшей мере частично до и/или во время стадии концентрирования (vi).

[0074] В соответствии с высокопредпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины путем выпаривания и дополнительно включает рециркуляцию по меньшей мере части конденсата для извлечения мочевины на стадии (iv). В таких вариантах осуществления способ по настоящему изобретению характеризуется тем преимуществом, что поскольку серосодержащие потоки проходят через специализированный испаритель, твердое удобрение на основе азота и серы, описанное в данном документе, может быть получено без загрязнения установки для синтеза мочевины соединениями серы по настоящему изобретению, элементарной серой и/или другими серосодержащими побочными продуктами и, в частности, без накопления в установке для синтеза мочевины соединений серы по настоящему изобретению, элементарной серы и/или других серосодержащих побочных продуктов.

[0075] В особенно предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (iv) включает отделение пыли мочевины от потока газа с применением скруббера, как описано в данном документе ранее; при этом стадию концентрирования (vi) осуществляют путем выпаривания, как описано в данном документе ранее; и по меньшей мере часть конденсата из испарителя рециркулируют в скруббер из стадии (iv) с

образованием по меньшей мере части водной фазы, подаваемой в скруббер. Данный вариант осуществления проиллюстрирован на фигуре 4. В альтернативных вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (iv) включает извлечение мочевины из потока газа с применением циклонов и/или фильтров с получением таким образом пыли мочевины и приведение указанной пыли мочевины в контакт с водной фазой, как описано в данном документе ранее; при этом стадию концентрирования (vi) осуществляют путем выпаривания, как описано в данном документе ранее; и по меньшей мере часть конденсата из испарителя рециркулируют в скруббер из стадии (iv) с образованием по меньшей мере части водной фазы, используемой для растворения пыли мочевины. Данный вариант осуществления проиллюстрирован на фигуре 5.

[0076] Является особенно предпочтительным, чтобы варианты осуществления настоящего изобретения, описанные в других частях данного документа, в которых указана рециркуляция непревращенных реагентов из секции извлечения и рециркуляция конденсата испарителя из испарителя на стадии (ii), объединяли с рециркуляцией конденсата из испарителя на стадии (vi) для извлечения мочевины на стадии (iv), как описано в предыдущих абзацах. Таким образом может быть достигнут оптимизированный и эффективный способ.

[0077] Степень испарения, которая требуется на стадии (vi), в значительной степени зависит от максимального содержания влаги, допустимого в способе затвердевания, который применяют в секции затвердевания на стадии (vii), и возможность это оптимизировать находится в пределах обычных возможностей специалиста в данной области техники, основываясь на настоящем изобретении. В соответствии с высокопредпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения концентрированный азото-серный поток из стадии (vi) представляет собой расплав мочевины, где объединенное количество мочевины и соединения серы, содержащихся в концентрированном азото-серном потоке, составляет по меньшей мере 95 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно по меньшей мере 99 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока). В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины с получением концентрированного азото-серного потока, который представляет собой расплав мочевины, характеризующийся содержанием воды менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока).

[0078] В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения температура концентрированного азото-серного потока составляет более 128°C, чтобы избежать затвердевания мочевины до того, как технологический поток войдет в точку затвердевания (например, при прохождении холодных участков). В альтернативных и предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения выпаривание на стадии (vi) осуществляют при температуре менее 128°C, предпочтительно при температуре, равной 125°C или меньше, более предпочтительно при температуре в пределах диапазона 100-125°C. В частности, предусматривается температура в пределах диапазона 110-125°C, как например 110-120°C. Этого можно достичь с использованием концентрированного азото-серного потока, который содержит 30-90 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) мочевины и 10-70 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) соединения серы, предпочтительно с использованием концентрированного азото-серного потока, который содержит 70-90 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) мочевины и 10-30 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) соединения серы. Как показано в прилагаемых примерах, авторы настоящего изобретения обнаружили, что при таких соотношениях мочевины:соединение серы происходит значительное снижение температуры плавления, так что температура испарения может быть снижена без риска затвердевания мочевины. Работа испарителя при температуре менее 128°C имеет преимущество в том, что происходит меньшее разложение соединения серы и можно снизить затраты энергии. Аналогично, транспортировка азото-серного потока в секцию затвердевания может происходить при пониженных температурах без риска затвердевания мочевины. Следовательно, предпочтительно, чтобы температуру концентрированного азото-серного потока поддерживали ниже 128°C в течение практически всего процесса между моментом объединения композиции, предоставленной на стадии (v), с рециклятом мочевины и моментом, когда его подают в аппарат для затвердевания, применяемый в секции затвердевания на стадии (vii). Температуру предпочтительно поддерживают равной 125°C или ниже, более предпочтительно в пределах диапазона 100-125°C. В частности, предусматривается температура в пределах диапазона 110-125°C, например 110-120°C. Как поясняется в других частях данного документа, момент объединения композиции, предоставленной на стадии (v), с рециклятом мочевины может происходить до, во время и/или после выпаривания на стадии (vi). Если это будет сделано после выпаривания на стадии (vi), то испаритель необходимо будет эксплуатировать при температуре выше 128°C, чтобы избежать затвердевания мочевины в испарителе, однако температуру во время транспортировки расплава из испарителя в секцию затвердевания на стадии (vii) можно

снижать до уровня ниже 128°C, как только композиция, предоставленная на стадии (v), будет объединена с рециклятом мочевины. Следовательно, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления предусмотрен способ по настоящему изобретению, где композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины перед выпариванием в таком количестве, чтобы концентрированный азото-серный поток содержал 70-90 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) мочевины и 10-30 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) соединения серы, где композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины, предпочтительно перед выпариванием на стадии (vi), и где:

- 10 • стадию концентрирования (vi) осуществляют путем выпаривания при температуре менее 128°C, предпочтительно при температуре, равной 125°C или меньше, наиболее предпочтительно при температуре в пределах диапазона 100-125°C; и/или
- температура концентрированного азото-серного потока поддерживается ниже 128°C в течение практически всего процесса между моментом объединения композиции, предоставленной на стадии (v), с рециклятом мочевины и моментом, когда его подают в аппарат для затвердевания, предусмотренный в секции затвердевания на 15 стадии (vii), предпочтительно она равняется 125°C или ниже, более предпочтительно находится в пределах диапазона 100-125°C.

[0079] Аппарат для затвердевания, предусмотренный в секции затвердевания на стадии 20 (vii), предпочтительно выбран из башни приллирования, гранулятора для получения пеллет, гранулятора с псевдооживленным слоем, барабанного гранулятора, гранулятора с падающей завесой, распылительной сушилки, лоткового гранулятора, экструдера, ротоформера, масляного приллера и устройства для уплотнения. Более предпочтительно аппарат для затвердевания, предусмотренный в секции затвердевания на стадии (vii), 25 выбран из башни приллирования, ротоформера, барабанного гранулятора и гранулятора с псевдооживленным слоем. В случае, если аппарат для затвердевания представляет собой башню приллирования или ротоформер, стадия (vi) предпочтительно включает концентрирование рециклята мочевины с получением концентрированного азото-серного потока, характеризующегося содержанием воды менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока). В случае, если аппарат для затвердевания представляет собой барабанный гранулятор и/или гранулятор с псевдооживленным слоем, допускаются более высокие уровни влажности, так что обычно 30 достаточно, если стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины с

получением концентрированного азото-серного потока, характеризующегося содержанием воды менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно менее 4 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока).

5 **[0080]** В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (vii) включает извлечение из секции затвердевания потока газа, содержащего мочевины и соединение серы, и объединение указанного потока газа с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания на стадии (iii); и при этом стадия (iv) включает извлечение мочевины из объединенных потоков газов с получением рециклята мочевины. Данный вариант
10 осуществления проиллюстрирован на фигуре 6. В более предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины путем выпаривания и дополнительно включает рециркуляцию по меньшей мере части конденсата для извлечения мочевины на стадии (iv), а стадия (vii) включает извлечение из секции затвердевания потока газа, содержащего мочевины и соединение
15 серы, и объединение указанного потока газа с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания на стадии (iii); и при этом стадия (iv) включает извлечение мочевины из объединенных потоков газов с получением рециклята мочевины. Данный вариант осуществления проиллюстрирован на фигуре 7.

[0081] Композицию из стадии (v) можно объединять с рециклятом мочевины в любом
20 соотношении в зависимости от требуемых свойств конечного азотно-серного удобрения. В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины в таком количестве, что концентрированный азото-серный поток составляет 1-99 вес. % (в пересчете на сухой вес азото-серного потока) мочевины и 1-99 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы. Во всех вариантах
25 осуществления в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, чтобы объединенное количество мочевины, соединения серы, сульфата аммония и нитрата аммония, содержащихся в концентрированном потоке мочевины и тиосульфата из стадии (vi), составляло по меньшей мере 95 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно по меньшей мере 97 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока), более предпочтительно по меньшей мере
30 99 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока).

[0082] Более предпочтительно общее количество мочевины и соединения серы, содержащихся в концентрированном потоке мочевины и тиосульфата из стадии (vi),

составляло по меньшей мере 95 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока), предпочтительно по меньшей мере 97 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока), более предпочтительно по меньшей мере 99 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока). Как будет

5 понятно специалисту, это соответствует вариантам осуществления, где концентрированный поток мочевины и тиосульфата из стадии (vi) содержит небольшое количество соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония, или даже практически не содержит соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония. Как поясняется в других частях данного документа, это может быть

10 достигнуто, например, с помощью способов по настоящему изобретению, в которых стадия (iv) включает приведение в скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит серной кислоты и азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония.

15 **[0083]** В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины в таком количестве, чтобы концентрированный азото-серный поток содержал 10-99 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины и 1-90 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы,

20 предпочтительно 50-95 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины и 5-50 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы, более предпочтительно 70-90 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины и 10-30 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы, наиболее

25 предпочтительно 75-85 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины и 15-25 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы. Эта наиболее предпочтительная композиция является агрономически оптимизированной в отношении норм внесения серы и азота и обеспечивает присутствие достаточного количества соединения серы для проявления значительного

30 эффекта ингибирования нитрификации и/или уреазы, но в то же время, как поясняется в других частях данного документа, она также обеспечивает осуществление стадии выпаривания в более мягких условиях, чем в случае обычной переработки мочевины, благодаря снижению температуры плавления, наблюдаемому при таких соотношениях мочевины:соединение серы.

[0084] В альтернативных вариантах осуществления настоящего изобретения композицию, предоставленную на стадии (v), объединяют с рециклятом мочевины в таком количестве, чтобы концентрированный азото-серный поток содержал 1-99 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы и 1-90 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины, предпочтительно 50-95 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы и 5-50 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины, более предпочтительно 70-90 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы и 10-30 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины, наиболее предпочтительно 75-85 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) соединения серы и 15-25 вес. % (в пересчете на сухой вес концентрированного азото-серного потока) мочевины.

[0085] Как будет понятно специалисту в данной области, способ по настоящему изобретению обеспечивает возможность одновременного совместного получения удобрения на основе мочевины и удобрения на основе мочевины и соединения серы (например, мочевины и тиосульфата). Следовательно, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения представлен способ одновременного совместного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения. Предпочтительно способ представлен для одновременного совместного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, в котором стадии (ii) и (iii) осуществляют одновременно со стадиями (vi) и (vii), где

- стадия (ii) включает концентрирование жидкой композиции из стадии (i) в первом испарителе, как описано в данном документе;
- стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины из стадии (iv) во втором испарителе, как описано в данном документе, при этом второй испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от первого испарителя, применяемого на стадии (ii); и
- стадию (iii) осуществляют в первом аппарате для затвердевания и стадию (vii) осуществляют с применением второго аппарата для затвердевания, отличного от первого аппарата для затвердевания из стадии (iii).

Этот вариант осуществления имеет преимущество в том, что доступна большая производственная мощность и предотвращается взаимное загрязнение, но это требует инвестиций в две отдельные производственные линии, поскольку испаритель и аппарат для

затвердевания, применяемые для твердого азотного удобрения, отличаются от испарителя и аппарата для затвердевания, применяемых для твердого азотно-серного удобрения. Первый и второй аппараты для затвердевания могут представлять собой аппарат одного и того же типа (например, первый и второй грануляторы с псевдооживленным слоем), при условии, что они представляют собой различные блоки, что позволяет, например, избежать взаимного загрязнения и обеспечить возможность одновременного совместного получения.

5 [0086] Как будет понятно специалисту в данной области, способ по настоящему изобретению также обеспечивает возможность поочередного получения удобрения на основе мочевины и удобрения на основе мочевины и соединения серы (например, мочевины и тиосульфата). Следовательно, в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения представлен способ поочередного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения. Предпочтительно представлен способ для поочередного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, в котором стадию (iii) осуществляют в течение первого периода и стадию (vii) осуществляют в течение последующего второго периода, при этом

10 -стадия (ii) включает концентрирование жидкой композиции из стадии (i) в испарителе, как описано в данном документе;

-стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины из стадии (iv) в испарителе, как описано в данном документе, при этом испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от испарителя, применяемого на стадии (ii);

20 -стадия (vi) может быть осуществлена в течение первого и/или второго периода, при этом если стадию (vi) осуществляют, по меньшей мере частично, в течение первого периода, второй испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от первого испарителя, применяемого на стадии (ii); и

25 -стадию (iii) осуществляют в первом аппарате для затвердевания и стадию (vii) осуществляют с применением такого же аппарата для затвердевания, как и на стадии (iii).

30 По меньшей мере часть рециклята мочевины, полученного на стадии (iv), хранят во время первого периода для использования во втором периоде.

Преимущество данного варианта осуществления заключается в том, что твердые азотно-серное удобрение можно получать без необходимости инвестиции в отдельный аппарат для

затвердевания, однако требуется хранение рециклята мочевины до начала получения азотно-серного удобрения.

[0087] В некоторых вариантах осуществления стадия (vii) способа по настоящему изобретению дополнительно включает подвергание твердого азотно-серного удобрения 5 стадии высушивания. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что это может быть применимо для устранения следов влаги из твердого азотно-серного удобрения.

[0088] Способ по настоящему изобретению может быть осуществлен в периодическом, полунепрерывном или непрерывном режиме, но предпочтительно его осуществляют в непрерывном режиме.

10 **[0089]** Как объяснялось в данном документе ранее, конкретные варианты осуществления способа по настоящему изобретению приводят к получению в результате твердого азотно-серного удобрения, содержащего мочевины, соединение серы и дополнительно содержащего сульфат аммония и/или нитрат аммония. Это, в частности, относится к 15 способу по настоящему изобретению, в котором стадию (iv) осуществляют с применением скруббера, в котором поток газа из стадии (iii) приводят в контакт с водным раствором, где

(a) водная фаза, подаваемая в скруббер, содержит серную кислоту и/или азотную кислоту, так что рециклят мочевины, полученный из скруббера, дополнительно содержит соединение аммония, выбранное из сульфата аммония и/или нитрата аммония; или

20 (b) стадия (iv) включает приведение в первом скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит серной кислоты и/или азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония; извлечение отходящего газа из первого скруббера и приведение 25 отходящего газа из первого скруббера во втором скруббере в контакт с водной фазой, содержащей серную кислоту и/или азотную кислоту, так, чтобы получить водный поток соединения аммония, где по меньшей мере часть потока соединения аммония объединяют с рециклятом мочевины перед затвердеванием на стадии (vii), а также до, во время и/или после объединения рециклята мочевины с серой из стадии 30 (v).

В таких вариантах осуществления способа по настоящему изобретению, в частности, когда способ соответствует (b), является особенно предпочтительным, чтобы мочевины, соединение серы и соединение аммония объединяли в таких соотношениях, при которых твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержало по меньшей мере

50 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения), по меньшей мере 10 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения серы, 5-35 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения аммония и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды. Предпочтительно твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержит менее 2 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, предпочтительно менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, наиболее предпочтительно менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды. Более предпочтительно твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержит по меньшей мере 70 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения), 10-25 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения серы, 5-20 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения аммония и менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды.

[0090] В другом аспекте изобретения предусмотрено твердое азотно-серное удобрение, получаемое с помощью способа по настоящему изобретению, в котором стадию (iv) осуществляют с применением скруббера, в котором поток газа из стадии (iii) приводят в контакт с водным раствором, где

- (a) водная фаза, подаваемая в скруббер, содержит серную кислоту и/или азотную кислоту, так что рециклят мочевины, полученный из скруббера, дополнительно содержит соединение аммония, выбранное из сульфата аммония и/или нитрата аммония; или
- (b) стадия (iv) включает приведение в первом скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит серной кислоты и/или азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония; извлечение отходящего газа из первого скруббера и приведение отходящего газа из первого скруббера во втором скруббере в контакт с водной фазой, содержащей серную кислоту и/или азотную кислоту, так, чтобы получить водный поток соединения аммония, где по меньшей мере часть потока соединения аммония объединяют с рециклятом мочевины перед затвердеванием на стадии (vii),

а также до, во время и/или после объединения рециклята мочевины с серой из стадии (v).

В таких вариантах осуществления способа по настоящему изобретению, в частности, когда способ соответствует (b), является особенно предпочтительным, чтобы мочевины, соединение серы и соединение аммония объединяли в таких соотношениях, при которых твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержало по меньшей мере 50 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения), по меньшей мере 10 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения серы, 5-35 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения аммония и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды. Предпочтительно твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержит менее 2 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, предпочтительно менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, наиболее предпочтительно менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды. Более предпочтительно твердое азотно-серное удобрение, полученное на стадии (vii), содержит по меньшей мере 70 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения), 10-25 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения серы, 5-20 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) соединения аммония и менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды, предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес твердого азотно-серного удобрения) воды.

[0091] Во всех вариантах осуществления способа, описанного в данном документе, предпочтительно, чтобы твердое азотно-серное удобрение содержало мочевины и соединение серы, предоставленное на стадии (v), в таком количестве, чтобы соотношение (вес/вес) "N из мочевины" и "S из соединения серы" составляло не более приблизительно 8:1, предпочтительно не более приблизительно 7,5:1, более предпочтительно не более приблизительно 7:1 и по меньшей мере приблизительно 1,1:1, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1,5:1, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2:1, где N относится к общему количеству азота (N) из мочевины в твердом азотно-серном удобрении, а S относится к общему количеству серы (S) из соединения серы в твердом азотно-серном удобрении.

[0092] В другом аспекте настоящего изобретения предусмотрена твердая композиция, предпочтительно твердое удобрение, содержащая мочевины, соединение серы, выбранное

из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций, и
5 соединение аммония, выбранное из сульфата аммония и/или нитрата аммония, и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. Предпочтительно объединенное количество мочевины, соединения серы и соединения аммония составляет по меньшей мере 95 вес. % (в пересчете на сухой вес твердой композиции), предпочтительно по меньшей мере 97 вес. % (в пересчете на сухой вес твердой композиции), более предпочтительно по
10 меньшей мере 99 вес. % (в пересчете на сухой вес твердой композиции).

[0093] В предпочтительных вариантах осуществления твердая композиция по настоящему изобретению содержит по меньшей мере 50 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес композиции), по меньшей мере 10 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения серы, выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей,
15 (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций, 5-35 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата
20 аммония, и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. Предпочтительно композиция содержит менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды. Более предпочтительно композиция содержит по меньшей мере 70 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес композиции), по меньшей мере 10-25 вес. % (в пересчете на общий вес
25 композиции) соединения серы, выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей и/или полисульфидных солей, 5-20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония, и менее 1 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно менее 0,5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.

[0094] В предпочтительных вариантах осуществления композиции по настоящему изобретению соединение серы выбрано из группы, состоящей из солей щелочных металлов, солей щелочноземельных металлов, солей железа, солей аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы выбрано из группы, состоящей из солей кальция, солей магния, солей калия, солей аммония, солей марганца, солей железа, солей аммония и их

комбинаций, более предпочтительно соединение серы выбрано из группы, состоящей из солей калия, солей кальция, солей аммония и их комбинаций, наиболее предпочтительно соединение серы представляет собой соль аммония. В предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения соединение серы представляет собой тиосульфатную соль. Из этого следует, что в соответствии с особенно предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения соединение серы выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов щелочных металлов, тиосульфатов щелочноземельных металлов, тиосульфатов железа, тиосульфатов аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов кальция, тиосульфатов магния, тиосульфатов калия, тиосульфатов аммония, тиосульфатов марганца, тиосульфатов железа, тиосульфатов аммония и их комбинаций, более предпочтительно соединение серы выбрано из группы, состоящей из тиосульфатов калия, тиосульфатов кальция, тиосульфатов аммония и их комбинаций, наиболее предпочтительно соединение серы представляет собой тиосульфат аммония.

[0095] В предпочтительных вариантах осуществления композиция по настоящему изобретению представляет собой одиночную частицу твердого вещества в виде частиц, предпочтительно однородную одиночную частицу, более предпочтительно однородную гранулу, дробинку, пеллету или пастилку.

[0096] Во всех вариантах осуществления композиции по настоящему изобретению, описанной в данном документе, предпочтительно, чтобы мочевины и соединения серы присутствовали в таком количестве, чтобы соотношение (вес/вес) "N из мочевины" и "S из соединения серы" составляло не более приблизительно 8:1, предпочтительно не более приблизительно 7,5:1, более предпочтительно не более приблизительно 7:1 и по меньшей мере приблизительно 1,1:1, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 1,5:1, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 2:1, где N относится к общему количеству азота (N) из мочевины в твердой композиции, а S относится к общему количеству серы (S) из соединения серы в твердой композиции.

[0097] Как является распространенным в данной области, технологический(технологические) поток(потoki), подаваемый(подаваемые) в секцию затвердевания на стадии (iii) и/или стадии (vii) в способах по настоящему изобретению, описанных в данном документе, а также твердые композиции по настоящему изобретению могут содержать необязательные добавки, такие как без ограничения красители, красящие вещества, средства, маскирующие запах, добавки для повышения текучести, технологические добавки (такие как, например, гранулирующее связующее вещество),

кондиционирующие средства (например, минеральное масло), средства, препятствующие слеживанию (такие как, например, известь, гипс, диоксид кремния, каолинит и/или PVA), ускорители отверждения, поверхностно-активные вещества, силикагели, загустители, модификаторы вязкости, регуляторы pH, буферы, медь, молибден, элементарная сера, бактерициды, ингибиторы уреазы и/или нитрификации (например, N-(н-бутил)тиофосфортриамид (NBPT), дициандиамид (DCD) и т. д.).

[0098] В другом аспекте предусмотрено применение твердой композиции по настоящему изобретению в качестве удобрения.

Примеры

10

Пример 1: снижение температуры плавления смесей мочевины и тиосульфата аммония

[0099] Раствор тиосульфата аммония (Thio-Sul® от Tessenderlo Kerley) подвергали высушиванию сублимацией с получением твердого тиосульфата аммония, который исследовали посредством дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуру плавления твердого тиосульфата аммония определяли как составляющую приблизительно 134°C.

[0100] Температуру плавления различных смесей мочевины и тиосульфата аммония определяли путем смешивания мочевины, тиосульфата аммония (высушенного сублимацией, от Thio-Sul®) и необязательно воды в различных соотношениях до общего количества 70 г, нагревания смеси и определения температуры плавления путем визуального наблюдения. Результаты показаны на фигуре 11, где ось x демонстрирует вес. % мочевины в пересчете на общее количество твердых веществ. Как можно видеть на фигуре 11, смеси мочевины и тиосульфата аммония характеризуются значительным снижением температуры плавления при соотношениях мочевины:тиосульфат аммония, составляющих 70:30 и 80:20 (вес/вес). Присутствие воды в количестве 3-10 вес. % в смесях мочевины-тиосульфат аммония снижает точку температуры плавления.

[0101] Для сравнения аналогичным образом получали смесь мочевины и тиосульфата аммония в соотношении 99:1 мочевины:тиосульфат аммония (вес/вес). Данная смесь мочевины и тиосульфата аммония была твердой при 128°C, и снижение температуры плавления в такой композиции было недостаточным.

[0102] Аналогичные тесты осуществляли с применением тиосульфата кальция и также наблюдали снижение температуры плавления.

[0103] Проводили сравнение значений температуры плавления смесей мочевины/сульфат аммония, полученных в соответствии с литературными источниками, с экспериментально

определенными значениями температуры плавления смесей мочевины/тиосульфат аммония. Результаты показаны на фигуре 12. Ясно видно, что температура плавления смесей мочевины/тиосульфат аммония дополнительно снижается с увеличением содержания тиосульфата аммония по сравнению с температурой плавления смеси мочевины/сульфат аммония, которая повышается при содержании сульфата аммония выше 10 вес. % в пересчете на содержание твердого вещества.

Пример 2: стабильность смесей мочевины и тиосульфата аммония

[0104] Раствор тиосульфата аммония (Thio-Sul® от Tessenderlo Kerley) подвергли 10 высушиванию сублимацией с получением твердого тиосульфата аммония, который смешивали с измельченным порошком мочевины с получением однородной смеси. Основную партию смеси мочевины и тиосульфата аммония с соотношением 80:20 мочевины:тиосульфат аммония (вес/вес) получали и разделяли с применением различных 15 стеклянных банок, содержащих по 20 г порошковой смеси каждая, которые помещали на масляную баню при стабильной температуре, составляющей либо 140°C, либо 110°C. Одну 20 стеклянную банку вынимали через определенное время выдерживания: 1 мин., 2 мин., 3 мин., 5 мин., 10 мин. и 15 мин. Материал оставляли затвердевать при комнатной температуре. Разложение отслеживали путем определения содержания тиосульфата аммония с применением титрования для каждого образца.

[0105] Из результатов, показанных на фигуре 13, можно увидеть, что разложение 20 тиосульфата аммония значительно ниже при 110°C, чем при 140°C. Таким образом, благодаря снижению температуры плавления, обнаруженной для определенных смесей мочевины и тиосульфата аммония, описанных в данном документе, обеспечивающему более низкие температуры обработки, чем в случае обычных расплавов мочевины, 25 обработка и получение смесей мочевины и тиосульфата аммония значительно облегчаются.

[0106] Другую смесь мочевины и тиосульфата аммония получали в соотношении 80:20 мочевины:тиосульфат аммония (вес/вес), как описано выше, за исключением того, что материал подвергали затвердеванию путем гранулирования в псевдооживленном слое и в 30 форме гранул. Данную смесь мочевины и тиосульфата аммония разделяли с применением различных стеклянных банок, содержащих по 20 г гранулированной смеси каждая, которые помещали в масляную баню при стабильной температуре, составляющей либо 110°C, 120°C, 125°C, 130°C, либо 140°C. Одну стеклянную банку вынимали через определенное время выдерживания: 1 мин., 2 мин., 3 мин., 5 мин., 10 мин. и 15 мин. Материал оставляли

затвердевать при комнатной температуре. Разложение отслеживали путем определения содержания тиосульфата аммония с применением титрования для каждого образца.

[0107] Из результатов, показанных на фигуре 14, можно увидеть, что разложение тиосульфата аммония значительно ниже при температуре менее 130°C, чем при 140°C.

5 Таким образом, несмотря на то, что данная смесь находится в другой форме, снижение температуры плавления также было обнаружено в определенных смесях мочевины и тиосульфата аммония, как описано в данном документе, что обеспечивает более низкие температуры обработки, чем в случае обычных расплавов мочевины, что значительно облегчает обработку и получение смесей мочевины и тиосульфата аммония.

10 **[0108]** Смесь мочевины и тиосульфата кальция в соотношении 80:20 мочевины:тиосульфат кальция (вес/вес) получали так же, как и смесь мочевины и тиосульфата аммония, путем высушивания сублимацией тиосульфата кальция с получением сухого продукта в виде порошка для получения физической смеси с измельченной мочевиной. Смесь мочевины и тиосульфата кальция в виде 20 г порошковой смеси добавляли в стеклянные банки, которые
15 помещали на масляную баню при 125°C. Одну стеклянную банку вынимали через определенное время выдерживания: 5 мин., 10 мин. и 15 мин. Материал оставляли затвердевать при комнатной температуре. Разложение отслеживали путем определения содержания тиосульфата кальция с применением титрования для каждого образца. Из результатов, показанных на фигуре 15, можно увидеть, что разложение тиосульфата
20 кальция является стабильным при температуре 125°C в пределах стандартной погрешности +/- 0,5 % CaTs в способе титрования.

[0109] Смесь мочевины и тиосульфата калия в соотношении 80:20 мочевины:тиосульфат калия (вес/вес) получали так же, как и смесь мочевины и тиосульфата аммония, путем высушивания сублимацией тиосульфата калия с получением сухого продукта в виде
25 порошка для получения физической смеси с измельченной мочевиной. Смесь мочевины и тиосульфата калия в виде 20 г порошковой смеси добавляли в стеклянные банки, которые помещали на масляную баню при 125°C. Одну стеклянную банку вынимали через определенное время выдерживания: 5 мин., 10 мин. и 15 мин. Материал оставляли затвердевать при комнатной температуре. Разложение отслеживали путем определения
30 содержания тиосульфата калия с применением титрования для каждого образца. Из результатов, показанных на фигуре 16, можно увидеть, что разложение тиосульфата калия также является стабильным при температуре 125°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, при этом указанный способ включает следующие стадии:

- 5 (i) осуществление синтеза мочевины из аммиака и диоксида углерода с получением таким образом жидкой водной композиции, содержащей мочевины;
- 10 (ii) концентрирование водной композиции, полученной на стадии (i), с получением жидкого расплава мочевины, содержащего менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес расплава) воды, предпочтительно более 95 вес. % (в пересчете на общий вес расплава) мочевины;
- 15 (iii) подачу расплава мочевины из стадии (ii) на стадию затвердевания в секции затвердевания, где расплав преобразуют в твердое вещество в виде частиц, с получением таким образом твердого азотного удобрения и извлечение из секции затвердевания потока газа, содержащего мочевины;
- 20 (iv) извлечение мочевины из потока газа из стадии (iii) с получением таким образом рециклята мочевины;
- 25 (v) предоставление композиции, содержащей соединение серы, выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций;
- 30 (vi) подачу рециклята мочевины из стадии (iv) на стадию концентрирования и объединения композиции, предоставленной на стадии (v), с рециклятом мочевины до, во время и/или после стадии концентрирования с получением концентрированного азотно-серного потока;
- (vii) подачу концентрированного азотно-серного потока на стадию затвердевания в секции затвердевания, где поток преобразуют в твердое вещество в виде частиц, с получением таким образом твердого азотно-серного удобрения.
2. Способ по п. 1, где стадия (iv) включает извлечение мочевины из потока газа с помощью циклонов и/или фильтров с получением таким образом пыли мочевины и необязательно приведение указанной пыли мочевины в контакт с водной фазой с

- получением таким образом рециклята мочевины в форме водной композиции, содержащей по меньшей мере 20 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 30 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно в форме водной композиции, содержащей 20-45 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и 55-80 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.
- 5
3. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадия (iv) включает отделение пыли мочевины от потока газа с помощью скруббера, где поток газа приводят в контакт с водной фазой с получением таким образом рециклята мочевины в форме водной композиции, предпочтительно содержащей по меньшей мере 25 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и по меньшей мере 30 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды, предпочтительно в форме водной композиции, содержащей по меньшей мере 25-45 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) мочевины и 55-75 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.
- 10
- 15
4. Способ по п. 3, включающий приведение в первом скруббере потока газа из стадии (iii) в контакт с водной фазой, которая практически не содержит хлористоводородной кислоты, серной кислоты и азотной кислоты, так, чтобы получить рециклят мочевины, который практически не содержит хлорида аммония, сульфата аммония и нитрата аммония; извлечение отходящего газа из первого скруббера и приведение отходящего газа из первого скруббера во втором скруббере в контакт с водной фазой, содержащей хлористоводородную кислоту, серную кислоту и/или азотную кислоту, предпочтительно серную кислоту, так, чтобы получить водный поток соединения аммония, и необязательно объединение по меньшей мере части потока соединения аммония с рециклятом мочевины перед затвердеванием на стадии (vii), а также до, во время и/или после объединения рециклята мочевины с соединением серы из стадии (v) таким образом, что конечное азотно-серное удобрение необязательно содержит соединение аммония, выбранное из хлорида аммония, сульфата аммония, нитрата аммония и их комбинаций, предпочтительно сульфата аммония наряду с по меньшей мере мочевиной и соединением серы из стадии (v).
- 20
- 25
- 30

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадию концентрирования (vi) осуществляют в испарителе, и где конденсат, извлеченный из испарителя на стадии (vi), по меньшей мере частично рециркулируют на стадию (iv) с образованием рециклята мочевины, полученного на стадии (iv).
- 5
6. Способ по любому из предыдущих пунктов, предпочтительно по п. 5, где стадия (vii) включает извлечение из секции затвердевания потока газа, содержащего мочевины и соединения серы, и объединение указанного потока газа с потоком газа, извлеченным из секции затвердевания на стадии (iii); и где стадия (iv) включает
- 10 извлечение мочевины из объединенных потоков газов с получением рециклята мочевины.
7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где концентрированный азото-серный поток из стадии (vi) представляет собой расплав мочевины, где объединенное
- 15 количество мочевины и соединения серы, содержащихся в концентрированном азото-серном потоке, составляет по меньшей мере 95 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока).
8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где твердое азотное удобрение, полученное на стадии (iii), содержит более 95 вес. % (в пересчете на сухой вес
- 20 твердого азотного удобрения) мочевины, предпочтительно содержит более 98 вес. % (в пересчете на сухой вес твердого азотного удобрения) мочевины.
9. Способ по любому из предыдущих пунктов, где способ дополнительно включает объединение рециклята мочевины из стадии (iv) с частью жидкой водной
- 25 композиции, содержащей мочевины из стадии (i), и/или частью жидкого расплава мочевины из стадии (ii) до, во время и/или после стадии концентрирования (vi).
10. Способ по любому из предыдущих пунктов:
- 30
- (A) для одновременного совместного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, где стадии (ii) и (iii) осуществляют одновременно со стадиями (vi) и (vii), где

-стадия (ii) включает концентрирование жидкой композиции из стадии (i) в первом испарителе, как описано в данном документе;

-стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины из стадии (iv) во втором испарителе, как описано в данном документе, при этом второй испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от первого испарителя, применяемого на стадии (ii); и

-стадию (iii) осуществляют в первом аппарате для затвердевания и стадию (vii) осуществляют с применением второго аппарата для затвердевания, отличного от первого аппарата для затвердевания из стадии (iii);

или

(B) для поочередного получения твердого азотного удобрения и твердого азотно-серного удобрения, где стадию (iii) осуществляют в течение первого периода и стадию (vii) осуществляют в течение последующего второго периода, при этом

-стадия (ii) включает концентрирование жидкой композиции из стадии (i) в испарителе;

-стадия (vi) включает концентрирование рециклята мочевины из стадии (iv) в испарителе, при этом испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от испарителя, применяемого на стадии (ii);

-стадия (vi) может быть осуществлена в течение первого и/или второго периода, при этом если стадию (vi) осуществляют, по меньшей мере частично, в течение первого периода, второй испаритель, применяемый на стадии (vi), представляет собой аппарат, отличный от первого испарителя, применяемого на стадии (ii); и

-стадию (iii) осуществляют в первом аппарате для затвердевания и стадию (vii) осуществляют с применением такого же аппарата для затвердевания, как и на стадии (iii).

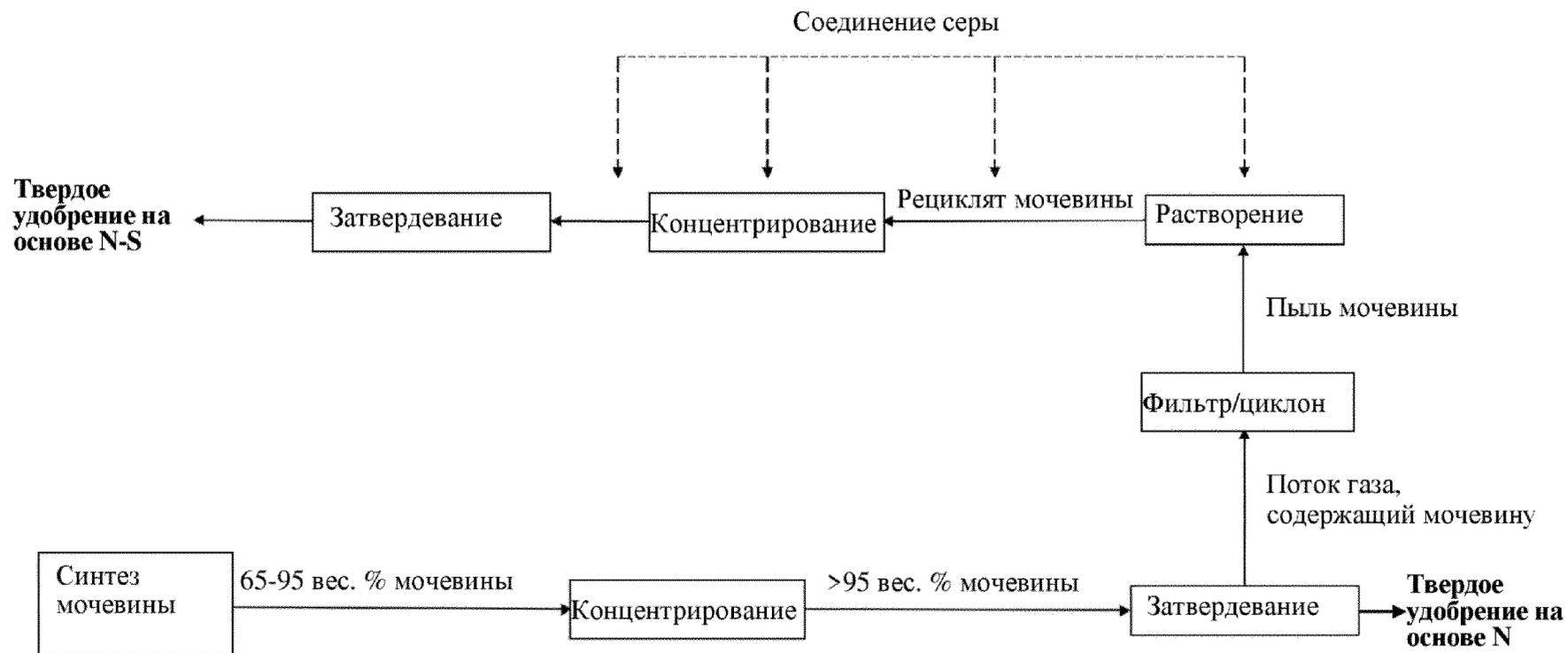
11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где каждая секция затвердевания из стадий (iii) и (vii) предусматривает аппарат для затвердевания, независимо выбранный из башни приллирования, ротоформера, барабанного гранулятора и гранулятора с псевдооживленным слоем; и где концентрированный азото-серный поток, затвердевший в устройстве для затвердевания на стадии (vii), характеризуется

содержанием воды менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес концентрированного азото-серного потока).

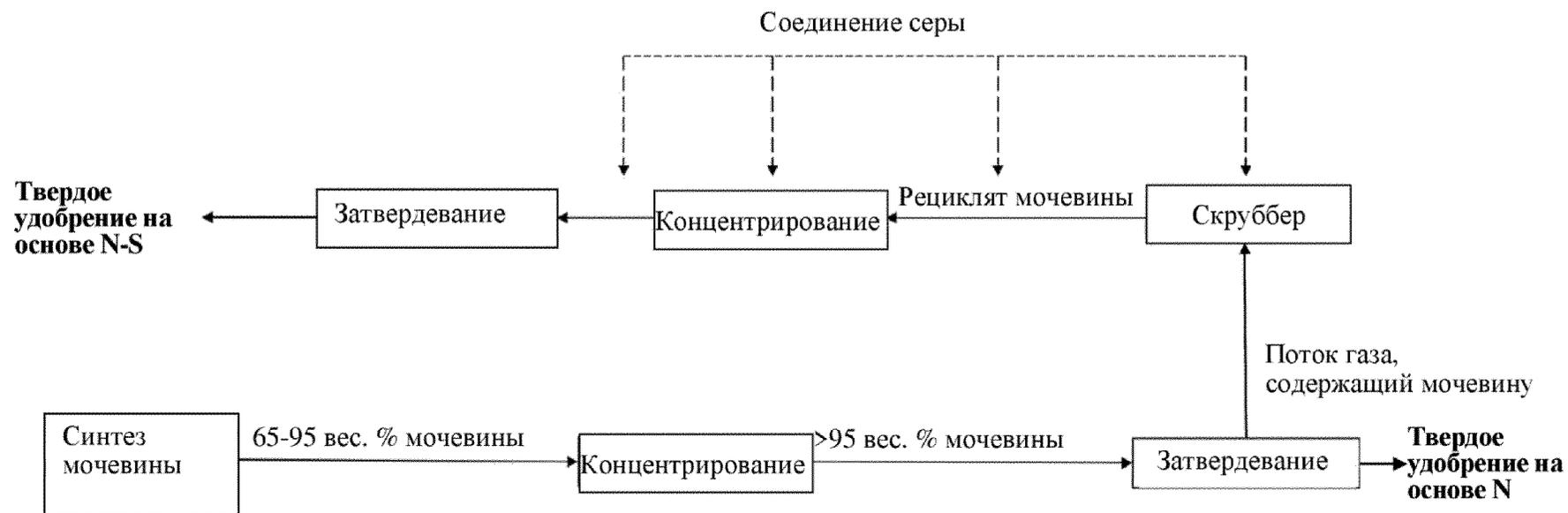
- 5 12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где количество мочевины, извлеченной на стадии (iv), находится в пределах диапазона 0,5-5% мочевины, подаваемой в секцию затвердевания на стадии (iii), предпочтительно в пределах диапазона 2-5%.
- 10 13. Твердая композиция, предпочтительно твердое удобрение, содержащая мочевины, соединение серы, выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранное из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций, и соединение аммония, выбранное из сульфата аммония и/или нитрата аммония, и
15 менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.
- 20 14. Твердая композиция по п. 13, содержащая по меньшей мере 50 вес. % мочевины (в пересчете на общий вес композиции), по меньшей мере 10 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения серы, выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей, (би)сульфидных солей, метабисульфитных солей, дитионитовых солей, элементарной серы и их комбинаций, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из тиосульфатных солей, (би)сульфитных солей, полисульфидных солей и их комбинаций, 5-35 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) соединения
25 аммония, выбранного из сульфата аммония и/или нитрата аммония, и менее 5 вес. % (в пересчете на общий вес композиции) воды.
- 30 15. Твердая композиция по п. 13 или п. 14, которая представляет собой одиночную частицу твердого вещества в виде частиц, предпочтительно однородную одиночную частицу, более предпочтительно однородную гранулу, дробинку, пеллету или пастилку.



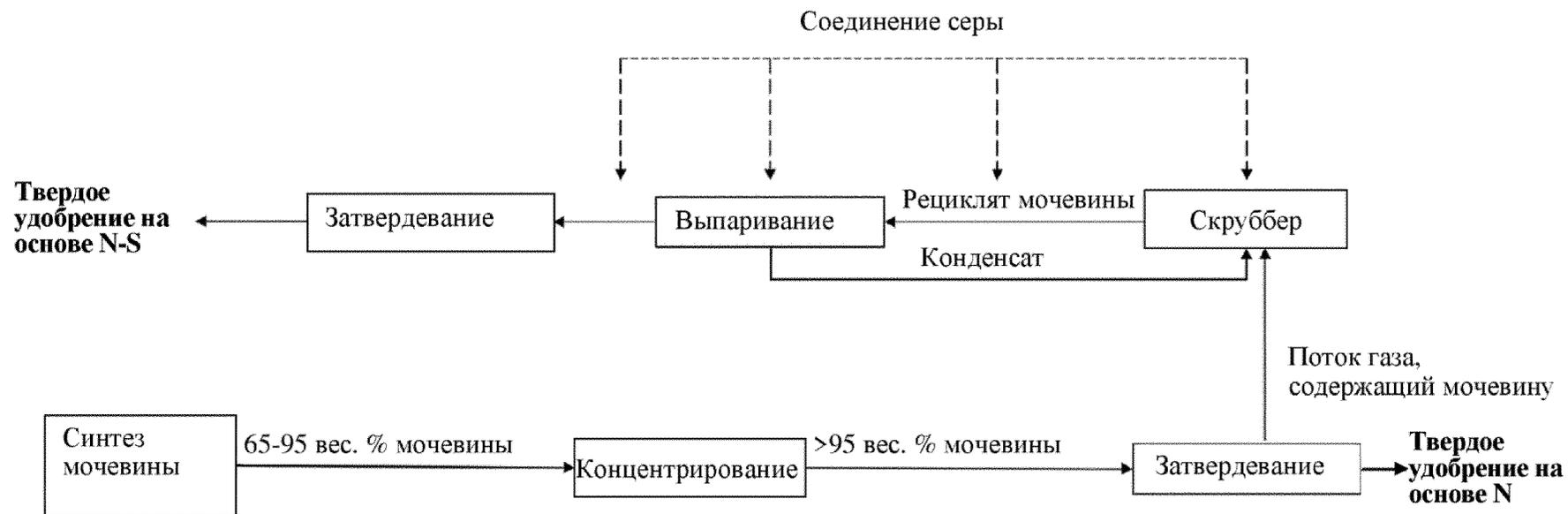
Фигура 1



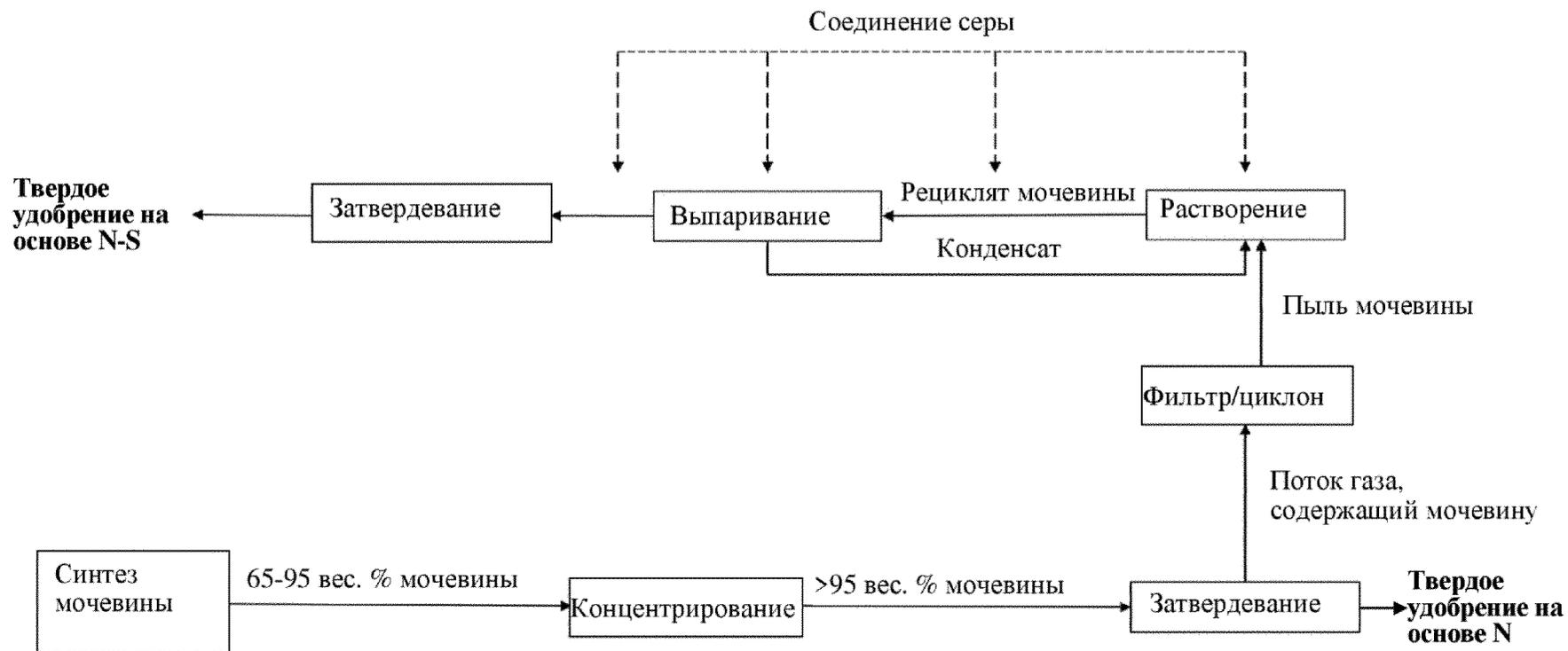
Фигура 2



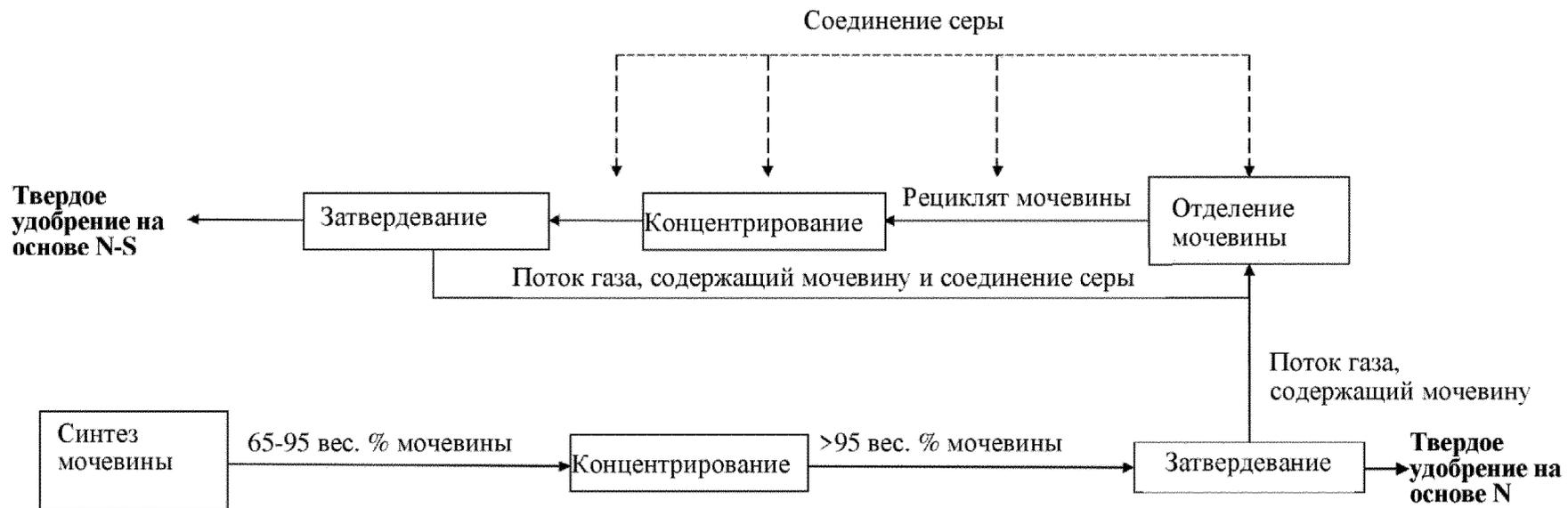
Фигура 3



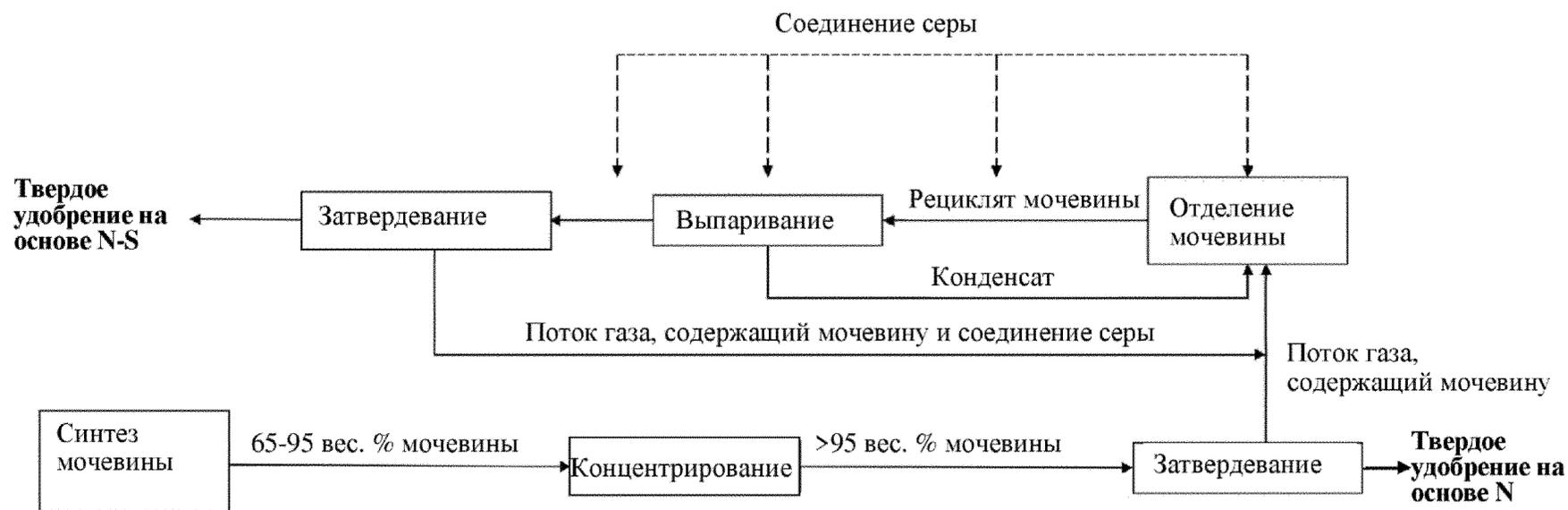
Фигура 4



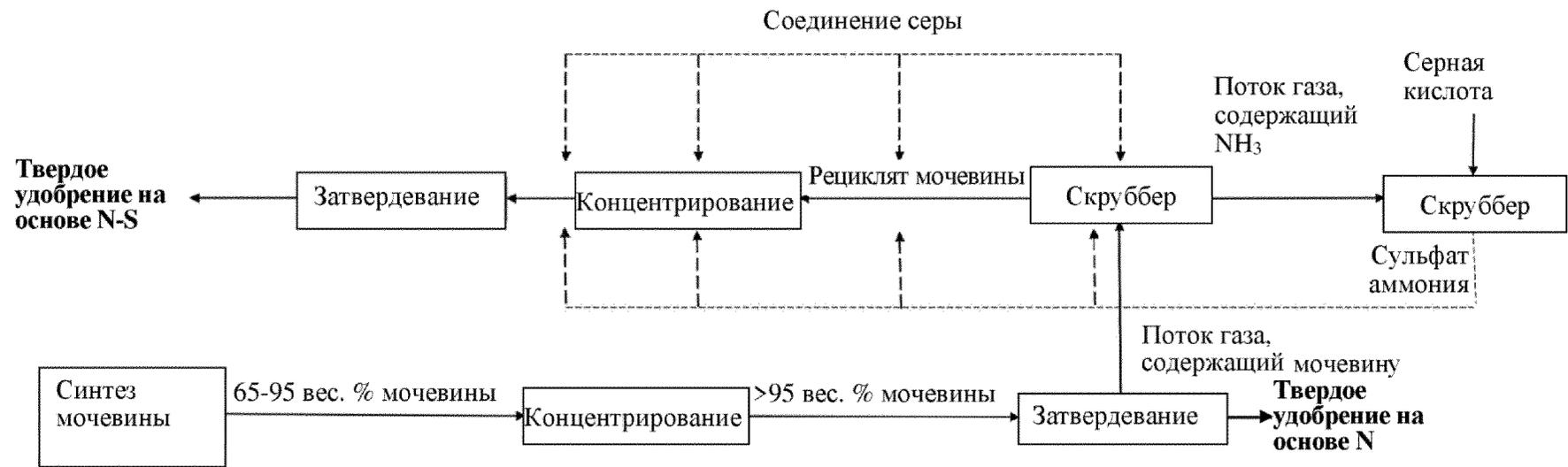
Фигура 5



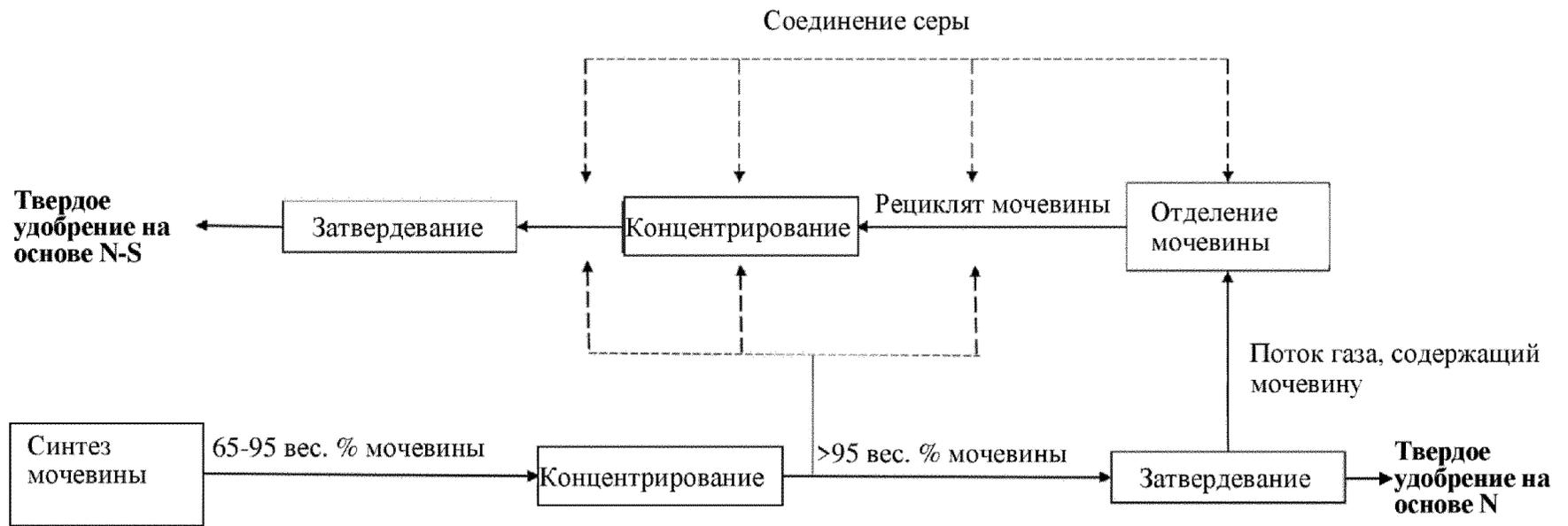
Фигура 6



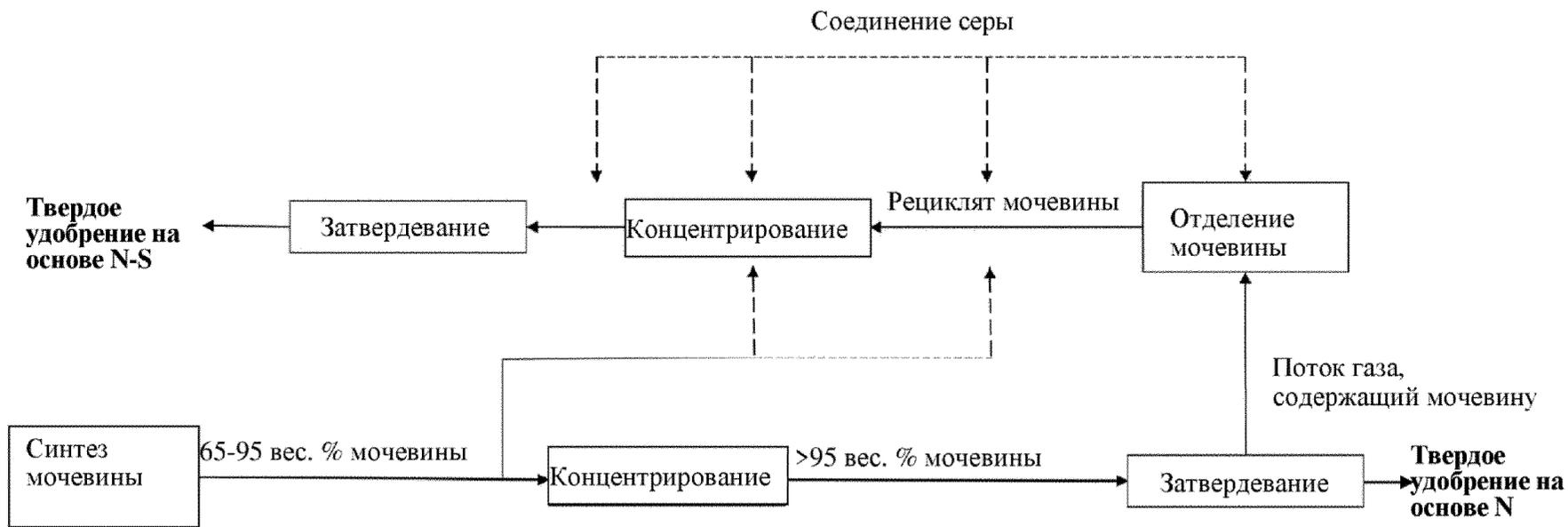
Фигура 7



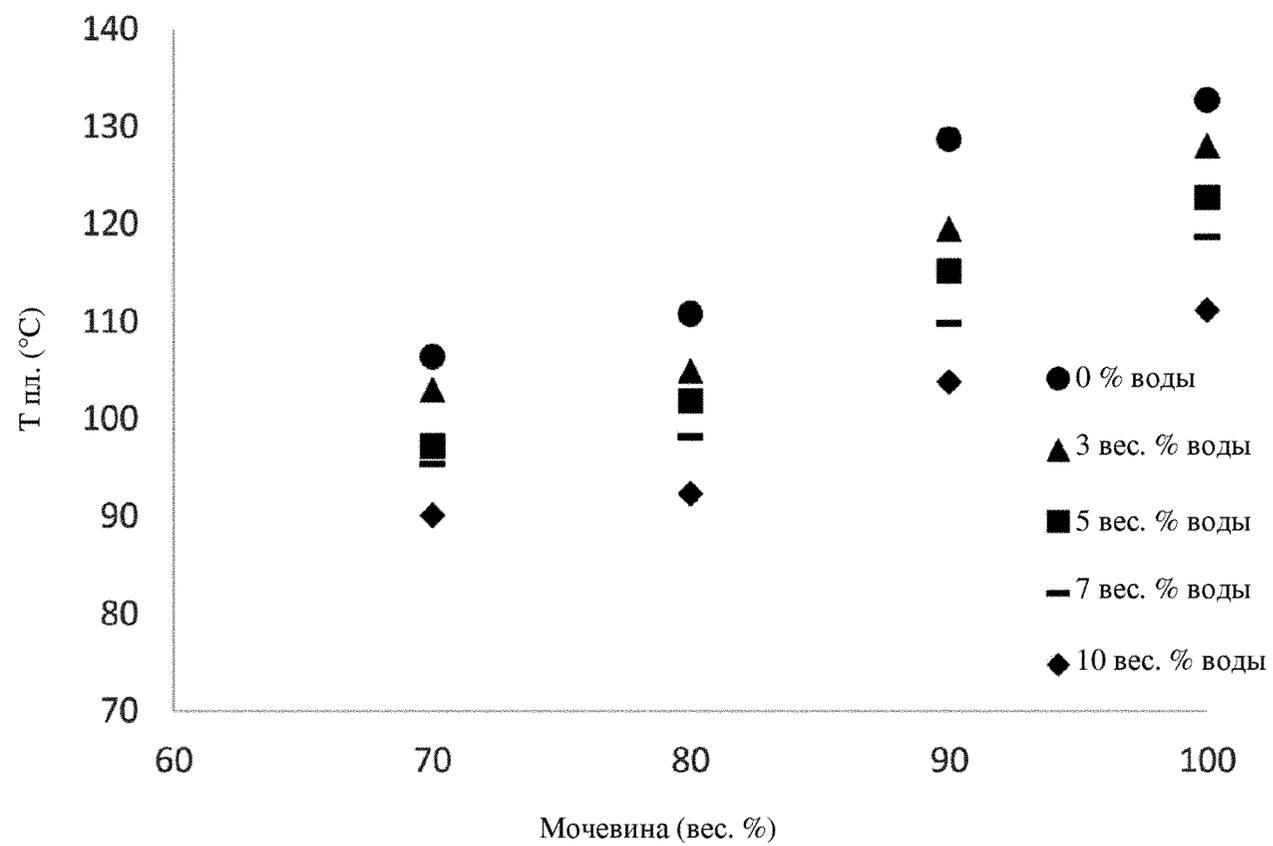
Фигура 8



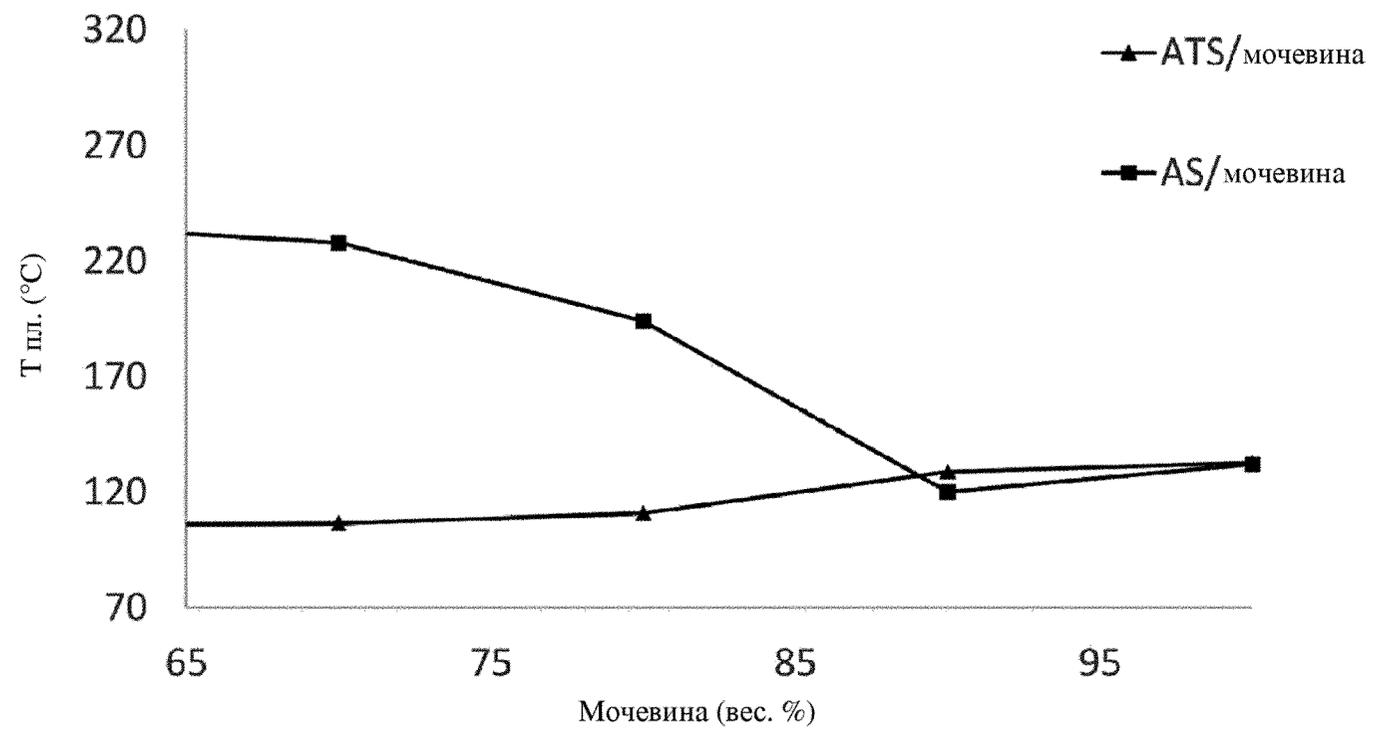
Фигура 9



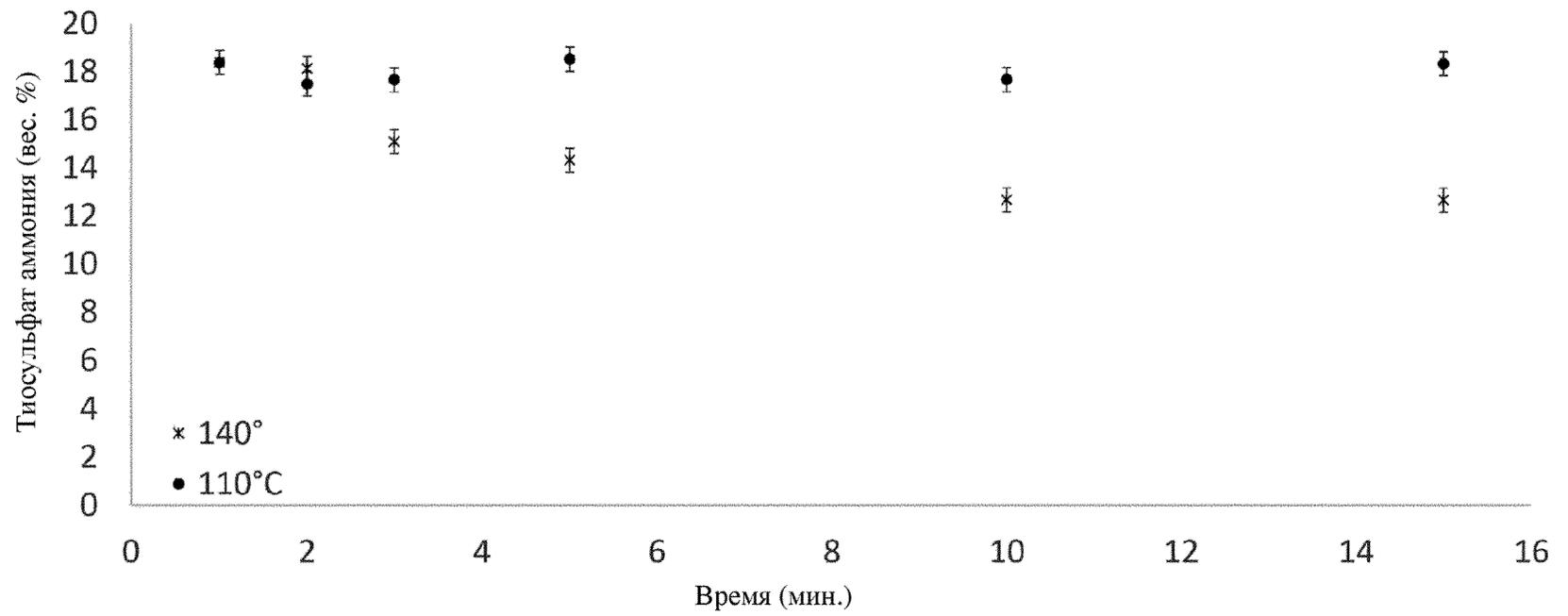
Фигура 10



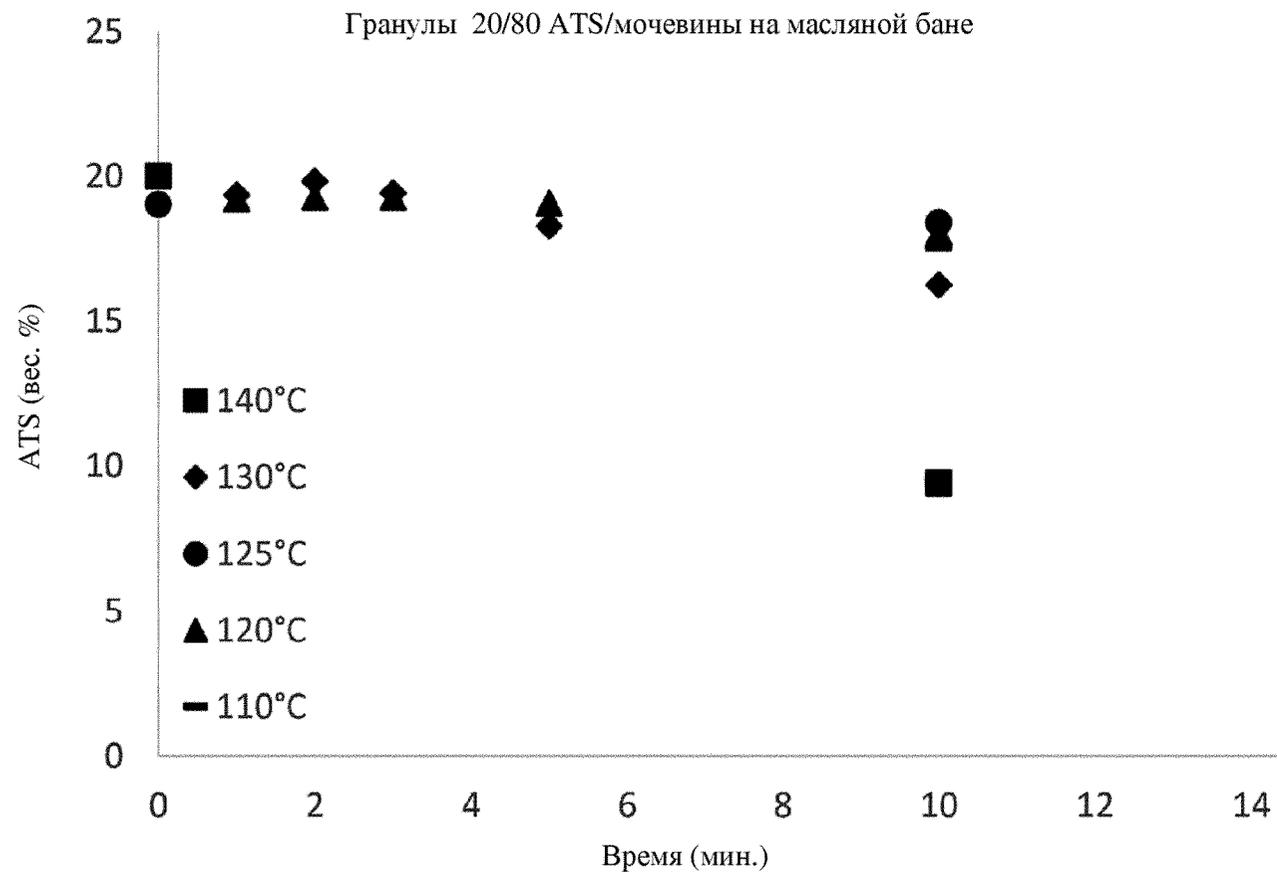
Фигура 11



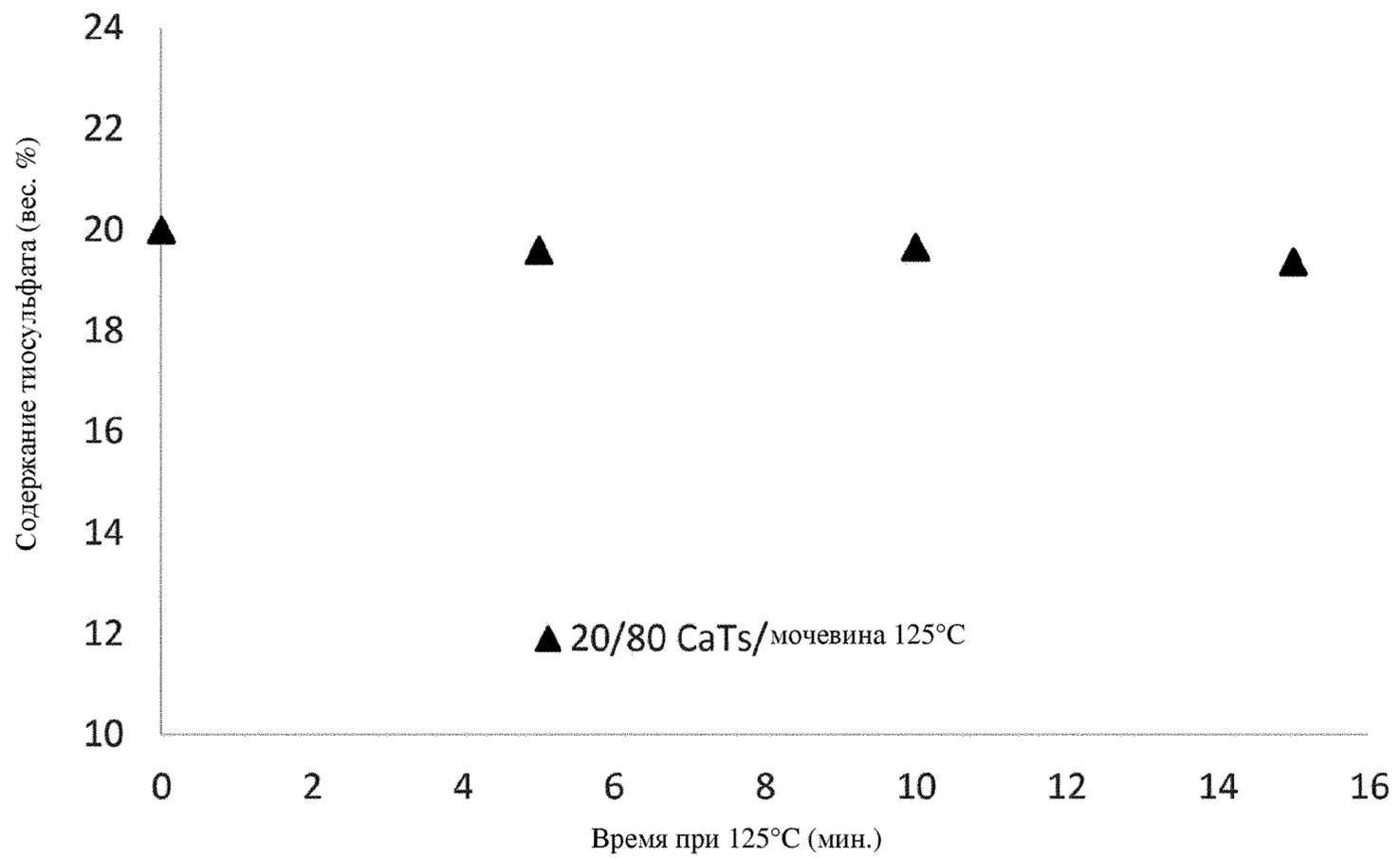
Фигура 12



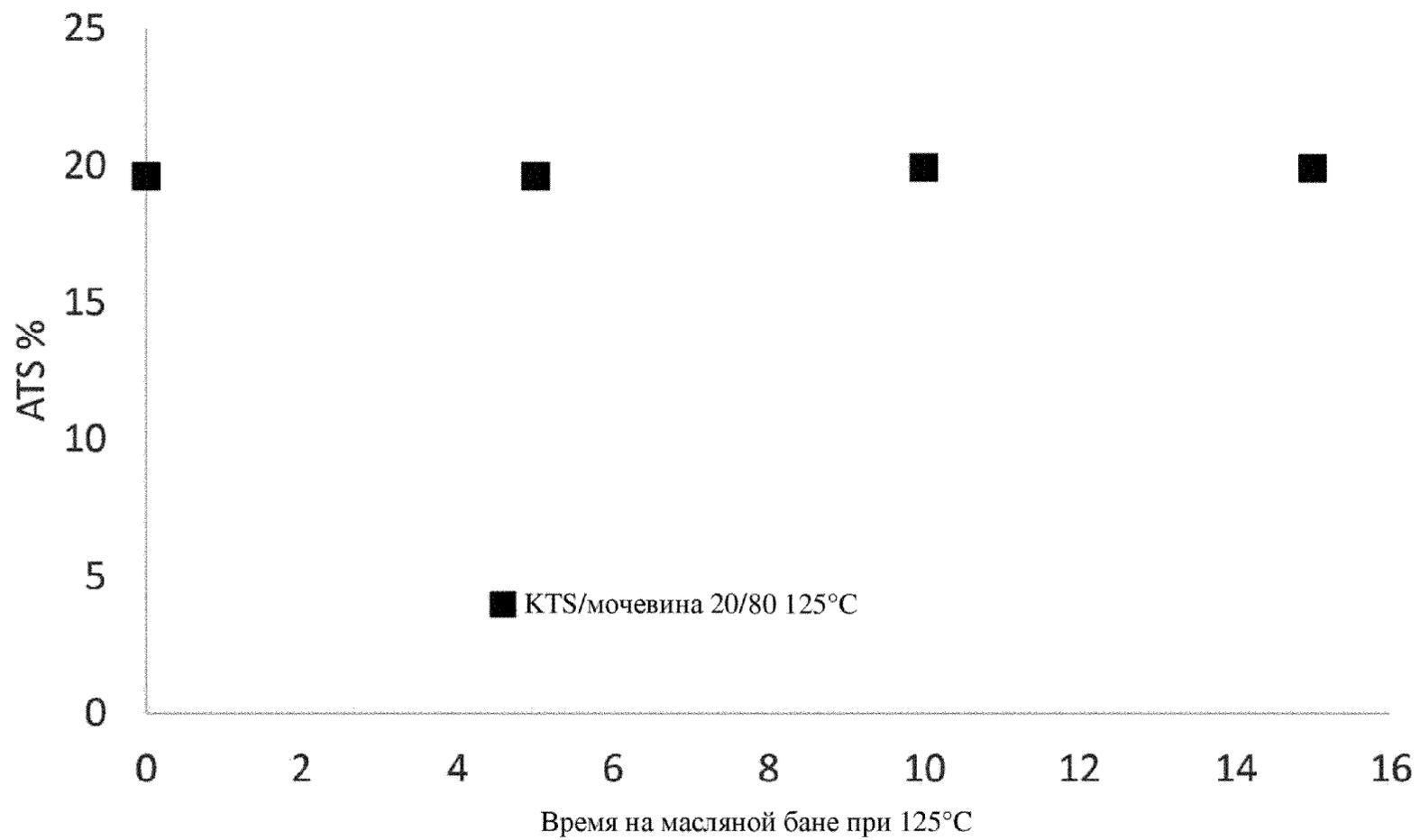
Фигура 13



Фигура 14



Фигура 15



Фигура 16