

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 25/12

A01N 57/20



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00811041.7

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1180689C

[22] 申请日 2000.7.26 [21] 申请号 00811041.7

[30] 优先权

[32] 1999.7.29 [33] US [31] 60/146281

[86] 国际申请 PCT/US2000/020340 2000.7.26

[87] 国际公布 WO2001/008480 英 2001.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.29

[71] 专利权人 孟山都技术有限公司

地址 美国密苏里州

[72] 发明人 R·M·克拉默

审查员 张家祥

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备草甘膦铵盐粉末的方法

[57] 摘要

提供了一种适合通过挤压进行下游加工, 制造含有草甘膦铵和表面活性剂的颗粒剂的草甘膦铵粉的制造方法。该方法包括(a)混合(i)固体粒状草甘膦酸, (ii)水, 其量为每份(重量计)草甘膦酸大约 0.5 至大约 3 份水, 和(iii)提供铵阳离子的碱, 其量为每摩尔草甘膦酸大约 0.8 至大约 1.25 摩尔当量的氨, 形成一种含水反应介质; (b)令草甘膦酸与碱在反应介质中反应生成含草甘膦铵浓水溶液的反应产物; (c)干燥反应产物, 例如采用转鼓干燥器, 收集粒状固体; 和(d)在高速湍流气流中, 例如在喷射磨中加速粒状固体, 通过粒子-粒子间摩擦形成平均粒径大约 5 至大约 20 μm 的草甘膦铵粉。

1. 一种制备草甘膦铵粉的方法，包括

(a) 混合 (i) 固体粒状草甘膦酸，(ii) 水，其量为每重量份草甘膦酸 0.5 至 3 份，和 (iii) 提供铵离子的碱，其量为每摩尔草甘膦酸 0.8 至 1.25 摩尔当量氨，形成含水反应介质；

(b) 令碱与草甘膦酸在含水反应介质中反应，生成含有草甘膦铵浓水溶液的反应产物；

(c) 干燥反应产物，收集粒状固体；和

(d) 在高速湍流气流中加速粒状固体，通过粒子-粒子摩擦产生具有平均粒径 5 至 20 μm 的草甘膦铵粉。

2. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (a) 的混合顺序是草甘膦酸与水在搅拌下混合形成浆液，然后在连续搅拌下将提供铵阳离子的碱加到该浆液中。

3. 权利要求 1 的方法，其中干燥步骤包括通过与加热表面接触，在加热表面上形成固体沉积物，并以粒状固体形式收集固体沉积物来干燥反应产物。

4. 权利要求 3 的方法，其中干燥步骤采用转鼓干燥器来完成。

5. 权利要求 1 的方法，其中在高速湍流气流中加速粒状固体的步骤是采用液能磨或喷射磨类型的设备完成的，气流是空气流。

6. 权利要求 5 的方法，其中在干燥步骤收集的粒状固体在液能磨或喷射磨之前先通过机械磨预磨。

7. 一种制备含有草甘膦铵和一种或多种表面活性剂的干颗粒剂的方法，所说的方法包括

(a) 混合 (i) 固体粒状草甘膦酸，(ii) 水，其量为每重量份草甘膦酸 0.5 至 3 重量份水，和 (iii) 提供铵阳离子的碱，其量为每摩尔草甘膦酸 0.8 至 1.25 摩尔当量的氨，形成一种含水反应介质；

(b) 令碱与草甘膦酸在含水反应介质中反应生成含有草甘膦铵浓水溶液的反应产物；

(c) 干燥反应产物，收集粒状固体；

(d) 在高速湍流气流中加速粒状固体，通过粒子-粒子摩擦产生具有平均粒径 5 至 20 μm 的草甘膦铵粉；

(e) 混合 75 至 90 重量份草甘膦铵粉和 10 份至 25 重量份一种或

多种表面活性剂，并以每 100 重量份各组分（不包括水）加入 3 至 10 重量份水，形成可挤压的湿混合物；

（f）挤压湿混合物，形成挤出条，并破裂成粘湿的颗粒；和

（g）干燥这些颗粒，得到干颗粒剂。

- 5 8. 权利要求 7 的方法，其中在步骤（a）的混合顺序是，在搅拌下混合草甘膦酸和水，形成浆液，然后在继续搅拌下把提供铵阳离子的碱加到此浆液中。

9. 权利要求 7 的方法，其中干燥步骤包括通过与加热表面接触，在加热表面上形成固体沉积物，然后以粒状固体形式收集固体沉淀物来干燥反应产品。

10 10. 权利要求 9 的方法，其中干燥步骤用转鼓干燥器类型的设备来完成。

11. 权利要求 7 的方法，其中在高速湍流气流中加速粒状固体的步骤是采用液能磨或喷射磨类型的设备完成的，气流是空气流。

- 15 12. 权利要求 11 的方法，其中在干燥步骤中收集的粒状固体在液能磨或喷射磨之前通过机械磨预磨。

13. 权利要求 7 的方法，进一步包括分级已干燥颗粒的步骤（h），以除去或循环在所需尺寸范围之外的颗粒碎片和颗粒团块。

- 20 14. 权利要求 7 的方法，其中表面活性剂或多种表面活性剂是分别选自在 25℃ 的液体，或为可流动状态，不含水或其它溶剂的表面活性剂。

15. 权利要求 1 的方法，其中提供氨离子的碱选自碳酸铵、碳酸氢铵、氨水和无水氨。

16. 权利要求 15 的方法，其中提供氨离子的碱是氨水或无水氨。

- 25 17. 权利要求 1 的方法，其中步骤(a)中所加入的碱的量是每摩尔草甘膦酸 0.95 至 1.05 摩尔当量氨。

18. 权利要求 1 的方法，还包括向反应介质中添加亚硫酸钠以防止亚硝胺的形成。

- 30 19. 权利要求 1 的方法，其中浓水溶液中草甘膦铵的浓度按重量计为至少 20 % 至小于草甘膦铵在反应介质中的溶解极限。

20. 权利要求 1 的方法，其中浓水溶液中草甘膦铵的浓度按重量计为至少 40 % 至小于草甘膦铵在反应介质中的溶解极限。

21. 权利要求 1 的方法, 其中浓水溶液中草甘膦铵的浓度按重量计为 40 至 60%。
22. 权利要求 1 的方法, 其中反应产物保持在 65 至 85℃。
23. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的平均粒径为 5 至 15 μm 。
- 5 24. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的平均粒径为 5 至 10 μm 。
25. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的平均粒径为 7 至 10 μm 。
26. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的比表面积为 1.25 m^2/g 到 3 m^2/g 。
27. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的比表面积为 1.5 m^2/g 10 至 3 m^2/g 。
28. 权利要求 1 的方法, 其中草甘膦铵粉的比表面积为 2.25 m^2/g 至 3 m^2/g 。
29. 权利要求 7 的方法, 其中所述方法还包括在将所述的一或多种表面活性剂加到糊状物之前, 将所述的一或多种表面活性剂和选自 15 水、乙二醇或其混合物的物质混合。
30. 权利要求 7 的方法, 其中所述的一或多种表面活性剂包括一种至少阳离子表面活性剂或至少一种两性表面活性剂。
31. 权利要求 30 的方法, 其中所述的阳离子或两性离子表面活性剂选自烷基胺、烷基铵盐、烷基胺氧化物、烷基甜菜碱、烷基醚胺、 20 烷基醚铵盐、烷基醚氧化物; 以及其聚氧乙烯衍生物; 及其混合物。
32. 权利要求 7 的方法, 其中所述的一或多种表面活性剂包括至少一种烷基聚苷表面活性剂。
33. 权利要求 7 的方法, 其中所述的一或多种表面活性剂包括至少一种聚氧乙烯 $\text{C}_8\text{-}_{22}$ 烷基醚表面活性剂。
- 25 34. 权利要求 7 的方法, 其中在步骤(e)中形成的可挤出的湿混物中总表面活性剂和草甘膦铵的重量比为 1: 9 至 1: 3。

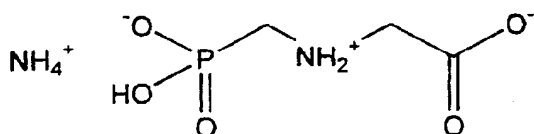
制备草甘膦铵盐粉末的方法

本发明的领域

- 5 本发明涉及一种应用于农业，以及其它需要防除杂草或其它植物的场所的除草剂剂型的制备。具体说，涉及除草活性成分 N-磷酰甲基甘氨酸（草甘膦）的铵盐形式，作为中间体再与表面活性剂一起进一步加工成水溶性或水分散性除草干粒剂的制备方法。

本发明的背景

- 10 草甘膦除草剂，特别是含有草甘膦水溶性盐的除草剂是人所共知的。特别是，草甘膦的单铵盐，作为一种有用的除草剂已在例如 Franz 的 U.S.P. 4405531 中作了介绍。除非上下文另有需要，“草甘膦铵盐”在此均指草甘膦的单铵盐，其化学式如下：



15

可理解为在这样的盐中，铵阳离子对草甘膦阴离子的摩尔比不必准确为 1 或是铵阳离子，或是草甘膦阴离子的稍微摩尔过量，例如提供的摩尔比为大约 0.8 至大约 1.25，仍是符合在此所用的“草甘膦铵盐”的概念的。

- 20 在草甘膦除草干剂型的制备中，首选的盐是草甘膦铵盐。在此“干”剂型是一种固体组合物，通常是颗粒，在此，颗粒可以聚集成颗粒剂组合物，或是非聚集的，成为粉末。本文中“干”一词不是指该剂型必须是无水或无其它液体的，仅指触摸时是干燥的，干剂型可以含有高至约 5%（重量计）的水，但是更典型的水含量是少于 1%，例如约
- 25 0.5%或更低。

草甘膦除草剂的干剂型像相应的液态剂型（通常为水剂）一样，除了草甘膦盐之外，一般含有一种或多种表面活性剂。表面活性剂是草甘膦剂型的重要组分，因为当用水稀释，溶解或分散草甘膦剂型以

5 喷施到植物叶面时，表面活性剂有助于喷雾雾滴在叶面上的滞留、粘着，以及帮忙草甘膦通过复盖叶面的疏水表皮的渗透，通过这些方法和其它可能的方法提高草甘膦喷施的除草效果。不同的表面活性剂类型，在提高草甘膦的除草效果方面有很大差别，因此，正如 Wyrill 和 Burnside 在 Weed Science 25, 275-287, 1977 中所说明的，选择适合的表面活性剂或表面活性剂混合物是重要的。

10 为了获得所需除草效果，表面活性剂的最佳量一般为每份草甘膦（重量计），约 0.2 至约 1 份表面活性剂，草甘膦以酸当量（a. e.）来表示。在需要加工草甘膦除草剂的干剂型时，要将这个数量的表面活性剂加到该剂型中而不变粘，不会结并或不会缺乏良好的倾倒性或流动性是困难的。

15 为了克服在草甘膦干剂型中加入足够量表面活性剂所带来的各种问题，在本领域至少已知有 3 种措施，第一和最直接的是加一种惰性粒状载体，它可吸收或吸附表面活性剂达到足以避免上述问题的程度。这种载体可能是不溶于水的但可分散在其中，例如粒状二氧化硅的情况，或是可溶于水的，例如硫酸铵的情况。可是，加这种载体必然引起剂型中可被接纳的草甘膦除草剂剂型的最大负荷，并为此而大大增加每单位所得剂型的草甘膦酸当量的成本。在这一点上，应该认识到，在干剂型的成本中加工成本是一个重要因素，加工成本是受所生产的产品容量支配的，因为活性成分的含量低而必须以高容量生产产品，在每单位活性成分的成本方面会产生不利的后果。

20 正如在 Chan 和 Djafar 的 U.S.P 4931080 中所介绍的，第二措施是选择一种在室温下是固体的表面活性剂。在此措施中，表面活性剂在与粒状草甘膦除草剂和水混合前先被融化，从而在干燥和冷却时表面活性剂因此形成包围除草剂粒子的基质。这就不需要惰性载体。不幸的是在常温下是固态的一系列表面活性剂不包括许多增强草甘膦除草活性方面最有效的表面活性剂。

30 第三种措施是如 Kuchikata 等人的 U.S.P 5656572 ('572 专利) 所介绍的，选择一种在常温下是液态的，并能吸收或吸附足够量的表面活性剂而避免增粘，结并和低流动性问题的表面活性剂。'572 专利指出，如果所选的表面活性剂是一种加到水中能成为凝胶的表面活性剂，这就很容易实现。可是，也很清楚，草甘膦除草剂粒子的吸收和/或吸

附特性也大大影响在剂型中含有的液体表面活性剂的量。

草甘膦铵盐是用于制备草甘膦干剂型的优选盐，这有许多理由，但主要理由或许是草甘膦盐是相对非吸湿性的。便于制成水剂的盐，例如异丙铵盐或三甲铵盐是很难干燥成结晶态的，一旦干了，就有很强的再吸水倾向。例如在国际专利申请号 WO 87/04595 中介绍用于草甘膦干剂型除草剂的钠盐，虽然吸湿性比这些盐小得多，可是仍需要用非常不透水的材料进行包装以避免从大气中吸收水蒸汽，从而失去自由流动性。Moreno 等人的 U.S.P 5324708 介绍了一种制备非吸湿性草甘膦单铵盐的方法，不过，通过任一已知方法制得的干草甘膦铵盐，对于大多数实际目的来说已具有足够的非吸湿性。

Champion 和 Harwell 的 U. S. P. 5266553 介绍了一种制备含一种除草化合物的盐的干水溶性组合物的方法，这种除草剂含有一个羧酸官能团。此法包括通过除草化合物在水存在下与中和的碱反应形成这种盐的水溶液或浆液，然后除去水得到干盐。此法特别指取代的苯甲酸除草剂和苯氧基取代的羧酸除草剂，但据说也可用于草甘膦。正如下面所指，通过浆液反应方法制得的草甘膦铵粉已经证明一般不适宜于用表面活性剂的下游剂型。

含草甘膦铵盐与一种液体表面活性剂的市售除草剂的干水溶性颗粒剂包括 Roundup® Dry, Roundup® Max 和 Rival® 除草剂，由孟山都公司在几个国家销售。

已经公开了多种适用于制备草甘膦铵盐与一种液体表面活性剂的水溶性或水分散性颗粒剂的造粒方法，方法之一是盘造粒。可是对于草甘膦铵盐干剂型更广泛采用的是挤压造粒。这种方法的一个实例是正如在英国专利 1433882 ('882 专利) 中所广阔介绍的，不同的是原来活性成分，即草甘膦铵是水溶性的，而不是如 '882 专利的方法中是非水溶性的。在这个所说的方法中，将草甘膦铵与表面活性剂和少量水混合以形成一种可挤压的湿混合物，再被挤压成一条条挤出物，它们在挤压点自动断裂或很快形成短圆柱状颗粒，然后干燥。干燥优选在流动床干燥器中进行。在湿混合物中的水量对于操作是至关重要的。如果混合物太湿，挤出物不容易断裂成不相连的颗粒。另外挤出物还会粘在一起和/或形成团块。如果混合物太干，所得的颗粒是易碎的，会在干燥过程中，或后来的已包装颗粒剂的处理过程中产生相当量的

细粒状物质。最好在挤出和干燥之间，插入一个滚动或辗转步骤，正如 Lloyd 的 U.S.P 5443764 所示，以改进颗粒大小和形状的不均匀性。

在最终剂型的制备中用作中间体的草甘膦铵的制备方法，已被发现，在很大程度上影响了粒状草甘膦铵对于液体表面活性剂的吸收和/或吸附。在此，草甘膦铵的吸收和吸附特性是特别重要的，因为希望例如在上面参考的'882 专利中所介绍的挤压方法将用于制备最终的剂型。

正如在上述的'572 专利中所介绍的，草甘膦酸和碳酸氢铵的固态反应趋于生成具有足够的吸收性和/或吸附性的粒状草甘膦铵，可与高达约 25 %（重量计）的液体表面活性剂，例如聚氧乙烯牛脂胺产生满意的剂型，相反，草甘膦酸的含水浆液与无水氨或含水氨（氢氧化铵）反应则趋于生成相对无吸收性或吸附性的草甘膦铵颗粒。

由于无水和含水氨是比碳酸氢铵成本低得多的铵阳离子源，在开发草甘膦酸与无水或含水氨反应，所产生的草甘膦铵适合于用表面活性剂的下剂型的方法上已作了许多努力。到目前为止，仅仅在非常少量的水存在下，例如每 100 份（重量计）干组分存在有大约 7 份（重量计）或更少的水时进行反应，才能取得成功。Kramer 等人的 U. S. P 5614468 介绍了这样的方法，其中固体的颗粒草甘膦酸与含水氨反应，Gillespie 等人的 U. S. P. 5633397 介绍了这样的方法，其中固体的颗粒草甘膦酸与无水的氨气反应。

在含水介质中酸-碱反应产生浓草甘膦铵水溶液的方法比上述的固态方法容易控制。另外，反应的放热性会使温度升高，需要散热，在含水介质中问题少得多，因为更容易保证充分混合，因此热交换比固态方法好得多。所以在本领域早就需要开发一种制造草甘膦铵的水浆液的方法，其中所产生的草甘膦铵适用于与足够的表面活性剂，特别是足够的液体表面活性剂一起进行下游加工，由此提供具有高度除草活性，又显示良好的贮存特性，不会结饼，并具有良好流动性的干粉剂或颗粒剂。

本发明正是提供了这种方法。

图的简要说明

图 1 为本发明方法的工艺流程简图。

本发明概述

本发明提供了一种制备草甘膦铵粉的方法，包括 (a) 混合 (i) 固态的粒状草甘膦酸，(ii) 水，其量为每份（重量计）草甘膦酸约 0.5 至约 3 份，和 (iii) 提供铵阳离子的碱，其量为每摩尔的草甘膦酸约 0.8 至约 1.25 摩尔当量氨，以形成含水的反应介质；(b) 令草甘膦酸与碱在反应介质中反应生成含草甘膦铵的浓水溶液的反应产物；(c) 干燥反应产物，收集粒状固体；和 (d) 在高速湍流的气流中促进固体微粒化，通过粒子间摩擦形成平均粒径约 5 至 20 μm 的草甘膦铵粉。

在步骤 (a) 中，优选的混合顺序是搅拌下先混合固体的粒状草甘膦酸与水，形成浆液；再在连续搅拌下往此浆液中加入提供铵阳离子的碱。

优选的步骤 (c) 包括使反应产物与加热的表面接触，在加热的表面上形成固体的沉积物，然后收集粒状固态的沉积物。

在本发明的另一个实施方案中，提供了含有草甘膦铵和一种或多种表面活性剂的干粒剂的制备方法，包括上述的步骤 (a) 至 (d)，接着 (e) 将大约 75 至大约 90 份（重量计）草甘膦铵粉与大约 10 至大约 25 份（重量计）的一种或多种表面活性剂相混合，再将每 100 份（重量计）不包括水的各组分，与大约 3 至大约 10 份（重量计）的水相混合形成可挤压的湿混合物；(f) 造粒，包括挤压湿混合物，形成条形挤出物，再断裂成渐湿的粘着的颗粒；(g) 干燥这些颗粒产生干粒剂。可供选择的，该方法还包括步骤 (h)，对已干燥的颗粒进行分级，以除去或循环在所需大小范围之外的颗粒的碎片和颗粒的团块。

步骤 (e) 中形成的优选的可挤压湿混合物的粘稠性，应使在步骤 (f) 中形成的挤出物条一挤出就自动断裂成颗粒。可是，可任选地步骤 (f) 又可包括断裂或切割挤出物条以形成颗粒。不管步骤 (f) 是否包括这种断裂或切割操作，任选地步骤 (f) 包括滚动和/或翻滚渐湿颗粒，以使颗粒更成球形，大小更均匀。

本发明的详细说明

在本发明的优选方法的第一步中，即上述的步骤 (a) 中，将 1 份（重量计）固态的粒状草甘膦酸加到大约 0.5 至大约 3 份（重量计）的水中，充分搅拌后形成浆液，草甘膦酸最好是均匀分散于浆液中，不过草甘膦酸颗粒凝聚成小团一般也没有不利影响。用以制成浆液的水

和草甘膦酸的相对量没有很严格的标准，只要在上述范围内，可是，一般希望在接着的步骤（b）中产生一种高浓度的草甘膦铵溶液，例如约 40% 至 60%（重量计），这意味着在步骤（a）中，对于浆液中每 100kg（干基）草甘膦酸希望有大约 73 至大约 165kg 水。

- 5 任何级的粒状草甘膦酸均可使用。已发现，工业级草甘膦酸，例如含有大约 8% 至大约 12% 水份的湿饼是适合的，但是如果需要，草甘膦酸可以预干燥和/或预研磨。在此指明的草甘膦酸或草甘膦铵的量或浓度，应理解为不包括所存在的水份，但包括少量的杂质或杂质的浓度。典型的工业级草甘膦湿饼含草甘膦（干基）约 95% 或更高，这
- 10 表明杂质含量低于工业的草甘膦酸的约 5% 重量。

其它材料可任选地加入或存在于浆液中，例如，为了阻止亚硝胺的形成可加入少量的亚硫酸钠。为使浆液保持均匀，搅拌是需要的；这可通过任一种适当的方法来进行。

- 举例说明，可以在桶中，搅拌下加入 75kg 水，再加入含 10% 水份的 100kg 草甘膦湿饼，如果需要的话加入 0.4kg 亚硫酸钠来制备浆液。
- 15

- 在同样的本发明优选方法中，然后将提供铵阳离子的碱加入到含草甘膦酸的浆桶中，以便在步骤（b）中进行酸-碱反应产生草甘膦铵。提供铵阳离子的任一种碱都可采用，包括碳酸铵和碳酸氢铵。不过，一般优选使用含水或无水氨。如果采用氨水（即氢氧化铵），由氨水
- 20
- 提供的水量会进一步稀释浆液。氨水一般含有大约 29%（重量计）的氨，因此可认为提供了约 71%（重量）的水。这应该作为制备草甘膦酸浆液中所用水量计算时的因素。无水氨可以其液态或气态来供应。

- 虽然在此为了方便和清晰，将混合和反应步骤（a）和（b）分别作为分开的步骤加以介绍，但是本领域熟练的技术人员会明白在含水
- 25
- 反应介质中第一份酸和碱碰到一起立即会开始酸-碱反应。实际上，当往浆液中完成加碱的时候反应已经基本完成。

- 为了生成草甘膦单铵，优选加入大约化学计算量的氨水或无水氨。如果对于每摩尔草甘膦酸加入的氨少于 1 摩尔当量，那么将有一部分草甘膦酸未被中和。如果这部分是少的，例如少于大约 20%，结果对于
- 30
- 每摩尔未中和的草甘膦酸至少存在约 4 摩尔的草甘膦铵，一般这是不能接受的。

另一方面，如果对于每摩尔草甘膦酸加入了多于 1 摩尔当量的氨，

那么可以认为部分草甘膦是以二铵盐的形式存在。在这种情况下，随后干燥反应产物时会导致氨的挥发。为此，在步骤（a）所加的氨量应保持低于每摩尔草甘膦酸约 1.25 摩尔当量。而优选每摩尔草甘膦酸加氨大约 0.95 至大约 1.05 摩尔当量。

- 5 氨和草甘膦酸的反应是放热的。为了提供充分地热传导并保持完全和均匀的反应，在步骤（b）中连续的搅拌浆液是重要的。随着草甘膦酸转变成草甘膦铵，草甘膦即变成可溶于水。因此，反应阶段的产物包括草甘膦铵的浓水溶液。在此，草甘膦铵的“浓”水溶液意指含有至少大约 20%，优选至少大约 40% 和更优选至少大约 55%（重量计）
- 10 草甘膦铵的溶液。上限是取决于温度的草甘膦铵在水中的溶解度限度。

在反应产物包括这种浓水溶液时，它也可能含有未溶解的固体颗粒，在这种情况下，反应产物可更准确地描述为一种浆液。这种未溶解的固体颗粒可能是草甘膦铵或未中和的草甘膦酸。

- 为了草甘膦铵的最大溶解度，最好将反应产物维持在升高的温度，
- 15 例如大约 65℃ 至大约 85℃。

- 本方法的下一步，即上述的步骤（c）包括干燥反应产物。任一已知的干燥浆液或浓溶液的方法均可采用；可是已经发现，正如在下面实施例 1 所介绍的，通过反应产物与加热的表面接触，主要是通过水份蒸发而在加热表面上形成固体沉积物来完成干燥操作是有好处的。
- 20 不同于这种与加热表面接触的干燥方法，例如气流干燥法、喷雾干燥法及其改进方法，在工艺效率方面一般都没有满意的结果。

- 优选的加热表面为圆柱形的表面，如转鼓或滚筒，并优选与步骤（b）的反应物接触时不会被腐蚀的，可提供良好的热传导的金属表面。适合的金属表面是例如不锈钢板或铬板。在圆柱体的情况下，优选从
- 25 热源或在圆柱体内的媒介将热传送到表面。已发现过热蒸汽是一种适合的热媒介。通过调节供给圆柱体过热蒸汽压力来控制加热表面的温度；可采用的压力是大约 250 至大约 1000 kPa，但优选的蒸汽压力是大约 500 至大约 900 kPa。在此范围内，较高的蒸汽压力可产生较高的表面温度，可更快、更完全地干燥。温度不应太高，以免在加热表面上沉积固体的残留时间太长，以使草甘膦发生热分解，如 J. E. Franz
- 30 等人在美国化工学会专著 189《草甘膦，唯一的全球除草剂》1997. p. 27 和 244 中所介绍的，在 200-230℃ 所出现的情况。在干燥过程中，预

计会有一些氨蒸发，但只要加热表面的温度不是过高，残留时间不是太长，这种蒸发一般是很少的，也不成问题。

在气流干燥或喷雾干燥中，干燥步骤包括反应产品在加热气态介质中的粒子化，可自动收集粒子形态的所得固体。可是，如上述的接触干燥的情况下，固体沉积物在加热表面上形成，和必须通过例如破碎沉积物而从表面上收集起来。这种破碎作用一般使固体成为小薄片，粗粉或颗粒，或小晶粒。当干燥步骤有效地完成时，粒状固体的水份含量一般低于约 3%（重量计），优选低于约 1.5%，更优选低于约 1%。

10 对于本领域的技术人员来说，从上述说明可清楚，已知的装置类型，如转鼓干燥机或滚筒干燥机都可为本方法的步骤（c）提供所需的加热表面。很显然，其它具有加热表面的装置类型也可能是适合的下面在完成步骤（c）时采用转鼓或滚筒干燥机的说明并不能理解为限制本发明去使用这种装置来完成本工艺步骤。在以下文献中介绍了转鼓或滚筒干燥机，Encyclopedia of Chemical Processing and Design, 15 Ed. J. J. McKetta, Vol. 17, Pub. Marcel Dekker, Inc., 1983, pp. 17-19; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. B2, Pub. VCH, 1988, pp. 4.25-4.27; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, vol. 8, Pub. John Wiley & Sons, 20 1993, pp. 512-514。在这些出版物中也介绍了如果需要的话可以取代的其它接触干燥器设计。

转鼓干燥机有一个转动的加热鼓，或更适合本工艺，有两个平行的加热鼓，它们以相反方向旋转，一个顺时针方向，另一个逆时针方向。旋转轴通常是水平的或非常接近水平的。操作时，平行鼓的表面是被一条很窄的，一般可调节的，称为“夹”的空隙。在夹里的空隙宽度，称作“转鼓间隙”，一般为大约 2 至大约 10mm，优选大约 3 至大约 7mm，优选转鼓以这样的方式旋转：使表面在夹的上方汇合，从而喂入的任何材料都沉积在一个或两个进入夹的表面的。

在这种转鼓干燥机中完成本方法的步骤（c）时，步骤（b）的反应产物被喂在平行转鼓的汇合表面上。反应产物可以通过喷雾喂入，但更有效的是让反应产物从一根管子流出，而管端在夹的上方在转鼓的汇合表面上面像钟摆一样摆动。控制转鼓的旋转速度和表面温度，

以使反应产物中的大部分水份在夹的上方蒸发。在夹中和下部再进一步干燥，得到粘着在两鼓表面上的，或多或少连着的薄薄的固体沉积物，已经发现，当在夹上方的干燥能在夹中产生累积的厚厚的糊时，操作这个方法最有效。

- 5 在一个典型的转鼓干燥机中，与每个鼓的轴平行安装静止的刮落器的刀刃，刀刃的刮落边缘接触到鼓的表面。使刀刃成角度，以摆正刮落边缘的位置，使它对着鼓表面旋转移动。由于转鼓表面对着刀刃的刮落边缘在移动，因此在表面上的任何固体沉积物均可除去，脱落或输送到漏斗或其它收集的容器中。一般在刮落过程中固体材料可破裂成小薄片。

- 10 刮落刀刃相对于鼓夹的准确位置并不是至关重要的，但是为了最好的干燥，一般希望允许固体沉积物与加热的转鼓表面有相当长的接触时间，为此理由刮落刀刃对每个鼓的适当位置是大约与夹完全相反的位置，即在鼓转动的情况下大约与夹成 180° ，或略在此位置的上方。
- 15 一个典型的位置是离夹大约 180° 至大约 220° ，例如大约 200° 。

- 从加热表面刮落固体沉积物所产生的固体小薄片可作为进行本方法步骤 (d) 的粒状固体材料可是这种小薄片会增高低的松密度，这常使步骤 (d) 不能有效地进行。为此，优选在收集干物质后研磨小薄片，使之成为在步骤 (d) 可用的粒状固体材料，这种可选择的研磨步骤在此称之为“预研磨”，以区别于在步骤 (d) 出现的进一步的研磨。

- 20 预研磨可在任何适当的装置中完成，非限制性实例是机械研磨器，例如盘磨或锤磨。预磨材料的颗粒大小不是至关重要的，只要这些材料能加入下面介绍的用于步骤 (d) 的装置中即可。

- 生成具有平均粒径大约 5 至大约 $20\mu\text{m}$ 的草甘膦铵粉的步骤，即上述的本发明方法的步骤 (d) 是要求最认真对待的方面。已经惊奇地发现，本领域已知的，可使颗粒大小降至大约 $20\mu\text{m}$ 以下的所有类型的装置，大多数都在工艺效率或下游加工的产品质量，或两方面，不符合本方法的要求。出乎意料地发现，采用一种装置，其中来自步骤 (c) 的粒状固体在高速湍流的气体中被加速，通过颗粒-颗粒的摩擦，
- 30 主要地产生了所需大小的草甘膦铵粉。

正如在以下文献中介绍的，一种适宜的装置是液能磨或喷射磨，例如 Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Ed. J. J.

McKetta, Vol. 50, Pub. Marcel Dekker, Inc., 1995, pp. 433-435 ;
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol.
B2, Pub. VCH, 1988, pp. 5.33-5.35 ; Kirk-Othmer Encyclopedia of
Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 22, Pub. John Wiley & Sons,
5 1997, pp. 291-293 ; 和 Perry's Chemical Engineer's Handbook, 7th
Edition, Pub. McGraw-Hill, 1997, pp. 20.47 - 20.48。这种装置不同于
机械磨, 其中粒子的粉碎主要是通过锤或打击元件或柱子的碰撞发生
的。一些机械磨有完整的空气分级器, 其中气流用于分开不同大小的
颗粒; 可是, 在这种有时称为空气分级磨的机械磨中, 在气流中出现
10 的粒子-粒子间磨擦在使粒子变小中是第 2 位的机械作用。并未发现
空气分级磨适用于本方法的步骤 (d), 虽然如上概括的, 它们可用于
预研磨操作。

在液能磨或喷射磨中, 最终得到的颗粒大小取决于初始的颗粒大
小和在磨中的停留时间, 后者取决于轮换的加料速度。起始的颗粒比
15 较小时, 加料速度可以比较快, 在此速度下可以操作磨产生给定平均
大小的最终颗粒。由于液能磨的能耗比机械磨高得多, 因此, 一般在
上述的机械磨中预磨更经济, 在液能磨中完成颗粒细化的操作。

在液能磨或喷射磨操作中, 高速湍流的气流可以是空气流, 或换
成氮气流或其它气流。采用以大约 100 psig (690 kPa) 压力供应的空
20 气可取得良好的结果。

在此设定的大约 5 至大约 20 μm 的最终粒径范围中, 比较小的粒
子更适合草甘膦铵粉的下游加工。由于平均粒径变得较少, 可能部分
增加了进行表面吸附的表面积。因此, 优选在本方法步骤 (d) 所产生
的草甘膦铵粉的平均粒径大约 5 至大约 15 μm , 更优选大约 5 至大约
25 10 μm 。另外, 优选在步骤 (d) 所产生的草甘膦铵粉的特有表面积为
大约 1.25 至大约 3 m^2/g , 更优选大约 1.5 至大约 3 m^2/g 。步骤 (d) 产生
的草甘膦铵的理想平均粒径为大约 5 至大约 7 μm , 比表面积为大约 2.25
至大约 3 m^2/g 。

可是应该注意, 小粒径, 可以伴随大的表面积, 这是正如在此所
30 说的作为良好的下游加工性的必要条件, 但不是充分的条件。已经发
现, 例如通过机械碰撞研磨后转鼓干燥制得的, 在所需大小范围之内
的颗粒并不适合于下游加工。目前还不了解, 为什么如在液能磨或喷

射磨中通过粒子-粒子间碰撞产生的颗粒，比通过其它方法形成的类似大小的颗粒具有更适合于下游加工的特性。

本发明的一个实施方案提供了一个方法，其中通过步骤(a)至(d)制备的草甘膦铵粉可与表面活性剂进一步通过步骤(e)至(g)，以及任意选择地上述的步骤(h)制成颗粒剂。步骤(e)至(h)是本领域已知的，但是以前没能成功地应用于在含水浆液中由草甘膦酸与氨反应的方法生产的草甘膦铵粉。显然，在步骤(d)中为了使粒子变小所采用的高速湍流气流是能使来自浆液方法的草甘膦铵有效地、经济地变成适合经过步骤(e)至(g)和任选的(h)进一步加工的形式。

10 在下游加工工艺的第一步，即本发明方法的步骤(e)中，将通过步骤(a)至(d)所产生的草甘膦铵粉，以大约75至大约85份(重量计)的量与大约15至大约25份(重量计)的一种或多种表面活性剂相混合，再按每100份(重量计)不包括水的各组分，与大约3至大约10份(重量计)的水相混合形成可挤压的湿混合物，其中总的表面活性剂与草甘膦铵的重量比为大约1:9至大约1:3。表面活性剂典型地帮助调节糊状物，以形成可挤压的湿混合物；不过，表面活性剂的主要功能是提高最终产品的除草效果。表面活性剂组分可以由一类表面活性剂组成，或含有两种或多种表面活性物质。在使用两种或多种表面活性物质时，可将它们分别加到草甘膦铵中，或先将它们混合在一起，然后再加入。其它材料包括任意选择的水和/或乙二醇，可在加到草甘膦铵中之前，与表面活性剂或其混合物先混合。

任一类表面活性剂都可使用，可是一般优选在步骤(b)加入的至少一种表面活性剂是阳离子的或两性的。一个例外是称为烷基聚苷(APGs)的这类表面活性剂，它是非离子的，但也包括在用于本发明的优选的表面活性剂之中。在本发明中使用的，所说的阳离子和两性表面活性剂包括烷基胺，烷基铵盐，烷基胺氧化物，烷基甜茶碱，烷基醚胺，烷基醚铵盐和烷基醚胺氧化物。特别优选聚氧乙烯衍生物这类阳离子和两性表面活性剂。在本文中所用的“烷基”一词意指一种或多种含有大约8至大约22个碳原子的直链的或支链的，饱和的或不饱和的烃链。

混合可在任一种适当的容器，例如捏合机中完成。如果包括一种以上的表面活性剂，那么这些表面活性剂要先混合。表面活性剂或其

混合物优选以液态加入；即使在液体表面活性剂的情况下，去加热这种表面活性剂使它在加到草甘膦铵中之前成为易流动状态是有好处的。固体表面活性剂可以固态加入，或也可以加热到它的熔点以上的温度，并以液态加入。优选的表面活性剂是在 25℃各自为液体，或在
5 无水或其它溶剂情况下是流动态的表面活性剂。

在步骤（e）所加的水量是重要的，对于所加的水量有一个最佳范围，它随草甘膦铵粉的吸收和/或吸附特性而变化，对于具有很好的吸收和/或吸附特性的粉，最佳范围可以宽至每 100 份（重量计）各组分，（不包括水）大约 3 至大约 10 份（重量计）的水。高于这个最佳范围，
10 所产生的湿混合物趋于变粘，结果在挤压的时候所产生的挤出物或颗粒趋于成团，低于这个最佳范围，该混合物则难以挤压，所产生的挤出物或颗粒过分易碎。

如果粉末的吸收和/或吸附特性比较差，那么所加水量的范围会比较窄；特别是最佳范围的上限比较低。如果粉末不能容纳每 100 份各
15 组分（重量计）（不包括水）超过大约 5 份的任何水量，一般说，它就不适宜通过在此所述的挤压造粒法进行下游加工。

在步骤（e）中混合继续到得到一种均匀的湿混合物，最好具有像面团一样的稠度的混合物为止。在混合期间如果需要还可加入上述成分以外的其它成分。

20 下一步，即如上所述的本发明方法的步骤（f）是造粒，它包括挤压湿混合物，形成条形挤出物，再破裂成渐湿粘着的颗粒。挤压最好采用低压辐射的或双顶的挤压机来进行。通过有孔的筛子挤压湿混合物，优选的孔径大约 0.5 至大约 2mm，更优选大约 0.6 至大约 1.2mm。通过筛子最初形成的挤出物是长条，它会同时断裂成圆柱形短颗粒。
25 如果挤出条不能迅速断裂，可能需要在挤出机头上加一个切割器具；可是，如果草甘膦粉具有所需的吸收性和/或吸附性，并且所加水量是在上述的最佳范围之内，切割操作通常是不需要的。刚挤出时，颗粒是渐湿和粘着的，但不会粘连或成团。这时如果需要的话，可以让这些颗粒在转筒或成球机中滚动或翻滚，可使它们更成球状，大小更均匀。
30 匀。

下一步，即如上定义的本发明方法的步骤（g）包括干燥颗粒，任何已知的干燥方法均可采用，但优选的方法是流动床干燥，优选将颗

粒干燥至水份低于大约 1%，更优选低于大约 0.5%（重量计）。

这时可包装已干燥的颗粒，但一般优选例如通过过筛来分类颗粒，仅留下所需大小范围内的颗粒。这是如上所定义的本发明方法的任选的步骤（h）。被保留的颗粒大小范围是大于 40 目（约 0.6mm）和小于 5 目（约 5mm）。大于或小于此大小的颗粒或碎片或团块可在挤压前加到湿混合物中循环利用。

实施例

以下实施例仅用以说明的目的，并不是限制本发明的范围，这些实施例将使你更好理解本发明，了解它的优点以及一些技巧的变化。

10 实施例 1

在通过草甘膦酸与含水或无水氨在浆液中反应产生的浓草甘膦铵溶液的干燥方法的评价程序中，试验了以下体系与装置：

A. 在 PulvocronTM PC-20 空气分级磨（Hosokawa Bepex Corp., Minneapolis, MN）中急骤干燥。

15 B. 在 UnisonTM（Hosokawa Bepex Corp., Minneapolis, MN）喷雾干燥器中喷雾干燥。

C. 在喷雾干燥器（APV Anhydro, Copenhagen, Denmark）中喷雾干燥。

20 D. 在流动床喷雾干燥器（APV Anhydro, Copenhagen, Denmark）中喷雾干燥。

E. 用 24 英寸×24 英寸（600mm×600mm）的 BuflovakTM 空气双鼓干燥器（Blaw Knox Corp., Buffalo, NY）接触干燥。

A. 急骤干燥

25 为了模拟草甘膦酸浆液与氨的反应产物，通过将干草甘膦铵，工业级（孟山都公司的 MON 8750），溶解于水中制成 56%（重量计）草甘膦铵溶液。为了保证未溶解的固体分散，在急骤干燥试验前，在转鼓滚动器上摇动含草甘膦铵溶液的转鼓约 90 分钟。

30 通过 Moyno 泵将草甘膦铵溶液加到 PulvocronTM PC-20 中，在每个试验中加料速度范围是 63.5 至 204kg/h。在 Pulvocron 中，液料与加热的空气接触，达到 89℃至 268℃的温度范围，在各个试验中空气流速范围是 23 至 36m³/分。在 Pulvocron 中，撞击板将液料扔到断片的衬圈上，同时热空气蒸走水。在各个试验中安装了不同组合的撞击板。

在所有试验中，已干燥固体材料会挂在 Pulvocron 的壁上和撞击板上，甚至堵塞系统，妨碍干产品的排放。在改进排放的努力中，没有注意到从 Pulvocron 除去空气分级器的改进。已干燥材料与液料的回混也没有帮助。

5 B. 用 Unisson 干燥器喷雾干燥

在采用装有离心微粒子化器的常规喷雾干燥器的前面的试验中，液料是向喷雾干燥室壁喷雾的，并在那儿累积已干燥的物料。没有已干燥的物料被排出。相反，为了提供微粒子化液料的超声波，Unison™ 喷雾干燥器采用了一种脉冲点火系统。这样的微粒子化可将液料更缓和地释放入室内，可减少由于物料与室壁接触因而粘在壁上的倾向。

已试验的干燥器有一个喷雾干燥室，其上部为圆筒形部分，直径 1.8m，高 4.3m，下部为 70° 圆锥形部分，高 2.1m。热空气和液料从干燥室顶部引入，空气和已干燥产品从底部 300mm 直径的导管排出。已干燥产品进入旋风分离并收集于袋中。

15 作为试验本系统的液料，草甘膦铵溶液如同上面的急骤干燥试验那样，是通过将 MON 8750 溶解在水中来制备的。对于一个试验，制备了 50%（重量计）的草甘膦铵溶液，而对于其它试验，采用含有高于溶解限度的草甘膦铵的水浆液。这些浆液含有 60% 或 70% 总“固体”量，即包括溶解的草甘膦铵。

20 在各个试验中，液料预热至 32℃、66℃ 和 74℃，空气温度约 255℃。加料速度定为 182kg/h。已经发现，70% 草甘膦铵浆对于有效加料来讲是太稠，而以 50% 草甘膦铵溶液用作加料时很快会在室壁上挂上难以除去的玻璃状物料。认为在物料中没有固体颗粒可抑制草甘膦铵迅速结晶和产生玻璃状沉积物。

25 相反，60% 草甘膦铵浆液，预热到 32℃ 或 66℃，可进行有效地喷雾干燥。收率分别为 90% 和 77%。在壁上见到一些白色粉状物料挂积，特别是在靠近排料口的锥形体下部，但这不会对喷雾干燥操作造成不利影响。产品的水份含量为 1.4% 至 1.7%（重量计）。

30 在采用 60% 浆液于 66℃ 的重复试验中，40 分钟后排料口被松散、易碎的物料堵塞，并系统被关闭。

C. 用 APV 喷雾干燥器喷雾干燥

在 APV 试验的喷雾干燥器有一个离心微粒子化器和一个用以冷却

和清扫喷雾干燥室的墙与底的内置空气扫帚。干燥室是圆柱形的，直径 3.0m，高 3.0m，平底。液料与空气从顶部送入，干燥的产品从底部排出。产品送入旋风分离器，并收集于袋中。

对于 APV 喷雾干燥器的所有试验，液料都是 60% 草甘膦铵浆料，
5 如为上面的 Unison 试验一样制备。

不管加料速度，空气温度和对空气扫帚的空气流如何，在 APV 喷雾干燥器中干燥的产品都不能排出。由此得出结论，这种装置不适用于干燥草甘膦铵。

D. 用 APV 流动床喷雾干燥器喷雾干燥

10 为这些试验采用的干燥器有一个喷雾干燥室，其上部为圆柱形，直径 1.5m，高 1.5m，下部为圆锥形，高 0.9m，立即排料到底下的流动床上。从流动床的排料是从底部经过一个旋转的闸来实现的，物料再从流动床送入旋风分离器，从这里把细粒再回到干燥室的锥形体中。

与前面的试验一样，也采用 60% 草甘膦铵浆液。在喷雾干燥室的
15 空气入口温度是 215℃，在流动床是 100℃为了装满该系统，往流动床中约加入 30kg 草甘膦铵粉。

由于在干燥室的圆锥形部分累积和搭桥，干燥的产品没能从喷雾干燥室排到流动床中。认为设计改进可以缓和这个问题；可是从所进行的所有试验得出结论。这种喷雾干燥不是在制造规模上将草甘膦铵
20 溶液或浆液转变成干粉的最适用方法。

E. 转鼓干燥

E-1: 可行性试验

在 24 英寸×24 英寸 Buflovak™ 空气双转鼓干燥器中干燥草甘膦铵之前，采用 6 英寸×6 英寸 (150mm×150mm) 的实验模型进行了可行性研究。尺寸 (如 6 英寸×6 英寸) 相对于每个转鼓的直径和长度，
25 6 英寸×6 英寸的实验模型具有的总转鼓表面积为大约 1.57 平方英寸 (0.145m²)，约占 24 英寸×24 英寸模型的表面积的 6.3%，即大约 25 平方英寸 (2.31m²)。

为了可行性研究，通过将 MON 8750 溶解于水制得 49% (重量计)
30 草甘膦铵溶液。在 50℃加料于转鼓干燥器时，该溶液被成功地干燥成小薄片，其水份含量 1.2%，计算的生产速度为 10.6kg/m²/h。

E-2: 第一规模级的试验系列

- 为了这一系列试验，通过将 MON 8750 溶解于水中制得 59-60% (重量计) 草甘膦铵浆液。大约 2.5% 草甘膦铵尚未溶解。在 74℃，采用摇摆加料系统将浆液加到 24 英寸×24 英寸双转鼓干燥器中。两个转鼓采用过热蒸汽内加热，起始压力 95 psig (656kPa)，起始转速 3 rpm。
- 5 运行大约 10-15 分钟，即产生外观良好的草甘膦铵干薄片，其水份含量 1.1%，生产速度 28.5kg/m²/h。

这次运行和大约每 10-15 分钟变化不同参数的其它运行的资料列于下表中。

运行号	1	2	3	4	5
加入的草甘膦铵， %	59	59	59	60	51 ¹
加料温度， °C	74	69	64	88 ²	56
蒸汽压力， kPa	656	676	676	869	856
转鼓旋转速度， rpm	3.0	4.5	6.0	5.0	3.5
转鼓的夹缝间距， mm	4.6	4.3	4.3	4.4	4.6
生产速度， kg/m ² /h	28.5	43.6	35.4	42.4	30.1
产品的水份含量， %	1.1	0.6	0.9	0.7 ³	0.7

1. 在降低草甘膦铵浓度时，所加的是清亮溶液
- 10 2. 在提高温度时，所加的是清亮溶液
3. 3 个样品水份含量的平均范围是 0.5% 至 0.9%。

- 在本试验系列中，最佳条件是 59-60% 草甘膦铵浆液，转鼓的转速约 4.5-5 rpm，采用 60% 浆液，加料温度 66℃。蒸汽压力 662 kPa，转速 4.5 rpm，进行了大约持续 60 分钟的较长的生产运行。转鼓夹缝
- 15 的间隙略窄至 3.0mm，这次运行很成功，所得产品的平均水份含量约 0.8%，生产速度 39.5kg/m²/h。

E-3：第二规模级试验系列

- 为了这一系列试验所加的草甘膦铵是通过草甘膦湿饼与化学计算量的含水氨中和制备的含水浆液，是含 58% (重量计) 草甘膦铵的溶液或浆液对于某些试验，这种料要用水稍加稀释。
- 20

采用前面系列中的 24 英寸×24 英寸转鼓干燥器作试验运行。数据列于下表。

运行号	1	2	3	4	5	6	7	8
运行时间, 分	15	60	292	15	60	60	175	53
加入的草甘膦铵, %	58	58	58	54	54	54	56	56
加料温度, °C	96	96	84	63	63	63	82	83
蒸汽压力, kPa	662	718	745	759	704	718	828	828
转鼓旋转速度, rpm	4.3	4.5	4.5	4.3	4.3	4.0	4.0	3.0
转鼓的夹缝间距, mm	3.3	4.3	4.0	3.3	3.0	3.0	3.0	7.3
生产速度, kg/m ² /h	34.0	38.6	38.8	32.6	31.9	30.5	35.4	43.2
产品的水份含量, %	1.8	1.2	1.4	1.6	1.4	1.4	0.9	2.0

E-4: 第三规模级试验系列

如同前面系列一样制备本系列试验所加的草甘膦铵, 但浓度较低, 3 个中和水平。化学计算量的 (即 100% 用氨中和), 102% 和 104%。

- 5 采用如前面系列的 24 英寸×24 英寸转鼓干燥器作试验运行。数据列于下表 (n. r = 未记录)。

运行号	1	2	3	4	5	6	7
运行时间, 分	30	20	15	15	15	15	20
加入的草甘膦铵, %	45	45	45	45	45	45	45
中和程度, %	100	100	100	102	102	102	102
加料温度, °C	82	83	82	97	n.r.	84	81
蒸汽压力, kPa	518	690	814	414	518	690	828
转鼓旋转速度, rpm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
转鼓的夹缝间距, mm	2.7	5.2	6.7	3.0	3.0	3.3	3.6
生产速度, kg/m ² /h	31.6	47.7	52.1	23.6	37.7	38.5	42.0
产品的水份含量, %	2.1	1.8	1.3	3.4	2.0	1.2	1.0

运行号	8	9	10	11	12	13	14	15
运行时间, 分	10	10	10	10	10	20	70	78
加入的草甘膦铵, %	45	45	45		45	45	45	45
中和程度, %	104	104	104	104	104	104	104	102
加料温度, °C	80	89	88	86	86	80	83	82
蒸汽压力, kPa	414	414	518	690	807	821	690	690
转鼓旋转速度, rpm	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0
转鼓的夹缝间距, mm	3.3	3.3	3.6	3.3	5.2	5.5	3.3	3.3
生产速度, kg/m ² /h	19.5	26.5	34.2	33.6	30.1	35.7	34.0	37.8
产品的水份含量, %	2.0	2.3	1.4	0.9	0.9	0.5	1.4	1.1

E-5: 第四规模级试验系列

为本系列试验加料用的草甘膦铵, 通过草甘膦湿饼与化学计算量的含水氨中和制成含水浆液以便产生不同浓度的草甘膦铵溶液和浆液。

如同前面的系列, 采用 24 英寸×24 英寸转鼓干燥器作试验运行。数据列于下表 (n. r = 未记录)。

运行号	1	2	3	4	5	6
运行时间, 分	104	99	140	134	140	129
加入的草甘膦铵, %	53	n.r.	47	59-64	57	59
加料温度, °C	77	82	74	81	79	79
蒸汽压力, kPa	814	821	814	828	828	828
转鼓旋转速度, rpm	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0
转鼓的夹缝间距, mm	4.9	5.5	5.5	5.5	4.6-7.0	5.5
生产速度, kg/m ² /h	47.7	54.8	45.4	45.7	46.2	52.1
产品的水份含量, %	1.6	1.3	1.5	1.2	1.6	1.2

从实施例 1 中所介绍的试验, 清楚地看出, 对于通过草甘膦酸与氨反应制备的, 含水浆液的草甘膦铵浓溶液, 转鼓干燥是一种可接受的干燥方法。对于本领域的技术人员来说很容易通过常规试验进一步优化本干燥方法。

已经发现, 从喷雾干燥步骤刚得到的产品或是从转鼓干燥步骤得到的产品都不适宜直接用于通过挤压造粒制备含表面活性剂的干剂型

5 的下游加工，通过喷雾干燥或通过加热表面上的接触干燥所产生的粒状草甘膦铵一般都缺乏为得到所需质量的颗粒产品进行下游加工所必需的吸收和/或吸附特性。换句话说，如在此定义的直接按步骤(c)至步骤(e)进行不可能得到满意的结果。粒子细化的步骤(d)是本发明的方法不可少的。

实施例 2

10 对于步骤(d)的粒子细化方法的评价程序如下进行。首先，开发了一个评价不同的粒子细化方法的产品对于经过挤压造粒工艺，用表面活性剂进行下游加工的适用性的程序。该程序使用了以下实验规模的装置：

- Fuji Paudal KDHI - 60 捏合机
- Fuji Paudal EXDCS - 60 挤出机
- Aeromatics STREA 流动床干燥器

该方法适用于两种剂型。剂型 A 按 100% 干基计，具有以下组成：

草甘膦铵 (MON 8750)	80 %
聚氧乙烯 (20) 牛脂胺	20 %

15 剂型 B 按 100% 干基计，具有以下组成：

草甘膦铵 (MON 8750)	75 %
聚氧乙烯 (15) N-甲基硬脂基氯化铵	10 %
聚氧乙烯 (10) 十二烷基酚	10 %
聚乙二醇，平均分子量 8000	5 %

20 本方法的原理是具有适合于用表面活性剂进行挤压造粒的特性的粒状草甘膦铵样品与具有不良特性的样品相比可耐受住可挤出湿混合物中加入更多的水而不引起挤出物变得过粘。例如能够耐受每 100 份 (重量计) 各组分，(不包括水) 可耐受加入 10 份 (重量计) 水 (在此，作为“10% 水”的量) 的样品，比每 100 份 (重量计) 各组分，(不包括水) 仅耐受 5 份 (重量计) 水 (“5% 水”) 的样品更适合于挤压造粒。

剂型 A 的程序如下：

1. 将粒状草甘膦铵，16kg，加到捏合机中。
- 25 2. 通过在夹套内的热水循环，使捏合机的水夹套升至 75℃。
3. 在微波炉中，将聚氧乙烯 (20) 牛脂胺表面活性剂，4kg，加

热到 60–80℃。

4. 开动捏合机，将加热的表面活性剂在 30–60 秒之内慢慢倒在粒状草甘膦铵上。

5. 将微温的水，1 升（5%），慢慢倒入草甘膦铵和表面活性剂的混合物中。

6. 再开动捏合机 10 分钟，夹套温度维持在 75℃，产生像面团样的湿混合物。

7. 从捏合机取出湿混合物，装入挤出机中，以“0.5”速度运行，在挤出头上装有 1mm 筛。

10 8. 允许用少量的湿混合物去挤压并确定一种稳定状态，所形成的挤出物可回到捏合机中。

9. 大约挤出 1–2kg 湿混合物。

15 10. 注意挤出物的外观，具体说，记录下挤出条同时破裂成碎片的趋势（一种所要求的特性），以及相反的保留一长串面条的状况，挤出条粘在一起或凝聚成不容易分开的团块的任何趋势（一种不需要的特性）。

11. 将挤出物转移到流动床干燥器，并在 70℃干燥 20 分钟。

20 12. 所得的颗粒过筛，以除去过大（5 目）和过小（40 目）的物料。进行颗粒的触觉评价，以确定颗粒是硬的、粘着的（所需要的），还是软的、易碎的（不希望的），或由于未吸收和/或未吸附的表面活性剂的存在，摸起来是粘或渐湿的（不希望的）。

13. 除了对于每次重复所加的水量增加 0.2 升（1%），最高达 2 升（10%）之外，重复以上操作程序。

25 14. 正如渐湿的挤出物和干燥的颗粒的外观所确定的，如果是所加水量是在 5% 至 10% 之间任一水平的可接受的挤压造粒，那么认为这种草甘膦铵的特性是适合进行下游加工制造剂型 A 的。如果所加水量是在 5% 至 10% 之间任一水平的不可接受的造粒，那么认为这种草甘膦铵的特性是不适合的。

对于剂型 B，除了步骤 1–6 操作如下之外，操作程序类似。

30 1. 将粒状草甘膦铵，15kg，加到捏合机中。

2. 捏合机的夹套水保持在室温。

3. 在微波炉中，将平均分子量为 8000 的 2kg 聚氧乙烯（15）N

- 甲基硬脂基氯化铵表面活性剂 (Ethoquad™ 18/25, Akzo), 2kg 聚氧乙烯 (10) 十二烷基酚 (Rexol™ 65/10, Huntsman) 和 1kg 聚乙二醇的混合物加热到 55 - 65℃, 搅拌该混合物, 以确保各组分彻底混合。

4. 开动捏合机, 把加热的混合物在 30 - 60 秒之内慢慢倒在粒状草甘膦铵上。

5. 将 1 升 (5%) 微温的水慢慢倒入草甘膦铵与表面活性剂的混合物中。

6. 捏合机再运行 5 分钟, 夹套保持室温, 得到一种像面团样的湿混合物。

10 在通过草甘膦酸在浆液中与含水或无水氨反应制得的草甘膦铵进行转鼓干燥后, 评价粒子细化方法的程序中, 采用了以下系统与装置:

A. 在 Mikro - ACM™ Pulverizer Model 10 空气分级磨 (Micron Powder Systems, Summit, NJ) 中研磨。

15 B. 经过和未经过在 Simpactor™ 针磨中的预磨后, 在 Powderizer™ NSP 2 空气分级磨中研磨。

C. 经过和未经过在 Commander™ Model 2400 锤磨 (Jacobson Inc., Minneapolis, MN) 中的预磨后, 在 Serong. Scote Pulvocron™ PC-20 空气分级磨 (Hosokawa Bepex Corp., Minneapolis, MN) 中研磨。

20 D. 经 Commander™ 锤磨 (Jacobson Inc., Minneapolis, MN) 预磨后, 在 Schutz - O'Neill Model 22H 空气分级磨中研磨。

E. 在 Prema™ Model CLM 35 空气分级磨 (Prater Industries, Chicago, IL) 中研磨。

F. 在 Rotormill™ Model 3000 (International Process Equipment Co., Pennsauken, NJ) 中研磨。

25 G. 经过和未经过在 Simpactor™ 针磨中 (Sturtevant, Boston, MA) 中预磨后, 在 Micronizer™ 喷射磨中研磨。

在粒子细化装置成功地运行提供了草甘膦铵的细粒产品的每种情况中, 产品的特征是通过在实施例 2 所介绍的程序进行下游加工制造剂型 A 和/或剂型 B 的适用性。产品的特征还在于采用 2-丙醇作为分散介质, 使用带 Micro - Volme Module 的 Brinkman™ Model 2010 或 Coulter™ Ls 130 粒度分析仪所测量的平均粒度的结果。产品的又一特征在于采用氦作为吸收气体, 使用 Digisorb™ 2500 B.E.T. 分析仪测

量的特定表面积的结果。

A. Mikro - ACM™ 空气分级磨

Micron Powder Systems 的 Mikro - ACM™ Model 10 Pulverizer 是一种空气分级磨，它有一个带有固定的，单独驱动的分级器轮的棒型旋转体。为了本试验，该装置或用一个四棒锤的转子，或用一个轴钉转子固定。分级器轮是 24 长桨型的或 24 桨叶 30° 倾斜型的分离器。磨里边的衬里是多偏转型或平滑的陶瓷型的。往磨里加的料是转鼓干燥的草甘膦铵，为 2 - 5cm 薄片，其水份含量 1%（重量计），松密度 323kg/m³。

- 10 在 10 次运行的系列中，改变了许多参数，包括转子类型，转子速度（3500 转 7000 rpm），衬里类型，分级器轮的类型，分级器轮的转速（700 - 3500 rpm），气流（11.2 - 19.6 m³/分），加料速度（23 - 305kg/h）和加料温度（室温，即 21 - 24℃，或冷至 14℃）。在磨内采用多偏转衬里的所有运行中都看到了明显的产品挂壁。可是在其中的两次运行中，得到了所认可特性的质量满意的粉末。安装平滑的陶瓷衬里和降低转速时，可避免挂壁。数据列于下表中（n. t. = 未试验）。

运行号	1	2	3	4	5
运行时间，分	117	15	9	7	16
转子类型	锤	锤	锤	针	针
转速，rpm	7000	7000	7000	7000	7000
衬里类型 ¹	md	md	md	md	md
分级器轮的类型 ²	canted	canted	long	long	long
分级器轮的转速，rpm	3500	3500	3500	3500	3500
气流，m ³ /分	11.2	19.6	19.6	19.6	19.6
加料速度，kg/h	23	88	63	109	155
加料温度，℃	24	24	24	21	21
不可接受的挂壁？	是	是	是	是	是
<u>产品特性：</u>					
粒径 ³ ，μm	8.6	n.t.	n.t.	n.t.	16.3
比表面积，cm ² /g	1.80	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
剂型 B	非常好	n.t.	n.t.	n.t.	非常好

运行号	6	7	8	9	10
运行时间, 分	11	10	5	9	7
转子类型	针	锤	锤	针	针
转速, rpm	7000	7000	7000	7000	7000
衬里类型 ¹	md	md	md	md	陶瓷的
分级器轮的类型 ²	long	long	canted	long	long
分级器轮的转速, rpm	700	700	3500	1500	3500
气流, m ³ /分	19.6	19.6	19.6	19.6	19.6
加料速度, kg/h	258	305	89	293	117
加料温度, °C	24	24	14	24	24
不可接受的挂壁?	是	是	是	是	否
<u>产品特性:</u>					
粒径 ³ , μm	54.8	n.t.	n.t.	31.2	45.1
比表面积, cm ² /g	n.t.	n.t.	n.t.	0.70	n.t.
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
剂型 B	不好	n.t.	n.t.	不明确	不好

¹ md = 多偏转型

² long = 24 长桨叶型; canted = 24 桨叶 30° 倾斜型

³ Brinkman.

- 5 仅在 10 号运行中安装了平滑的陶瓷衬里, 使 Mikro-ACM™ 空气分级磨的操作可接受, 可是所得粉末的平均粒径 (45.1μm) 相对较大, 已发现不适宜通过挤压法进行下游加工。据此理由判定 Mikro-ACM™ 空气分级磨是一种对于本方法的粒子细化步骤不满意的装置。

B. Powderizer™ NSP 2 空气分级磨

- 10 Sturtevant 的 Powderizer™ NSP 2 是一种空气分级磨, 在许多方面与 Mikro-ACM™ 类似。但是衬里的几何图形和气流类型不同。转子用锤安装 Sturtevant 的 Simpactor™ 是一种针磨, 有一个周围带有一排或两排针的转子, 当转子旋转时, 这些旋转的针在静止的针之间通过。被研磨的材料在靠近转轴处加入, 并在外缘卸料前, 从旋转的针和静止的针之间通过。
- 15 在 Powderizer™ 空气分级磨中, 研磨之前先采用针

磨预磨转鼓干燥的草甘膦铵薄片。在 Powderizer™ 的一些运行中，草甘膦铵是如同上面的 Mikro-ACM™ 试验那样直接以薄片形式加料的。

在 8 次运行系列中，改变了许多参数，包括分级轮的类型（短隔离罩或长隔离罩），分级轮的转速（2000 – 3800 rpm）以及加料速度
5 （126 – 554kg/h）。转速保持在 5150 rpm 不变。在分级轮上有明显的产品挂壁。在采用 Simpactor™ 针磨预磨时，在 3600 rpm 操作，加料速度 1452kg/h。数据列于下表中（n. t. = 未试验）。

运行号	1	2	3	4
运行时间, 分	4		15	9
分级器轮类型	短罩	长罩	长罩	长罩
分级器轮转速, rpm	3800	3800	3800	3800
预磨进料?	否	否	否	否
加料速度, kg/h	445		126	191
不可接受的挂壁?	是		是	是
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	15.8	n.t.	10.4	10.2
比表面积, cm ² /g	1.22	n.t.	1.72	1.62
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	可接受的	n.t.	n.t.	n.t.
剂型 B	不好	n.t.	n.t.	n.t.

运行号	5	6	7	8
运行时间, 分	8	8	5	17
分级器轮类型	长罩	长罩	长罩	长罩
分级器轮转速, rpm	3000	2000	2000	3800
预磨进料?	否	否	是	是
加料速度, kg/h	259	451	554	152
不可接受的挂壁?	是	是	是	是
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	12.1	18.3	16.8	10.5
比表面积, cm ² /g	1.28	1.01	1.10	1.38
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	不明确	n.t.	不明确	不明确
剂型 B	不好	n.t.	不好	不好

1. 在此运行中，空气分级器马达烧杯，试验失败。

2. Coulter

在所有运行中都出现明显的挂壁，仅有一次运行产生了适合于通过挤压的下游加工，然后加工成剂型 A，但不能加工剂型 B。运行 5 和 8 中，所产生的平均粒径小于 $15\mu\text{m}$ ，发现挤压适用性对剂型 A 不明确，对剂型 B 不适合。从这些试验已经判定，Powderizer™ 空气分级磨对于本方法的粒子细化步骤是不满意的装置。

C. Pulvocron™ PC-20 空气分级磨

Strong-Scott 的 Pulvocron™ PC-20 已被描述为“空气扫射的锤磨”它不同于装有水平旋转轴的，以及利用不同的转子或撞击板，和分级器轮设计的，已试验的其它空气分级磨。分级器轮是单独驱动的。空气流量与固体物料重量的比率高，而且气流是非常湍流的，通过粒子-粒子碰撞，以及直接碰撞在撞击板上，使粒子变小明显增加是可能的。为此目的，可以认为 Pulvocron™ 是一种产生高速湍流气流的装置，在气流中存在粒子-粒子摩擦。

Jacobson 的 Commander™ Model 2400 是一种摆锤磨，它是用于进 Pulvocron™ 空气分级磨研磨前预磨转鼓干燥的草甘膦铵薄片的。

在 Pulvocron™ 的 12 次运行中，改变了许多参数，包括撞击板的转速（5340-6970 rpm），分级器轮的转速（2000-5500 rpm），气流（26.2-29.4m³/分）和加料速度（235-874 kg/h）。在一些运行中，转鼓干燥的草甘膦铵以薄片形式直接加入，在一些运行中，加料时采用预磨的草甘膦铵，数据列于下表（n.t. = 未试验）

运行号	1	2	3	4
运行时间, 分		4	3	3
撞击板转速, rpm	7000	5340	6115	6115
分级器轮转速, rpm	5000	2000	2000	3500
气流, m ³ /minute	26.2	28.4	27.8	27.8
预磨进料?	否	否	否	否
加料速度, kg/h	235	757	874	611
不可接受的挂壁?	是 ¹	否	否	否
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	n.t.	15.6	13.5	11.2
比表面积, cm ² /g	n.t.	1.47	1.17	1.34
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	n.t.	可接受	不明确	n.t.
剂型 B	n.t.	可接受	不好	可接受

运行号	5	6	7	8
运行时间, 分			25	22
撞击板转速, rpm	6915	6100	5300	5300
分级器轮转速, rpm	4000	3500	2000	2000
气流, m ³ /minute	29.4	28.1	28.5	28.2
预磨进料?	是	是	是	否
加料速度, kg/h		247	272	263
不可接受的挂壁?	是 ¹	是	否	否
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	n.t.	7.9	8.4	8.2
比表面积, cm ² /g	n.t.	2.10	2.31	1.85
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	n.t.	可接受	可接受	可接受
剂型 B	n.t.	不明确	不好	不好

运行号	9	10	11	12
运行时间, 分	18	15	15	30
撞击板转速, rpm	5300	6100	5300	5300
分级器轮转速, rpm	2066	4060	5400	5500
气流, m ³ /minute	28.2	28.2	28.2	27.4
预磨进料?	否	否	否	是
加料速度, kg/h	263	278	263	310
不可接受的挂壁?	否	否	否	否
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	8.8	9.5	8.7	9.1
比表面积, cm ² /g	1.91	1.81	2.07	2.14
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	可接受	不明确	可接受	不明确
剂型 B	不好	n.t.	不好	n.t.

¹ 产品在磨中熔融

² Coulter

可有效生产平均粒径小于 15μm 的 Pulvocron™ 的操作条件已经确定。可是, 尽管是小粒径, 已发现该产品不适合于下游挤压加工制造

5 剂型 B, 尽管大多数运行的产品对于制造剂型 A 是可接受的。

D. Schutz - O'Neill 22H 型空气分级磨

Schutz - O'Neill 空气分级磨类似于 Pulvocron™, 但可装有几排撞击板。分级器轮装在撞击板的相同轴上。通过改变在分级器上的环形板和调节循环阀的开启来调节分级器。

10 在 7 次运行系列中, 改变的参数包括环形板的直径 (3cm 或 10cm), 循环阀的开启 (5cm 或 12cm) 以及加料速度 (312 - 2813 kg/h), 磨以常速 4600 rpm 运行。在大多数运行中, 所加的料是如上所述对于 Pulvocron™ 那样, 经过 Commander™ 锤磨预磨的。数据列于下表 (n.t. = 未试验)。

运行号	1	2	3	4
运行时间, 分	3	3	3	13
环形板径, cm	3	3	10	3
循环阀开启, cm	5	5	12	5
预磨料?	是	是	是	是
加料速度, kg/h	1134	2269	2813	625
不可接受的挂壁?	否	否	否	否
<u>产品特性:</u>				
粒径 ¹ , μm	n.t.	16.2	18.7	13.6
比表面积, cm^2/g	n.t.	1.29	1.09	1.43
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	n.t.	n.t.	可接受	n.t.
剂型 B	n.t.	n.t.	不好	n.t.

运行号	5	6	7
运行时间, 分	12	13	11
环形板径, cm	3	3	3
循环阀开启, cm	12	5	12
预磨料?	是	否	否
加料速度, kg/h	619	312	317
不可接受的挂壁?	否	否	否
<u>产品特性:</u>			
粒径 ¹ , μm	12.9	11.6	11.3
比表面积, cm^2/g	1.47	1.55	1.60
<u>挤压的适用性</u>			
剂型 A	不明确	n.t.	为明确
剂型 B	n.t.	n.t.	不好

¹ Coulter

- 对于 Schutz - O'Neill 空气分级磨已确立了可有效生产平均粒径小于 $15\mu\text{m}$ 的草甘膦铵粉的操作条件。可是, 已发现该产品一般不适合于下游挤压加工生产剂型 A 或剂型 B, 尽管有一次运行的产品对于制造剂型 A 是可接受的。

E. Prema™ CLM 35 型空气分级磨

Prater Industries 的 Prema™ 空气分级磨有一个独立驱动的空气分级器。它有一个内置筛环提供附加的分级。设计的转子可在同一个单元内提供两级磨。在第一级产生的细料可以不经第二级从磨卸下。

- 5 在 14 次运行系列中，改变的参数包括转速（5560–6650 rpm），分级器速度（2000–4800 rpm），气流（18.8–27.2 m³/分）和加料速度（51–173kg/h）。在一些运行中，加料是如在 Pulvocron™ 中所介绍的，经过 Commander™ 锤磨预磨的。数据列于下表（n. t. = 未试验）。

运行号	1	2	3	4	5
运行时间，分	12	47	3	6	4
转速，rpm	6628	6628	6628	6628	6628
分级器轮转速，rpm	4800	4800	4000	4000	4000
气流，m ³ /分	19.3	19.1	18.8	25.7	26.6
预磨料？	否	否	否	否	否
加料速度，kg/h	53	51	95	55	55
不可接受的挂壁？	否	是	否	否	否
<u>产品特性：</u>					
粒径 ¹ ，μm	n.t.	6.3	7.4	8.6	8.6
比表面积，cm ² /g	n.t.	2.70	2.29	2.00	2.08
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
剂型 B	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.

运行号	6	7	8	9	10
运行时间, 分	17	7	18	16	24
转速, rpm	6628	6628	6628	6628	6628
分级器轮转速, rpm	4000	4000	3000	2000	3000
气流, m ³ /分	26.6	23.6	26.8	26.9	26.9
预磨料?	否	否	否	否	是
加料速度, kg/h	55	92	173	166	115
不可接受的挂壁?	否	是 ²	否	否	是
<u>产品特性:</u>					
粒径 ¹ , μm	9.3	9.1	11.2	17.1	12.7
比表面积, cm ² /g	2.16	1.92	1.65	1.07	1.44
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	可接受	n.t.	不明确	不明确	n.t.
剂型 B	不好	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.

运行号	11	12	13	14
运行时间, 分	26	26	16	29
转速, rpm	6628	5560	5560	5560
分级器轮转速, rpm	300	3000	4022	3017
气流, m ³ /分	26.9	27.2	27.0	27.1
预磨料?	是	是	是	否
加料速度, kg/h	103	103	59	93
不可接受的挂壁?	否	是	否 ³	是
<u>产品特性:</u>				
粒径 ¹ , μm	14.0	14.4	10.5	11.2
比表面积, cm ² /g	1.24	1.31	1.68	1.79
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	不明确	n.t.	n.t.	可接受
剂型 B	n.t.	n.t.	n.t.	不好

¹ Coulter

² 产品在磨内熔化

³ 由于机械问题, 运行失败。

Prema™ 磨可在不产生不可接受的在磨内挂壁的条件下操作生产出粉末；可是在这些条件下产生的粉末一般不适合于通过挤压的下游加工。一些运行的产品对于制造剂型 A 是可接受的，但对剂型 B 不行。

F. Rotormill™ 3000 型

- 5 International Process Equipment Co. 的 Rotormill™ 有一个转子。它包括一根垂直的轴，上面带有几个叶片和/或涡轮桨叶，它们可以产生非常高速旋转的空气袋。进入这些袋的粒子主要通过互相碰撞而细化。3000 型有 4 张叶片和一个涡轮桨叶，还有一个分级器轮，它与叶片和涡轮桨叶在同一个轴上旋转。
- 10 在 7 次运行的系列中，改变的参数包括涡轮桨叶的拆除和加料速度。转子和分级器转速不变，在 2150 rpm。在一次运行中，所加的料如同上述的 Pulvocron™ 中，经 Commander™ 锤磨预磨。数据列于下表（n. t. = 未试验）。

运行号	1	2	3	4
运行时间, 分	4	18	2	18
除去涡轮桨叶?	否	否	否	否
预磨料?	否	否	否	否
加料速度, kg/h	1000	830		640
不可接受的挂壁?	否	是	是 ¹	否
<u>产品特性:</u>				
粒径 ² , μm	16.8	13.4	否	17.0
比表面积, cm ² /g	1.79	1.90	n.t.	1.03
<u>挤压的适用性</u>				
剂型 A	n.t.	很好	n.t.	不明确
剂型 B	n.t.	不好	n.t.	不好

运行号	5	6	7 ³
运行时间, 分	3	15	5
除去涡轮桨叶?	否	是	
预磨料?	否	否	否
加料速度, kg/h		640	317
不可接受的挂壁?	是 ¹	否	否
<u>产品特性:</u>			
粒径 ³ , μm	n.t.	26.6	27.5
比表面积, cm^2/g	n.t.	0.68	0.77
<u>挤压的适用性</u>			
剂型 A	n.t.	不好	不明确
剂型 B	n.t.	n.t.	n.t.

¹ 产品在磨内熔化

² Coulter

³ 在此运行中, 物料两次加入磨内。

- 5 仅有一次 Rotomill™ 的运行产生平均粒径小于 $15\mu\text{m}$ 。这次运行的材料适合于通过挤压的下游加工制造剂型 A, 但不能制造剂型 B。除去涡轮桨叶有助于减少该装置运行的问题, 但是产生了更大的平均粒径, 下游可加工性很差。

G. Micronizer™ 喷射磨

- 10 最初试验的 Sturtevant Micronizer™ 是 8 英寸 (20cm) 的型号。预磨采用 Sturtevant Simpactor™ 针磨或 Jacobson Commander™ 锤磨来进行。在一些运行中, 草甘膦铵薄片是未经预磨直接加入喷射磨的。

- 15 被试验的喷射磨带有不锈钢或聚四氟乙烯 (PTFE) 衬里的喷射口, 在磨室内用氧化铝或聚氨酯 (PU) 衬里。加料速度在 11 至 86kg/h 之间变动。在所有运行中, 气流为 $3.65\text{ m}^3/\text{分}$, 供应压力 690 kPa 。后来, 以 95kg/h 的加料速度试验了 15 英寸 (36cm) 试验规模的 Micronizer™ 喷射磨, 数据列于下表 (n.t. = 未试验)。

运行号	1	2	3	4	5
喷射磨尺寸 (cm)	20	20	20	20	20
喷射口材质	钢	钢	钢	PTFE	PTFE
衬里材料	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
预磨磨	无	无	无	针式	针式
加料速度, kg/h	41	86	23	23	41
不可接受的挂壁?	否	否	否	否	否
<u>产品特性:</u>					
粒径, μm	14.5 ¹	30.2 ¹	7.6 ¹	6.1 ¹	9.2 ¹
比表面积, cm^2/g	n.t.	n.t.	1.30	1.62	n.t.
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.	n.t.
剂型 B	非常好	不明确	非常好	非常好	n.t.

运行号	6	7	8	9	10
喷射磨尺寸 (cm)	20	20	20	20	20
喷射口材质	PTFE	PTFE	钢	钢	钢
衬里材料	PU	PU	氧化铝	氧化铝	氧化铝
预磨磨	否	否	锤式	锤式	锤式
加料速度, kg/h	11	41	31	38	49
不可接受的挂壁?	否	否	否	否	否
<u>产品特性:</u>					
粒径, μm	6.6 ¹	15.8 ¹	5.3 ²	6.1 ²	6.9 ²
比表面积, cm^2/g	1.62	0.97	2.65	2.42	2.24
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	n.t.	n.t.	非常好	可接受	不明确
剂型 B	非常好	n.t.	可接受	可接受	不明确

运行号	11	12	13	14	15
喷射磨尺寸 (cm)	20	20	20	20	36
喷射口材质	钢	钢	钢	钢	钢
衬里材料	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
预磨磨	针式	针式	针式	无	锤式
加料速度, kg/h	26	35	49	34	95
不可接受的挂壁?	否	否	否	否	否
<u>产品特性:</u>					
粒径, μm	4.9 ²	5.7 ²	7.2 ²	8.4 ²	5.4 ²
比表面积, cm^2/g	2.70	2.51	2.13	2.14	2.31
<u>挤压的适用性</u>					
剂型 A	可接受	可接受	不明确	不明确	很好
剂型 B	可接受	n.t.	n.t.	不明确	很好

¹ Brinkman

² Coulter

从这些试验得出结论, Micronizer™ 喷射磨是一种适合于草甘膦铵粒子细化的装置。本方法的运行很少有问题, 如果加料速度不是过快, 5 所得产品一般适宜通过挤压的下游加工制造剂型 A 或剂型 B。特别是采用较大装置的上规模运行 (运行号 15) 非常成功。对于预磨, 锤磨优于针磨。

前面这些本发明实施方案的说明并不是打算完成每一个本发明的可能的实施方案系列。本领域的熟练技术人员将会认识到, 对于在此 10 介绍的具体实施方案可作改进, 只要保持在本发明范围之内。

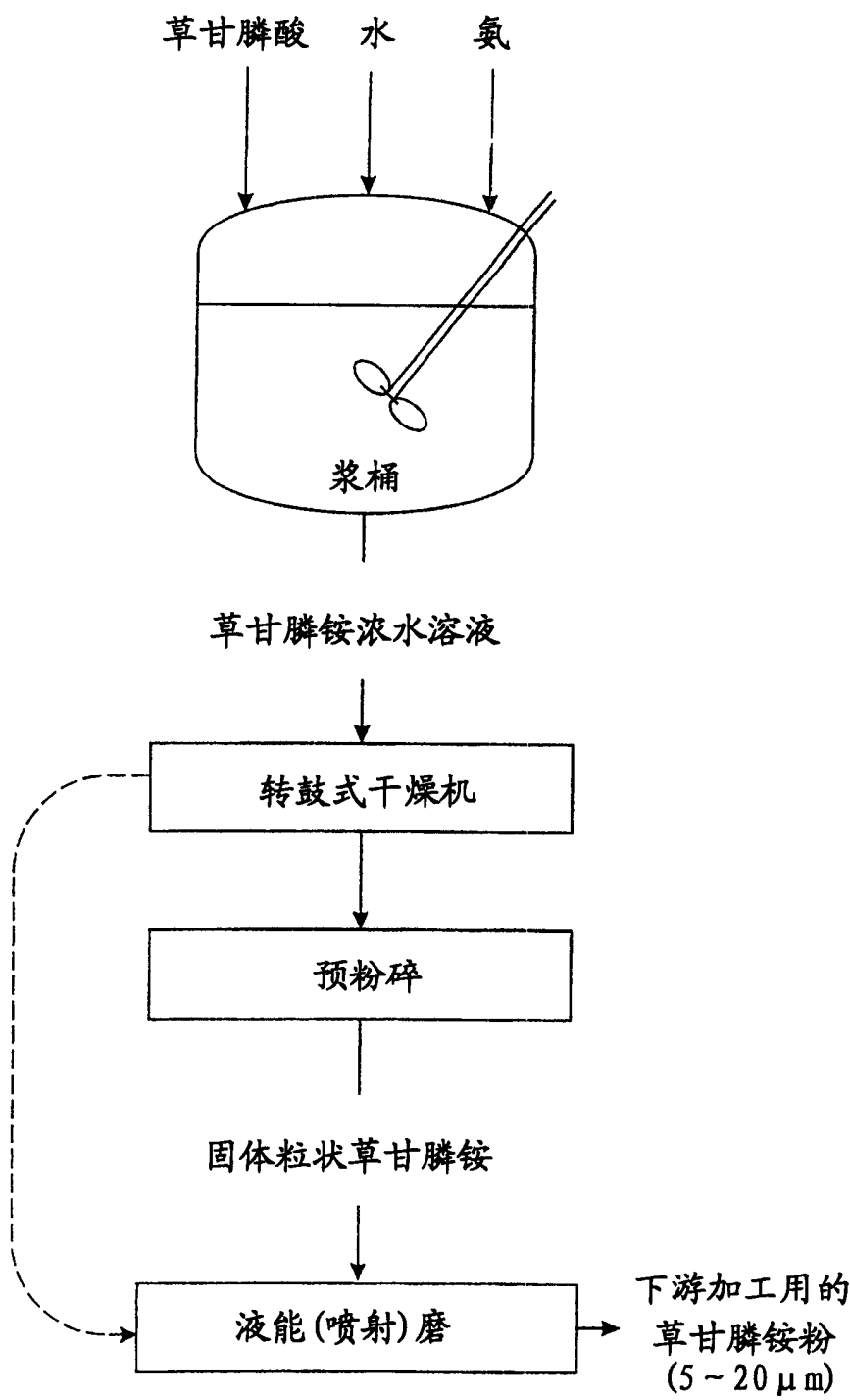


图 1