



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111908968 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 202010815250.6

C05G 5/12 (2020.01)

(22) 申请日 2020.08.14

(71) 申请人 淄博清大粉体材料工程有限公司

地址 255000 山东省淄博市高新区北辛路
工业园D座203室

申请人 清华大学无锡应用技术研究院

(72) 发明人 孟繁荣 盖国胜 于晓明 何振全
盖东海

(74) 专利代理机构 淄博汇川知识产权代理有限公司 37295

代理人 李时云

(51) Int. Cl.

C05G 3/00 (2020.01)

C05G 3/40 (2020.01)

C05G 3/80 (2020.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

多孔颗粒脱氟磷肥及其制备方法

(57) 摘要

一种多孔颗粒脱氟磷肥,其原料以重量份数计,包括以下成分:磷矿粉60-80份,煤粉2-15份,白云石和/或氧化镁2-14份,氧化硅原料5-12份,硼镁矿精矿4-18份,粘结剂1-10份,发孔材料4-16份。制备方法如下:(1)将除粘结剂与木粉之外的原料按照比例混合,颗粒粒度研磨到D90小于12微米;(2)将粘结剂与木粉按比例加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合。使用造粒机造粒,烘干;(3)将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到740℃-980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应0.5-1.5h,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉。本发明的制备方法简单,反应温度低,节能降耗。

1. 一种多孔颗粒脱氟磷肥,其原料以重量份数计,包括以下成分:
磷矿粉60-80份,煤粉2-15份,白云石和/或氧化镁2-14份,氧化硅原料5-12份,硼镁矿精矿4-18份,粘结剂1-10份,发孔材料4-16份。
2. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述磷矿石的品位为15%-35%。
3. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述的氧化镁为轻质氧化镁。
4. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述的氧化硅原料选自白云母、硅石或稻壳灰中的一种或几种。
5. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述的粘结剂为腐殖酸。
6. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述的发孔材料为生物质粉末。
7. 根据权利要求6所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于所述的生物质粉末选自木粉或者花生壳粉中的一种或两种。
8. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥,其特征在于还加入硫酸钾2-10份。
9. 根据权利要求1所述的多孔颗粒脱氟磷肥的制备方法,其特征在于依次包括如下步骤:
 - (1) 将除粘结剂与木粉之外的原料按照比例混合,放入高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米;
 - (2) 将粘结剂与木粉按比例加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合,使用造粒机造粒,烘干;
 - (3) 将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到740℃-980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应0.5-1.5h,将高温颗粒倒入水中快速冷却。

多孔颗粒脱氟磷肥及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于磷肥生产技术领域,具体涉及一种多孔颗粒脱氟磷肥及其制备方法。

背景技术

[0002] 磷矿非酸法脱氟制备磷肥是指磷矿与各种不同配料混合成为炉料,在有水蒸气存在和1300℃左右高温下,将磷矿中大部分氟脱除,生成可被植物吸收利用的磷肥。因炉料采用烧结或熔融进行脱氟方法的不同,所得产品而有烧结脱氟磷肥和熔融脱氟磷肥之分。目前无论烧结法或熔融法,均存在温度过高的问题,降低了生产效率,增加了能耗。

[0003] 中国专利CN201110083667.9中提供一种磷酸三钙的脱氟方法,配方为:精磷矿粉62.5%、二氧化硅6.25%、碳酸钙石粉12.5%、硫酸钠6.25%、磷酸二铵12.5%,生产方式是:1)将上述物料放入搅拌机内搅拌均匀;2)按总重量的30-40%加入粘结剂(湿法磷酸与氨水或使用磷酸二铵)搅拌均匀;3)将搅拌后的物料放入造球机造成球粒;4)将造好的球粒送入回转窑煅烧至半熔融状态进行脱氟,煅烧温度为1350℃;5)将煅烧脱氟后的物料在1250~1300℃时采用冷水骤冷;6)骤冷后的物料降至常温后,经粉碎机粉碎后即为成品。脱氟后含氟量可控制在0.05~0.08%以内。该专利存在如下缺点:提供的烧结法,煅烧温度为1350℃,与传统的脱氟的方式采用的1400℃没有明显的改进,煅烧温度较高,设备建设成本高、能耗大,生产成本低;方法中每生产1吨脱氟产品,需要加入磷酸二铵(或磷酸与氨水混合物)125公斤,耗费的化学合成物较高,增加了成本与磷酸生产中带来的废弃物问题,同时也提高了生产成本。此方法中造粒尺寸为3-5mm,虽然颗粒尺寸较小,但仍然存在水蒸气无法与颗粒内部物质充分接触,使生成的氟化物不能够顺利排出,降低了脱氟反应的效率,延长高温煅烧的时间,降低了产出效率,增加了能耗。

[0004] 中国专利CN200510003010.1中提供了一种利用含钾岩、磷矿石、助溶剂和焦炭制备钙镁磷肥的方法。助溶剂采用氧化镁与氧化钙。将几种材料按顺序投入到炉内,将材料加热到1400℃以上,经3到4个小时后,熔料从高炉料口流出,经水淬后磨碎到100目左右制得。该专利提供的方法的反应状态为熔融态,材料要加热到1400℃,煅烧的温度高,设备建设成本高、能耗大,生产成本低。此方法中采用熔融态反应,水蒸气无法与材料充分接触,氟化物不能够顺利排出,降低了脱氟反应的效率,延长高温煅烧的时间,降低了产出效率,增加了能耗。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于克服现有技术的缺点,提供一种多孔颗粒脱氟磷肥及其制备方法,该方法使得各原料能够在较低的温度下进行化学反应,有利于降低反应温度与反应时间,节约能耗。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种多孔颗粒脱氟磷肥,其原料以重量份数计,包括以下成分:

[0008] 磷矿粉60-80份,煤粉2-15份,白云石和/或氧化镁2-14份,氧化硅原料5-12份,硼

镁矿精矿4-18份,粘结剂1-10份,发孔材料4-16份。

[0009] 其中所述磷矿石的品位在15%-35%,磷矿石的品位是指磷矿石中 P_2O_5 的含量,品位低于15%可以用本发明方法,但经济效益不好;高于35%的磷矿对矿源和选矿要求都很高,经济效益也会降低。

[0010] 所述的氧化镁为轻质氧化镁。

[0011] 其中所述的氧化硅原料选自白云母、硅石或稻壳灰中的一种或几种。

[0012] 其中所述的粘结剂为腐殖酸,粘结剂的有机部分会烧没,无机养分会留下。

[0013] 其中所述煤粉的作用是部分参与燃烧,部分参加反应,提供碳和少量氧化硅,煤粉的用量过多,会影响物料的反应,过少的煤粉起不到辅助反应的作用。

[0014] 其中所述的硼镁矿精矿的作用是进一步降低混合物料的反应温度。硼镁矿精矿的颗粒分散在物料之间,在加热反应过程中硼镁矿先熔化,在颗粒内部形成局部熔化点,促进脱氟反应的进行,起到降低反应温度的作用。同时硼镁矿中含有硼、镁、铁和锰等多种植物生长需要的微量元素,使脱氟磷肥产品中的养分更加全面。

[0015] 其中所述的发孔材料为生物质粉末,生物质粉末用量过多会使得颗粒在高温烧结的过程中颗粒出现崩塌,造成颗粒破碎变成粉状,堆积在一起重新结块,影响脱氟效率,生物质粉末用量过少,产生的孔道较少,影响了水蒸气进入颗粒和产生的氟化物的挥发。

[0016] 所述的生物质粉末优选木粉或者花生壳粉中的一种或两种。

[0017] 本发明的原理如下:

[0018] 氟磷酸钙在高温条件下能够与水蒸气直接进行离子交换:

[0019] $Ca_5F(PO_4)_3 + H_2O \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 + HF$;

[0020] $4Ca_5(OH)(PO_4)_3 + SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 6Ca_3(PO_4)_2 + CaSiO_4 + 4H_2O$;

[0021] 产生的HF会被 SiO_2 吸收:

[0022] $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$ 。

[0023] 本发明脱氟磷肥原料还可以加入硫酸钾2-10份,硫酸钾中的硫酸根能够作为反应物质,帮助反应顺利进行,钾留在肥料中,是有益养分,煤粉提供的碳在高温状态下辅助硫酸钾分解,生成中间态的 K_2O 和 SO_2 ,在本发明的优选方案中,煤粉跟硫酸钾具有协同作用。

[0024] $K_2SO_4 + 2C \rightarrow (700^\circ C) K_2S + CO_2$;

[0025] $K_2O + O_2 \rightarrow (700^\circ C) K_2O + SO_2$;

[0026] 中间态的 K_2O 能够促进氟磷酸钙发生离子置换:

[0027] $2Ca_5F(PO_4)_3 + K_2O \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 + 2KF + CaO$;

[0028] $2KF + H_2O \rightarrow K_2O + HF$ 。

[0029] 产生的HF会被 SiO_2 吸收:

[0030] $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$ 。

[0031] 本发明多孔颗粒脱氟磷肥的制备方法,依次包括如下步骤:

[0032] (1) 将除粘结剂与木粉之外的原料按照比例混合,放入高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米;

[0033] (2) 将粘结剂与木粉按比例加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合,使用造粒机造粒,烘干;

[0034] (3) 将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到 $740^\circ C$ - $980^\circ C$,将高温水蒸气通入到炉中,

保温反应0.5-1.5h,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉。

[0035] 其中步骤(1)中的颗粒粒度如果过大,颗粒内部物质无法充分接触,会降低物料之间的反应速度,使反应时间延长或降低脱氟效率。

[0036] 如果步骤(3)中的炉温低于740℃,会无法发生脱氟反应。

[0037] 如果步骤(3)中的炉温高于980℃会提高能耗,增加生产成本。

[0038] 本发明的有益效果在于:将磷矿粉和煤粉复合,加入硫酸钾、白云石和/或轻质氧化镁、氧化硅原料、粘结剂和发孔材料等高效助熔矿物,降低反应温度,将原材料混合后进行超细研磨和机械力化学活化,各种矿物粉末颗粒小,加工到800目以上(或90%以上颗粒小于12微米),接触面积大,利于高温下原子的替换,促进了反应速度和降低了反应温度;机械力化学作用下,颗粒内部出现大量的晶格畸变与微裂纹,颗粒能量提高,能够在较低的温度下进行化学反应,有利于降低反应温度与反应时间;硼镁矿精矿加入会进一步降低混合物料的反应温度,硼镁矿精矿的颗粒分散在物料之间,在加热反应过程中硼镁矿先熔化,在颗粒内部形成局部熔化点,促进脱氟反应的进行。将超细研磨后的矿物与粘结剂和发泡剂混合后造粒,在高温炉内反应时,木粉与部分煤粉参与燃烧,使颗粒内部形成联通孔道,利于水蒸气进入颗粒内部参与反应和生成的氟化物顺利排出。

[0039] 本发明形成的脱氟磷肥,是富含活性的磷、钾、钙、镁、硅、硫、硼、锰、铁等多种养分的缓释型肥料,肥料的中的养分都是以活性的非晶体固相存在,且不会溶于水,使这些养分不会与土壤中的各种离子发生化学反应生产非活性的晶体状不溶物,使肥料养分长效和高效。制备的缓释磷肥再经过机械力化学超细研磨到800目以上,使肥料颗粒表面积显著增加,同时机械力效应产生的微裂纹和表面活性键能够吸附土壤中养分离子和提高土壤团粒结构的稳定性,从而改良土壤和提高土壤保水保肥能力。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。

[0041] 本发明实施例中用到的磷矿石成分比例如下:

[0042] 云南风化磷矿,其中 P_2O_5 含量30.5%、CaO含量42.4%、 SiO_2 含量11.2%,氟含量1.89%,以上为重量百分比。

[0043] 本发明实施例中用到的硼镁矿精矿主要成分比例如下:

[0044]	成分	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	占比 (wt%)	12.4	42.7	2.1	0.94	0.86	11.6

[0044] 实施例1

[0045] 磷矿粉80份、硫酸钾10份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目的木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为

0.045%。

[0047] 实施例2

[0048] 磷矿粉80份、硫酸钾10份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、白云母5份、硼镁矿精矿18份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目的木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到740℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.071%。

[0049] 实施例3

[0050] 磷矿粉80份、硫酸钾2份、煤粉14份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目的木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.098%。

[0051] 实施例4

[0052] 磷矿粉80份、硫酸钾2份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石12份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目的木粉7份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应0.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.142%。

[0053] 实施例5

[0054] 实施例5在实施例1的基础上去掉了硫酸钾,具体如下:

[0055] 磷矿粉80份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目的木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.220%。

[0056] 实施例6

[0057] 磷矿粉70份、硫酸钾7份、煤粉12份、白云石2份、轻质氧化镁10份、白云母5份、硼镁矿精矿18份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸6份和粉碎到80目花生壳粉15份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到820℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生

的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.082%。

[0058] 对比例1

[0059] 在实施例1的基础上加大煤粉的用量,具体如下:

[0060] 磷矿粉80份、硫酸钾10份、煤粉20份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品。制得的成品碎粉较多,脱氟产品后含氟量为0.25%。

[0061] 对比例2

[0062] 在实施例1的基础上加大木粉的用量,具体如下:

[0063] 磷矿粉80份、硫酸钾10份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目木粉25份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到980℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品。成品的量减少,产出率下降,制得的成品碎粉较多,形成新的结块,脱氟产品后含氟量为0.28%。

[0064] 对比例3

[0065] 配方同实施例1,不同点在于反应温度不同,具体如下:

[0066] 磷矿粉80份、硫酸钾10份、煤粉10份、白云石4份、轻质氧化镁10份、硅石5份、硼镁矿精矿4份,将这些原料混合,按比例加入到高能球磨机中进行超细研磨,颗粒粒度研磨到D90小于12微米,将腐植酸3份和粉碎到80目木粉16份加入到球磨机中,低速球磨使材料充分混合;使用滚筒造粒机对混合物进行造粒和烘干,将烘干后的颗粒加入到炉中,加热到1300℃,将高温水蒸气通入到炉中,保温反应1.5小时,将高温颗粒倒入水中快速冷却,产生的高温水蒸气重新通入炉,将水冷后的物料粉碎制得脱氟磷肥成品,脱氟产品后含氟量为0.059%。

[0067] 从对比例3可以看出,在本发明配方的基础上,提高反应温度至1300℃,脱氟效果跟980℃相当,可见本发明可以在比现有技术更低的温度下得到脱氟磷肥,可以节能并降低成本。

[0068] 以上内容描述了本发明的基本原理和主要特征,本发明不受上述实施例的限制,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。