



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99806229.4

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161302C

[22] 申请日 1999.5.14 [21] 申请号 99806229.4

[30] 优先权

[32] 1998.5.15 [33] FI [31] 981087

[86] 国际申请 PCT/FI1999/000418 1999.5.14

[87] 国际公布 WO1999/059938 英 1999.11.25

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.15

[71] 专利权人 凯米拉农业公司

地址 芬兰赫尔辛基

[72] 发明人 O·朱提恩

审查员 巩克栋

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 复合肥料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备肥料的新方法，所谓的多重悬浮方法，按照该方法在各自反应器或并联反应器系统中制备不同组合物的两个或多个原料悬浮体。将这些优良悬浮体各自供入或者在造粒前立即混合并且供入造粒机，因此进入不同的悬浮体原料的相互反应以及得到的产品的盐组合物将不同于通过常规单一悬浮方法制备同样产品所得到的结果。

1. 制备含磷复合肥料的多重悬浮方法，其特征在于从不同组合物的至少两种原料悬浮体制备肥料，第一种悬浮体包含磷酸且与其它酸分开地被中和至 pH 小于 3，从而使得中和过程中形成的磷酸一铵的结晶不会引起粘度的急剧升高，和第二种悬浮体包含其它酸且被中和至 pH 大于 5，以及其特征在于将悬浮体或者各自供入或者就在造粒-干燥前立即混合并且供入造粒机。

复合肥料的制备方法

本发明涉及肥料的制备方法,所谓的多重悬浮方法,其中-与一种原料悬浮体的方法不同-由不同组合物的两种或多种悬浮体来制备肥料。在多重悬浮方法中,将分开制备的原料悬浮体各自或在造粒前立即混合并供入造粒机。

制备肥料中的常规步骤是制备原料悬浮体,悬浮体的造粒,干燥颗粒,筛选,将大于产品尺寸的颗粒压碎,让偏离产品尺寸的颗粒再循环进入造粒机,冷却并涂覆产品等。

复合肥料分类基础的一个关键是依据将磷酸盐或磷灰石精矿中的磷或至少其部分变成植物可用形式、亦即可溶形式所用的方法。

所谓的“混和酸式方法”(“通过混和酸途径的 NPK 肥料制备” No. 8 小册子的 8 部分, EFMA, 1995, p. 13-15.) 是通常熟知的单一悬浮方法, 其中在串联反应器的系统中通过在硝酸中溶解磷酸盐精矿制备 NPK 复合肥料的原料悬浮体, 由此形成一种含有磷酸和硝酸钙的酸溶液。用氨中和该溶液, 根据产品加入其他原料, 诸如磷酸或硫酸, 磷酸铵, 过磷酸盐, 硫酸铵, 钾原料和微量元素等。上述成分还可在悬浮体中和之前或其间加入。最后形成一种过饱和盐溶液, 亦即原料悬浮体, 然后将其供入造粒机。

作为磷酸中和产物形成的磷酸一铵在 pH=3-5 范围强烈结晶, 使原料悬浮体严重增加粘度。在上述 pH 范围内通过单一悬浮方法不可能制备含磷肥料, 因为该悬浮体流动性差。

为了在悬浮体制备中避免粘度问题, 让 pH 保持在特定的狭窄范围 (5.0-6.0), 并因此使其不能通过调节 pH 明显影响产物的盐组成和取决于该组成的化学和物理性能。为了避免粘度问题还必须加入水, 使得悬浮体在供入造粒机之前, 根据其类型, 全部悬浮体中的水含量变高, 直至 15-30 %。水含量高会在造粒和干燥阶段造成难题并额外增加成

本。

例如,FI 专利说明书 50963 叙述仍然用于制备原料悬浮体的一种方法,该悬浮体含有氮、磷和钾并适合制备各种复合肥料。在这个方法中还叙述了其中在各个阶段存在需要精确地调节 pH 的问题并需要加入水,以便确保原料悬浮体的流动性。

特别是通过单一悬浮方法制备硫酸盐基 NPK 肥料已证实由于悬浮体粘度问题和/或产品质量问题一般是不可能的,如果使用的原料是硫酸钾并将固体原料直接供入造粒机是不可能的,因为灰尘和其他问题。

在制备含磷肥料中,目标一般是产品中存在的尽可能大比例的磷是水溶性形式。当通过单一悬浮方法制备肥料时,在中和步骤期间磷结合进入不溶水的钙化合物(磷的变性)而降低水溶性磷在产品中的数量。

本发明涉及一种制备肥料的方法,所谓的多重悬浮方法,不是通常的一种原料悬浮的方法,通过本方法从两种或多种原料悬浮体制备肥料。不同组合物的原料悬浮体在反应器或并联的反应器系统中制备,各自供入或造粒前立即混合并且供入造粒机。

本申请发明的特征如专利权利要求所述。

根据本发明,所谓的多重悬浮方法,不同组合物的两种或多种原料悬浮体在反应器或并联的反应器系统中制备,各自供入或造粒前立即混合并且供入造粒机。

也可通过溶解固体原料来制备不同悬浮体,例如磷酸铵或其他常规原料溶在水中。也可让固体原料伴随悬浮体直接供入造粒机,只要根据造粒机类型能够进行这种供入。

利用多重悬浮方法,其中能够获得以下优点: 由于供入不同悬浮体的原料仅在造粒步骤中或之前立即混合的期间彼此接触,它们在液相保持混合态将是短暂的。因此进入不同的悬浮体原料的相互反应以及导致进入产品的盐组成与通过常规单一悬浮方法制备同样产品所得到的大不相同。通过改变盐组成,就能影响产品的化学和物理性能并将其改良。

按照多重悬浮原理,例如可在反应器或反应器系统内通过中和磷酸不是其他酸(硝酸和硫酸)来制备 NPK 肥料。中和磷酸应保持在中和期间形成磷酸一铵的结晶程度尚未造成粘度急剧升高的情况($\text{pH}<3$)。在其他反应器或反应器系统制备的原料悬浮体能中和到更高程度($\text{pH}>5$)。当原料悬浮体在造粒步骤期间或之前立即混合时,产物的 pH 将落在 3-5 范围之内。产物的成粒性和质量受产物 pH 调整的影响。由于粘度问题,在单一原料悬浮的常规方法中,一般不可能将含磷悬浮体中和到 pH3-5 范围并在所述 pH 范围内制备肥料。

利用多重悬浮方法,也能在特殊原料于液相混合时形成严重增加粘度的情况下解决这个粘度问题。根据多重悬浮方法,将所述原料供入各自的反应器或反应器系统,因此它们不能在液相彼此反应。

另外,按照多重悬浮方法在单独反应器或反应器系统内中和磷酸时,分别减少了不溶性磷化合物亦即变性磷的形成并增加了水溶性磷在产物中的比例。

同单一悬浮方法相比,使用低量磷酸的多重悬浮方法能获得产物中总磷量的水溶性磷的同样比例。因此,当使用多重悬浮方法时,可降低磷酸数量而增加比磷酸廉价的如磷酸盐和磷灰石的含磷原料数量,就含磷原料而言,能在原料成本中得到相当程度的节约。

下文借助实施例阐明本发明,但本发明绝非仅限于所述实施例。

为表明本发明效果,进行以下试验作业,在 Espoo research center of Kemira Agro oy 进行中试规模试验(实施例 1 和 2)和在 Uusikaupunki plant of Kemira Agro oy 进行工业规模试验(实施例 3),实施例 4 表示多重悬浮方法制备工厂产品的分析和物理性能。

实施例 1

多重悬浮方法从两个单独原料悬浮体制备硫酸盐基 NPK 肥料 12-12-17

表 1

配方

硝酸	197	kg/t
磷酸盐	77	kg/t
硫酸	45	kg/t
磷酸(P_2O_5)	95	kg/t
氨	96	kg/t
硫酸钾	343	kg/t
硫酸镁	15	kg/t
填料(砂子)	58	kg/t

配方中给出酸的量以酸的 100 %表示。试验作业中使用硝酸的浓度是 60 wt%，硫酸浓度是 93 wt%，磷酸浓度是 50 wt%(P_2O_5)。

以连续工作方式在三个串联的溢流反应器系统中制备原料悬浮体 1, 如下所述:

在反应器系统的第一个反应器中, 磷酸盐溶于硝酸。将硫酸供入第二个反应器, 并用氨将溶液中和到 2.4pH 值。将硫酸钾和硫酸镁供入第三个反应器, 并用氨将溶液中和到 6.3pH 值。造粒前悬浮体温度是 117℃, 其水含量是 9 %。

在另外反应器内用氨将磷酸中和到 1.9pH 值来制备悬浮体 2。造粒前悬浮体温度是 115℃, 水含量是 19 %。

原料悬浮体在其被立即喷入造粒机-干燥器之前于喷嘴中混合。

以单一原料悬浮的常规方法进行对照的试验作业中, 加入硫酸钾后悬浮体粘度升到如此之高, 以致于甚至在 30 %水含量时也不能将悬浮体喷入造粒机, 因此不能制备产物。

表 2

产品分析

N	(%)	11.5
NO ₃	(%)	4.6
NH ₄	(%)	6.9
P ₂ O ₅	(%)	11.8
P ₂ O ₅ -水溶性	(%)	10.8
P ₂ O ₅ -水溶性/P ₂ O ₅	(%)	91.5
K ₂ O	(%)	18.0
K ₂ O-水溶性	(%)	17.9
S	(%)	8.4
Mg	(%)	0.51
H ₂ O	(%)	0.27
pH	()	3.7

表 3

产品物理性能

颗粒强度	(N)	91
磨损	(%)	1.2
灰尘	(mg/kg)	100
每升重量	(kg/l)	1.068
碎块形成	(%)	0
/湿度	(%)	0.36
碎块形成	(%)	0
/湿度	(%)	0.62
碎块形成	(%)	0
/湿度	(%)	0.80
可燃性	(cm/h)	0

实施例 2

制备硫酸盐基 NPK 肥料 20-6.9-3.6+5Na

表 4

配方

硝酸	409	kg/t
磷酸盐	26	kg/t
硫酸	12	kg/t
磷酸 (P_2O_5)	59	kg/t
氨	133	kg/t
硫酸钾	73	kg/t
硫酸钠	156	kg/t
硫酸镁	43	kg/t
硫酸锰	31	kg/t
硬硼酸钙石	8	kg/t

配方中酸的量以100 %酸表示。试验作业中使用硝酸的浓度是60 wt%，硫酸浓度是93 wt%，磷酸则是50 wt% (P_2O_5)。

通过单一原料悬浮体的常规方法进行对照试验作业，以连续工作方式在三个串联的溢流反应器系统中制备原料悬浮体，如下所述：

在反应器系统的第一个反应器中，磷酸盐溶于硝酸。将硫酸供入第二个反应器，并用氨将溶液中和到4.8pH值。将磷酸，硫酸钾，硫酸钠，硫酸镁，硫酸锰和硬硼酸钙石供入第三个反应器，并用氨将溶液中和到5.2pH值。造粒前悬浮体温度是130℃，其水含量是8.9 %。将完整的悬浮体喷入造粒机-干燥器。

以多重原料悬浮方法进行对照的试验作业中，制备各自的原料悬浮体，如下所述：在三个串联的溢流反应器系统中以连续工作方式制备悬浮体1。在反应器系统的第一个反应器中，磷酸盐溶于硝酸。将硫酸供入第二个反应器，并用氨将溶液中和到5.4pH值。将硫酸钾，硫酸钠，硫酸镁，硫酸锰和硬硼酸钙石供入第三个反应器，并用氨将溶液中和到6.0pH值。造粒前溶液温度是133℃，其水含量是6.9 %。

在分开的反应器中用氨将磷酸中和到2.1pH值来制备原料悬浮体2。造粒前悬浮体温度是100℃，其水含量是28 %。

悬浮体在其立即喷入造粒机-干燥器之前于喷嘴中混合。

表 5

产品分析

		单一悬浮方法	多重悬浮方法
N	(%)	20.8	20.6
NO ₃	(%)	9.6	9.8
NH ₄	(%)	11.2	10.8
P ₂ O ₅	(%)	7.1	6.7
P ₂ O ₅ -水溶性	(%)	5.0	6.3
P ₂ O ₅ -水溶性/P ₂ O ₅	(%)	70.4	94.0
K ₂ O	(%)	3.5	3.6
K ₂ O-水溶性	(%)	3.5	3.6
Na	(%)	5.1	4.8
Na-水溶性	(%)	4.9	4.8
S	(%)	6.7	6.7
Mg	(%)	0.95	0.99
Mg-水溶性	(%)	0.89	0.98
Mn	(%)	1.0	0.89
B	(%)	0.081	0.092
Cl	(%)	0.07	0.05
H ₂ O	(%)	0.45	0.65
pH	()	5.2	3.3

表 6

产品的盐组成(X射线衍射分析)

		单一悬浮方法	多重悬浮方法
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	(%)	6.05	8.19
K_2SO_4	(%)	1.75	0.95
N_3	(%)	14.61	42.90
NH_4NO_3	(%)	88.37	87.46
KNO_3	(%)	11.63	12.54
$3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(%)	35.47	16.37
$2\text{NO}_4\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{KSO}_4$	(%)	11.08	4.36
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	(%)	—	2.97
CaHPO_4	(%)	2.75	2.01
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	(%)	—	0.07
NaNO_3	(%)	16.38	14.63
Na_2SO_4	(%)	2.30	0.64
MgSO_4	(%)	3.51	0.91

表 7

产品的物理性能

		单一悬浮方法	多重悬浮方法
磨损	(%)	0.1	0.1
灰尘	(mg/kg)	400	100
每升重量	(kg/l)	0.926	0.927
球形	(%)	3	22
碎块形成	(%)	37.4	0
/湿度	(%)	0.58	0.83
碎块形成	(%)	81.0	38.4
/湿度	(%)	1.45	2.15
可燃性	(cm/h)	0	0

实施例 3

通过多重悬浮方法从两个单独溢流悬浮体制备硫酸盐基 NPK 肥料
15-15-15

表 7

配方

硝酸	286	kg/t
磷酸盐	76	kg/t
硫酸	4	kg/t
磷酸 (P_2O_5)	125	kg/t
氨	107	kg/t
硫酸钾	309	kg/t
硫酸镁	19	kg/t

配方中酸的量以100 %酸表示。试验作业中使用硝酸的浓度是60 wt%，硫酸浓度是70 wt%，磷酸则是50 wt% (P_2O_5)。

以连续工作方式在两个串联溢流反应器系统中制备溢流悬浮体 1，如下所述：

在反应器系统的第一个反应器中，磷酸盐溶于硝酸。将硫酸和硫酸钾供入第二个反应器，并用氨将溶液中和到5.9pH值。造粒前悬浮体温度是133℃，其水含量是9.6 %。

在分开的反应器中用氨将磷酸中和到2.5pH值来制备原料悬浮体 2。造粒前悬浮体温度是133℃，其水含量是7.9%。

悬浮体各自喷入造粒机-干燥器。

表 8

产品分析

N	(%)	15.7
NO ₃	(%)	7.3
NH ₄	(%)	8.4
P ₂ O ₅	(%)	14.6
P ₂ O ₅ -水溶性	(%)	13.7
P ₂ O ₅ -水溶性/P ₂ O ₅	(%)	93.8
K ₂ O-水溶性	(%)	14.6
S	(%)	5.6
Mg	(%)	0.63
Mg-水溶性	(%)	0.61
H ₂ O	(%)	1.0
pH	()	3.3

表 9

产品的物理性能

颗粒强度	(N)	107
磨损	(%)	0.1
灰尘	(mg/kg)	< 100
每升重量	(kg/l)	1.104
碎块形成	(%)	0
湿度(炉内)	(%)	1.15
碎块形成	(%)	5.5
湿度(炉内)	(%)	1.77

实施例 4

多重悬浮方法制备工厂产品的物理性能

表 10

产品分析

类型		15-15-15	16-16-16	25-7-7
N	(%)	15.4	15.9	24.9
NH ₄	(%)	8.3	8.8	12.7
NO ₃	(%)	7.1	7.1	12.2
P ₂ O ₅	(%)	14.3	15.2	6.8
P ₂ O ₅ -水溶性	(%)	13.0	14.4	6.1
P ₂ O ₅ -水溶性 /P ₂ O ₅	(%)	90.0	94.7	89.7
K ₂ O	(%)	15.9	15.9	6.8
K ₂ O-水溶性	(%)	15.9	15.8	6.8
S	(%)	4.6	3.5	2.3
Mg	(%)	0.27	0.25	0.61
Mg-水溶性	(%)	0.27	0.25	0.60
Cl	(%)	3.3	5.5	1.9
H ₂ O	(%)	0.44	0.59	1.4
H ₂ O 过滤	(%)	0.17	0.15	0.07
pH	()	3.8	3.4	3.7

表 11

产品的物理性能

类型		15-15-15	16-16-16	25-7-7
颗粒强度	(N)	95	103	89
磨损	(%)	0.2	0.2	0.1
灰尘	(mg/kg)	200	200	100
每升重量	(kg/l)	1.144	1.110	1.053
球形	(%)	77	74	64
流速	(kg/min)	7.48	7.63	7.12
碎块形成	(%)	0	0	0
/湿度(炉)	(%)	0.34	0.51	0.98
碎块形成	(%)	2.6	0.3	34.2
/湿度(炉)	(%)	0.84	1.11	1.61
可燃性	(cm/h)	0	0	0

表 12

储存两个月后产品的物理性能

类型		15-15-15	16-16-16	25-7-7
颗粒强度	(N)	104	83	105
磨损	(%)	0.1	0	0
灰尘	(mg/kg)	200	200	100
流速	(kg/min)	7.84	7.84	7.35
碎块形成	(%)	0	0	0
/湿度(炉)	(%)	0.35	0.48	0.93
碎块形成	(%)	1.4	3.4	38.0
/湿度(炉)	(%)	1.00	1.33	1.83

根据预期的计算值,基于磷酸和磷酸盐的量,在单一悬浮方法制备的产品中总磷量的水溶性磷比例大约是70%。而多重悬浮方法得到的结果却在89.7 -94.7 %范围之内。多重悬浮方法制备的产品最重要的物理性能甚至在储存后都非常优良(实施例4)。

基于实施例 2,将单一和多重悬浮方法制备产品的性能进行对照。单一悬浮方法制备的产品中总磷量的水溶性磷比例是 70.4%。而使用相同数量的磷酸盐和磷酸时,多重悬浮方法得到的结果却是 94.0 %。X 射线衍射分析表明,不同方法制备的产品有偏离的盐组成。多重比单一悬浮方法制备的产品其最重要的物理性能要好得多。