



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103073344 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 01

(21) 申请号 201310024190. 6

(22) 申请日 2013. 01. 23

(71) 申请人 天脊煤化工集团股份有限公司

地址 047507 山西省长治市潞城市中华东大街天脊大道 1 号

申请人 太原理工大学

(72) 发明人 荆宏健 樊彩梅 冯军强 畅学华  
王志华 魏安根 刘金亮 李瑞  
高海生 李双志

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51) Int. Cl.

C05G 1/00 (2006. 01)

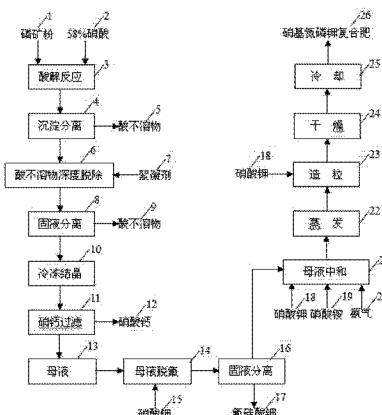
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,它是基于现有硝酸磷肥生产的工艺路线,在酸不溶物沉淀分离步骤增加了酸不溶物深度脱除步骤,以对酸不溶物进行彻底分离;在硝酸钙过滤与母液中和之间增加了母液脱氟步骤,通过向母液添加硝酸钾,使母液中的氟硅酸离于和钾离子反应生成氟硅酸钾结晶,脱氟反应后的料浆经过滤分离出氟硅酸钾,所得脱氟母液经添加硝酸钾、硝酸铵、进行氨中和、蒸发、造粒、干燥与冷却处理,即制高浓度硝基氮磷钾复合肥。本发明是利用中低品位磷矿制备复合肥,既回收利用了氟资源,得到了副产品氟硅酸钾,也减少了氟对环境的污染,所得产品物化性能好,不含氯,适用范围广,不易结块,具有很强的市场竞争力。



1. 一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,是基于现有硝酸磷肥生产的工艺路线,包括下述的依次步骤:磷矿加硝酸酸解、酸不溶物沉淀分离、硝酸钙冷冻结晶、硝酸钙过滤、母液中和、蒸发、造粒、干燥与冷却,其特征在于:在酸不溶物沉淀分离步骤增加了酸不溶物深度脱除步骤,在硝酸钙过滤与母液中和两个步骤之间增加了母液脱氟步骤。

2. 根据权利要求1所述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,其特征在于:所述的酸不溶物深度脱除步骤包括下述过程:

1) 沉淀分离过程:对酸解液进行沉淀、过滤,使酸解液中的酸不溶物进行初步的分离;

2) 酸不溶物深度脱除过程:对初步分离了酸不溶物的酸解液添加絮凝剂,絮凝沉淀0.5—1小时,然后进行过滤处理,脱除了酸不溶物的酸解液送往硝酸钙冷冻结晶。

3. 根据权利要求1所述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,其特征在于:所述的母液脱氟步骤包括下述过程:

1) 脱氟过程:向母液添加硝酸钾,使母液中的氟硅酸离子和钾离子反应生成氟硅酸钾结晶,过程反应条件为反应温度10—50℃,反应时间0.5—1小时,硝酸钾的加入量按母液中的氟硅酸含量而定,即硝酸钾与氟硅酸的摩尔比为:2—4;

2) 固液分离过程:脱氟反应后的料浆经过滤分离出固体产品氟硅酸钾,滤液即为脱氟母液,送往下一步中和工序。

4. 根据权利要求1所述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,其特征在于:在母液中和过程添加硝酸钾和硝酸铵以调整肥料产品的氮磷钾比例,硝酸钾的添加量与磷矿质量比为0.2—0.4,硝酸铵的添加量与磷矿质量比为0.12—0.20。

5. 根据权利要求4所述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,其特征是:所添加的硝酸钾也可在造粒过程加入。

6. 根据权利要求1所述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法,其特征在于:在磷矿加硝酸酸解过程中,所述的磷矿为中低品位磷矿,其中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 21%—30wt%、MgO ≤ 2.0wt%、Fe<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ≤ 3.5wt %、F ≤ 3.0wt%、AI ≤ 20wt%。

## 一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工生产技术领域，具体涉及一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法。

### 背景技术

[0002] 目前，市场上硝基复合肥，一般是以硝酸铵为氮源，通过添加磷、钾等复肥原料，生产出的N、P、K高浓度复合肥料。以硝酸分解磷矿、冷冻法除钙工艺生产氮磷复合肥料，工艺路线先进，肥料品种良好，农用效果明显，在国民经济中发挥着重要作用。

[0003] 从当前化肥销售价格情况看，硝酸磷肥单位养分的售价在各种复合肥中是最低的，具有很强的竞争优势，在硝酸磷肥装置基础上开发硝基多元复合肥的生产，有必要且优势明显。但目前面临的形势是，磷矿资源紧缺、品位不断下降，中国 $P_2O_5 \geq 30\%$ 的富矿资源仅能利用到2014年（张卫峰，马文奇，张福锁等，自然资源学报，2005, 20(3)：378-386；鲁如坤，土壤，2004, 36(1)：1-4）。随着优质磷矿贮量的不断减少，无论是国内还是国外，磷复肥企业都将面临着使用低品位磷矿生产的困境，特别是从事高浓度硝酸磷肥生产的企业。另一方面，随着农村整体知识、科技水平的不断提高，多种养分结构的复合肥及测土施肥越来越受农民朋友的关注，提供作物养分全面、协同吸收的N、P、K复合肥已成为现代化肥发展的必然趋势，也是化肥企业的责任之一。并且，随着环保要求和人们意识的提高，随磷矿带入肥料体系中氟的污染问题需要解决。

[0004] 冷冻法硝酸磷肥的主要工艺流程为磷矿加硝酸进行酸解、酸解液中的酸不溶物沉淀分离、硝酸钙从酸解液中冷冻结晶析出、硝酸钙过滤、从硝酸钙过滤分离出的母液进行氨中和、中和料浆蒸发，然后造粒、干燥、冷却即得硝酸磷肥产品，其中磷矿中的氟化物80%转移到母液中，最终进入硝酸磷肥产品。硝酸磷肥产品总养分大于38%，其中含 $P_2O_5 \sim 12.5\%$ ，N $\sim 25\%$ ，其他养分 $\sim 2\%$ 。该工艺原设计要求原料磷矿品位较高，磷矿质量指标必须满足 $P_2O_5 \geq 31\%$ 、MgO $\leq 1.0\%$ 、AI $\leq 10\%$ 。但是，现实情况是磷矿的品位和品质在逐年下降，企业必须面临着使用中低品位磷矿。如果用中低品位磷矿组织生产，必须在现有装置基础上，开发新型工艺路线，消除氟污染问题，才能解决低品位磷矿生产高浓度硝酸磷肥、硝基氮磷钾复合肥的技术难题，也才能适应我国磷矿资源的市场结构。

[0005] 我国化学肥料养分结构以氮为主，缺磷少钾现象还比较严重，据检测，我国肥料中N、P、K的平均需求量以N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O=1:0.6:0.35（中国专利CN1182085C）为最佳，实际上作物的生长需求还是以氮肥为主。硝酸磷肥产品中N:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>比例为1:0.5，接近需求的最佳氮磷比例，通过向体系添加相容性、适配性均好的硝酸钾，实现硝基氮磷钾复合肥生产的同时消除氟污染并回收氟资源。因此，在现有硝酸磷肥装置基础上开发利用中低品位磷矿石生产高浓度脱氟硝基氮磷钾复合肥的工艺技术具有战略意义。

### 发明内容

[0006] 本发明目的旨在克服现有生产高浓度硝基氮磷钾复合肥工艺方法的不足，提供一

种工艺简单、减少污染、用中低品位磷矿生产脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，即用中低品位磷矿生产总养分大于40%的硝基氮磷钾复合肥的生产方法。

[0007] 为达到上述目的，本发明采用如下解决方案：一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，是基于现有生产硝酸磷肥的工艺路线，包括下述依次的步骤：磷矿加硝酸酸解、酸不溶物沉淀分离、硝酸钙冷冻结晶、硝酸钙过滤、母液中和、蒸发、造粒与干燥，其特征在于：在酸不溶物沉淀分离步骤增加了酸不溶物深度脱除过程，在硝酸钙过滤与母液中和两个步骤之间增加了母液脱氟步骤。

[0008] 上述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，其特征在于：所述的酸不溶物深度脱除过程为：

1) 沉淀分离过程：对酸解液进行沉淀、过滤，使酸解液中的酸不溶物进行初步的分离；

2) 酸不溶物深度脱除过程：对初步分离了酸不溶物的酸解液添加絮凝剂，絮凝沉淀0.5—1小时，然后进行过滤处理，脱除了酸不溶物的酸解液送往硝酸钙冷冻结晶。

[0009] 上述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，其特征在于：所述的母液脱氟步骤包括下述过程：

1) 脱氟过程：向母液添加硝酸钾，使母液中的氟硅酸离子和钾离子反应生成氟硅酸钾结晶，过程反应条件为反应温度10—50℃，反应时间0.5—1小时，硝酸钾的加入量按母液中的氟硅酸含量而定，即硝酸钾与氟硅酸的摩尔比为：2—4；

2) 固液分离过程：脱氟反应后的料浆经过滤分离出固体产品氟硅酸钾，滤液即为脱氟母液，送往下一步中和工序。

[0010] 上述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，其特征在于：依据肥料产品对氮磷钾含量的要求，在母液中和过程添加硝酸钾和硝酸铵以调整肥料产品的氮磷钾比例，硝酸钾的添加量与磷矿质量比为0.2—0.4，硝酸铵的添加量与磷矿质量比为0.12—0.20。

上述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，其特征在于：为了调整肥料产品中的钾含量，所添加的硝酸钾也可在造粒过程加入。

[0011] 上述的一种脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产方法，其特征在于：在磷矿加硝酸酸解过程中，所述的磷矿为中低品位磷矿，其中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 21%—30wt%、MgO ≤ 2.0wt%、Fe<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ≤ 3.5wt%、F ≤ 3.0wt%、AI ≤ 20wt%。

[0012] 本发明的构思主要是在冷冻法硝酸磷肥工艺流程基础上，即在磷矿加硝酸酸解、酸不溶物沉淀分离、硝酸钙冷冻结晶、硝酸钙过滤、母液中和、蒸发、造粒、干燥、冷却等工序的基础上，在酸不溶物沉淀分离步骤上增加了酸不溶物深度脱除过程，通过向酸解液添加絮凝剂使酸不溶物得到进一步的脱除；为了消除肥料中的氟污染回收氟资源，在硝酸钙过滤与母液中和两个步骤之间增加了母液脱氟步骤，依据硝酸钾与母液中的氟硅酸生成氟硅酸钾结晶的方法，从母液中分离出氟资源；通过在中和过程或者造粒过程中加入硝酸钾养分生产出所需的硝基氮磷钾复合肥。

[0013] 本发明实现中低品位磷矿生产硝酸磷肥的过程是：磷矿和硝酸加入到酸解槽进行磷矿酸解，然后从酸解液中沉淀分离出酸不溶物后，再对酸解液添加絮凝剂进行酸不溶物的深度脱除，彻底分离了酸不溶物的酸解液进行冷冻结晶使硝酸钙从酸解液中结晶析出，之后进行硝酸钙过滤，对硝酸钙过滤所得母液进行添加硝酸钾脱氟(SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> + 2K<sup>+</sup>)

=K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> ↓ ), 经脱氟后的母液进行氨气中和, 之后中和料浆经蒸发、造粒、干燥即得总养分大于 40% 的硝基氮磷钾复合肥产品, 氮磷钾复合肥所需的硝酸钾养分在中和过程或者造粒过程加入。

[0014] 本发明具有如下优点 :

- (1) 可用中低品位磷矿生产高浓度的硝基氮磷钾复合肥;
- (2) 所增酸不溶物深度脱除、母液脱氟工序方法简单, 相对独立、自成一体, 很容易在原冷冻法硝酸磷肥装置上实现技术改造;
- (3) 脱氟过程设置的有益效果 : 一方面回收利用了氟资源, 得到了副产品氟硅酸钾, 另一方面减少了氟对环境的污染;
- (4) 在原冷冻法硝酸磷肥生产装置上, 通过在中和过程或造粒过程添加硝酸钾, 方便、简单、灵活地实现了氮磷钾复合肥的生产, 体现在硝酸钾与硝酸磷肥工艺过程的相容性好, 硝基复合肥中氮磷钾的比例按需可调;
- (5) 所得产品物化性能好, 不含氯, 适用范围广, 形状呈颗粒状不易结块, 具有很强的市场竞争力。

利用中低品位磷矿生产氮磷钾复合肥是我国发展硝酸磷肥的必然趋势, 且发展低品位磷矿生产优质氮磷钾复合肥的时机已经成熟, 本发明高浓度脱氟硝基氮磷钾复合肥生产方法的实施可为硝酸磷肥产业长远发展奠定良好的基础。

## 附图说明

[0015] 图 1、本发明高浓度脱氟硝基氮磷钾复合肥的实施方式的工艺流程示意图。

[0016] 上述图中 :

|             |         |         |         |        |
|-------------|---------|---------|---------|--------|
| 1—磷矿        | 2—硝酸    | 3—酸解反应  | 4—沉淀分离  | 5—酸不溶物 |
| 6—酸不溶物深度脱除  | 7—絮凝剂   | 8—固液分离  | 9—酸不溶物  |        |
| 10—冷冻结晶     | 11—硝钙过滤 | 12—硝酸钙  | 13—母液   |        |
| 14—母液脱氟     | 15—硝酸钾  | 16—固液分离 | 17—氟硅酸钾 |        |
| 18—硝酸钾      | 19—硝酸铵  | 20—氨气   | 21—母液中和 |        |
| 22—料浆蒸发     | 23—料浆造粒 | 24—物料干燥 | 25—物料冷却 |        |
| 26—硝基氮磷钾复合肥 |         |         |         |        |

## 具体实施方式

[0017] 下面结合实施例及其附图对本发明的具体实施方式进行详细的说明, 但它们不是对本发明的限定。

[0018] 本发明工艺流程说明 :

本实施例是在公知的冷冻法硝酸磷肥生产工艺流程的基础上, 在酸不溶物沉淀分离步骤增加了酸不溶物深度脱除过程 6, 在硝酸钙过滤与母液中和两个步骤之间增加了母液脱氟 14 工序, 其工艺流程见图 1。硝酸 2 和磷矿 1 按化学计量加到酸解槽中进行酸解反应 3, 酸解液中的酸不溶物 5 经沉淀分离 4 进行初步分离, 分离后的酸解液进入酸不溶物深度脱除工序 6 中, 通过添加絮凝剂 7 将酸不溶物 9 经固液分离 8 进行深度脱除, 然后将彻底分离了酸不溶物的酸解液送入冷冻结晶 10, 经冷冻结晶硝酸钙 12 从酸解液中析出并进入硝酸

钙过滤 11 进行固液分离,所得液体即为母液 13;母液 13 用氨气 20 中和之前要经母液脱氟 14 工序,将来自硝酸钙过滤 11 的母液 13 送到母液脱氟槽中,通过添加硝酸钾 15 进行母液脱氟,使母液 13 中的氟硅酸离子与钾离子反应生成氟硅酸钾结晶 17;按照冷冻法硝酸磷肥的工艺在中和过程加入氨气 20 和硝酸铵 19 进行中和,为了得到氮磷钾复合肥 26 产品,在中和过程还要添加计算量的硝酸钾 18,然后依次经蒸发 22、造粒 23、干燥 24、冷却 25 制成脱氟硝基氮磷钾复合肥 26。

[0019] 为了得到氮磷钾复合肥 26 产品,本实施例所需的计算量的硝酸钾 18 也可添加至造粒工序 23。

#### [0020] 实施例一

本实施例的磷矿 1 的质量指标: $P_2O_5$  27%、 $CaO$  42%、 $Al$  18%、 $F$  2.9%、 $MgO$  2%、 $Fe_2(Al_2O)_3$  总计 3%、其他杂质;硝酸 2 的浓度为 58%。

[0021] 硝酸 2 和磷矿 1 按化学计量 1.2:1 加到酸解槽中进行酸解反应 3,酸解液中的酸不溶物 5 经沉淀分离 4 进行初步分离,分离后的酸解液进入酸不溶物深度脱除工序 6 中,通过添加絮凝剂 7 进行酸不溶物深度脱除 6,絮凝沉淀 0.5—1 小时后经固液过滤分离 8 将酸不溶物 9 深度脱除,彻底分离了酸不溶物的酸解液送入冷冻结晶 10,经冷冻结晶硝酸钙 12 从酸解液中析出并进入硝酸钙过滤 11 进行固液分离,所得液体即为母液 13;本实施例的另一特征是母液 13 用氨气 20 中和之前要经母液脱氟 14 工序,将来自硝酸钙过滤 11 的母液 13 送到母液脱氟槽中,通过添加硝酸钾 15 进行母液脱氟,使母液 13 中的氟硅酸离子与钾离子反应生成氟硅酸钾结晶 17,过程反应条件为反应温度 10—50℃,反应时间 0.5—1 小时,硝酸钾 15 的加入量按照硝酸钾与氟硅酸的摩尔比为: $KNO_3/H_2SiF_6=2—4$ ;将深度脱氟后的母液按照冷冻法硝酸磷肥的工艺加入氨气 20 和硝酸铵 19 进行中和,氨气的添加量与磷矿质量比为 0.10—15,硝酸铵的添加量与磷矿质量比为 0.12—0.20,为了得到氮磷钾复合肥 26 产品,在中和过程还要添加计算量的硝酸钾 18,硝酸钾的添加量与磷矿质量比为 0.2—0.4,然后依次经蒸发 22、造粒 23、干燥 24、冷却 25 制成硝基氮磷钾复合肥 26。

[0022] 为了得到氮磷钾复合肥 26 产品,本实施例所需的计算量的硝酸钾 18 也可添加至造粒工序。

[0023] 本实施例所得氮磷钾复合肥 26 产品的总养分浓度 $\geq 40\%$ ,其中含  $P_2O_5$  12.3%、N 22%、 $K_2O$  7%、其他养分 2%,其他养分指的是微量元素如钙、镁、硫、铝、铁、锰等。

#### [0024] 实施例二

本实施例的磷矿 1 的质量指标与实施例一的不同,质量指标为: $P_2O_5$  22%、 $CaO$  45%、 $Al$  18.7%、 $F$  2.5%、 $MgO$  2.0%、 $Fe_2(Al_2O)_3$  总计 3.2%、其他杂质;硝酸 2 的浓度为 58%。

[0025] 其他过程与实施例一脱氟高浓度硝基氮磷钾复合肥的生产过程相同。

[0026] 本实施例所得氮磷钾复合肥 26 产品的总养分浓度 $\geq 40\%$ ,其中含  $P_2O_5$  11%、N 20%、 $K_2O$  7%、其他养分 2.0%。

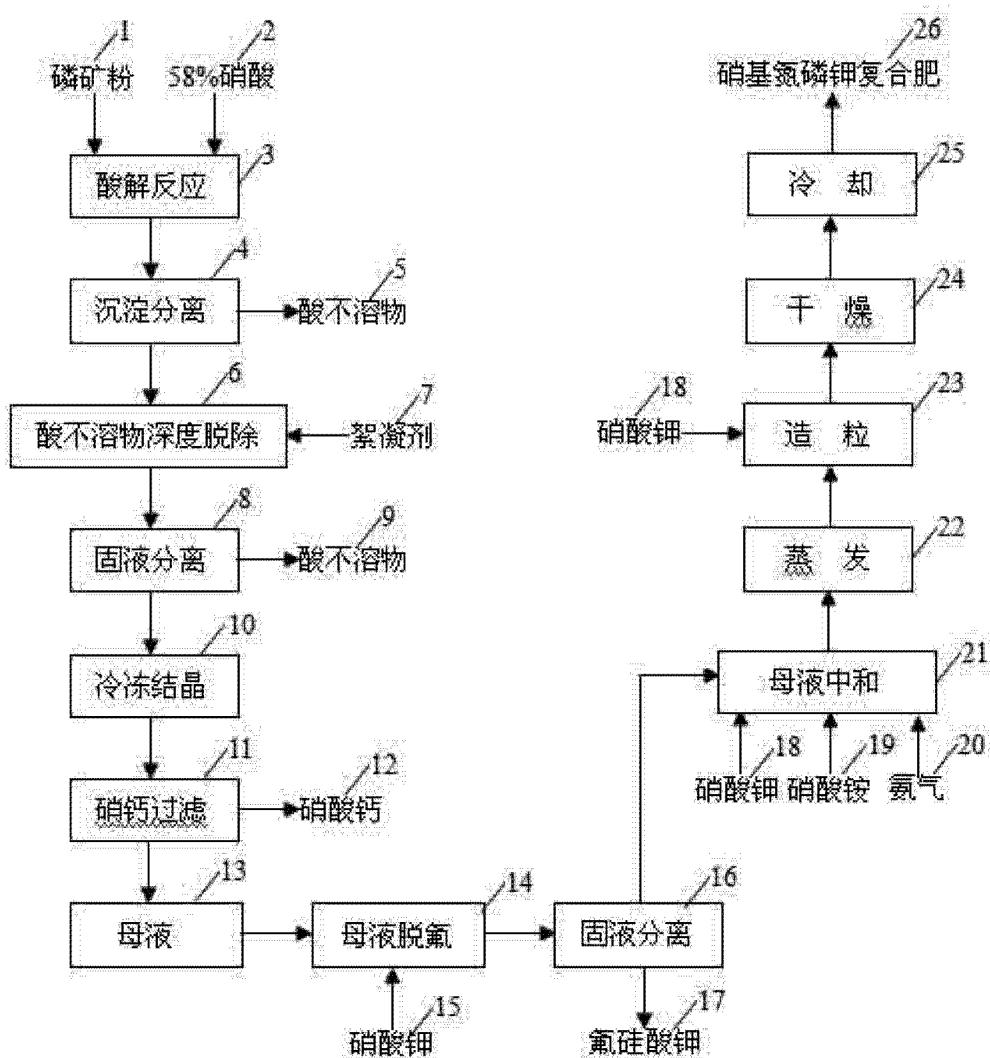


图 1