



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137429 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680059511.8

(22)申请日 2016.08.12

(30) 优先权数据

62/204,195 2015.08.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.04.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/046717 2016.08.12

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/027785 EN 2017.02.16

(71)申请人 美盛有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 迈克尔·约翰·麦克劳克林

乔兹芬·路易莎·艾维拉·德格里斯

罗斯林·简·贝尔德

罗德里戈·科基·达席尔瓦

布莱恩·托德·贝勒

劳伦斯·艾伦·皮考克

(74) 专利代理机构 上海和跃知识产权代理事务所
(普通合伙) 31239

代理人 尹洪波

(51) Int.Cl.

C05G 3/00(2006.01)

C05D 9/00(2006.01)

C05D 5/00(2006.01)

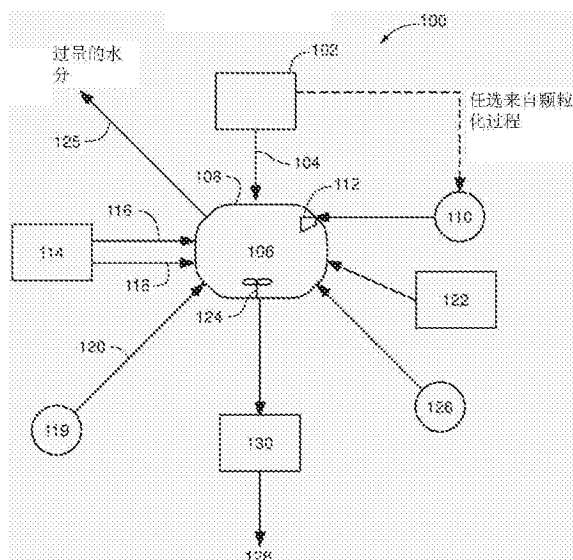
权利要求书4页 说明书13页 附图13页

(54)发明名称

用以提高锌溶解度和可利用性的肥料的酸处理

(57)摘要

利用酸处理提高颗粒状肥料中锌的水溶解度和可利用性的方法及系统。用酸性溶液对颗粒状肥料的处理增加水溶性锌的量,这相应地提高锌吸收的效率并减少缓解锌缺乏所需的成本和设备。



1. 一种颗粒化肥料产品,包含:
肥料颗粒,各颗粒含有宏量元素养分源和锌源;和
以提高锌的溶解度由此提高用于植物吸收的锌可利用性的量而存在于所述颗粒的外表面上的酸化剂。
2. 根据权利要求1所述的颗粒化肥料产品,其中所述酸化剂选自:柠檬酸、草酸、氨基磺酸、环己二胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、硫酸、硝酸、乙酸、磷酸、及其任意组合。
3. 根据权利要求1或2所述的颗粒化肥料产品,其中所述酸化剂以酸性溶液的形式,以在所述酸性溶液的约0.1%至溶解度极限范围内的浓度施加。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中所述肥料产品的目标含水量为约0.5重量%至约6.5重量%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的颗粒化肥料产品,还包括:
在所述颗粒的表面上的一种或多种有利的农用添加剂,所述一种或多种有利的农用添加剂选自:一种或多种次要养分、一种或多种微量元素养分、一种或多种生物刺激素、或者其组合。
6. 根据权利要求5所述的颗粒化肥料产品,其中所述一种或多种次要养分是选自:硫、钙、镁及其组合的一个或多个源。
7. 根据权利要求5所述的颗粒化肥料产品,其中一种或多种微量元素养分是选自:铁、锰、锌、铜、硼、钼、氯及其组合的一个或多个源。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中所述酸化剂是以各颗粒的总重量的约0.1%至约10重量%的量而存在。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中所述锌源是选自:七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、碱式硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌、及其组合。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中通过用所述酸化剂对锌的螯合而提高用于植物吸收的锌可利用性。
11. 根据权利要求1-9中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中通过在所述宏量元素养分与锌之间形成络合物而提高植物吸收的锌的可利用性。
12. 根据权利要求1-9中任一项所述的颗粒化肥料产品,其中通过将水不溶性锌源转换成水溶性的锌源而提高用于植物吸收的锌可利用性。
13. 一种用于增加肥料颗粒中的锌溶解度并由此提高锌可利用性的方法,包括:
提供包括多个肥料颗粒的颗粒状肥料产品,各颗粒包含宏量元素养分源和锌源;和
以提高锌溶解度由此提高用于植物吸收的锌可利用性的量,将酸化剂施加到所述颗粒状肥料产品的表面。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述酸化剂包含酸性溶液,并且其中施加所述酸化剂的步骤还包括:
在处理容器内部将所述酸性溶液喷雾到所述颗粒状肥料产品上。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述处理容器是选自:翻滚鼓、翻滚床、导程鼓、导程床和流化床。

16. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述酸性溶液在约32°F至约800°F范围内的温度下施加。

17. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述酸性溶液是水基溶液, 并且其中所述水基溶液在约70°F至约170°F范围内的温度下施加。

18. 根据权利要求13-17中任一项所述的方法, 其中所述酸化剂是选自: 柠檬酸、草酸、氨基磺酸、环己二胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、硫酸、硝酸、乙酸、磷酸、及其任意组合。

19. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述酸性溶液以在所述酸性溶液的约0.1%至溶解度极限范围内的浓度而施加。

20. 根据权利要求13-19中任一项所述的方法, 还包括: 在所述酸化剂的施加之前将所述肥料产品再加热。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述肥料产品的目标表面温度为约50°F至约250°F。

22. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述肥料产品的目标含水量为约0.5重量%至约6.5重量%。

23. 根据权利要求13-22中任一项所述的方法, 还包括:

将一种或多种有利的农用添加剂加到所述肥料产品的表面上, 所述一种或多种有利的农用添加剂是选自: 一种或多种次要养分、一种或多种微量元素养分、一种或多种生物刺激素、或者其组合。

24. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述一种或多种次要养分是选自硫、钙、镁及其组合的一个或多个源。

25. 根据权利要求23所述的方法, 其中所述微量元素养分是选自: 铁、锰、锌、铜、硼、钼、氯及其组合的一个或多个源。

26. 根据权利要求13-25中任一项所述的方法, 其中所述酸化剂是加入以所述肥料产品的总重量的约0.1%至约10重量%的量。

27. 根据权利要求13-26中任一项所述的方法, 还包括:

搅拌所述肥料产品从而引起所述肥料颗粒之间的机械相互作用。

28. 根据权利要求13-27中任一项所述的方法, 还包括:

从带有酸化剂的所述肥料产品中除去过量的水分。

29. 根据权利要求13-28中任一项所述的方法, 其中所述锌由选自: 七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、碱式硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌及其组合的锌源所提供。

30. 根据权利要求13-29中任一项所述的方法, 其中通过锌的螯合而提高用于植物吸收的锌可利用性。

31. 根据权利要求13-29中任一项所述的方法, 其中通过在宏量元素养分与锌之间形成络合物而提高用于植物吸收的锌可利用性。

32. 根据权利要求13-29中任一项所述的方法, 其中通过将水不溶性锌转换成水溶性锌而提高用于植物吸收的锌可利用性。

33. 一种用于形成具有提高的锌可利用性的酸化肥料颗粒的方法, 包括:

将肥料前体组合物加入到制粒机中,所述组合物包含至少一种宏量元素养分源和锌基微量元素养分源;

由所述前体组合物和任选的被导入所述制粒机中的另外的进料成分形成多个肥料颗粒;和

导入与所述前体组合物分开的酸性溶液及所述肥料的任意任选的另外进料成分,而形成多个酸化的肥料颗粒。

34. 根据权利要求33所述的方法,还包括:

对所述酸化的肥料颗粒进行分选以确定在可接受粒度范围、尺寸过小粒度范围和过大粒度范围内的肥料颗粒;和

将在所述尺寸过小粒度范围内的颗粒以回收流形式回收至所述制粒机。

35. 根据权利要求34所述的方法,还包括:

将所述过大尺寸范围内的颗粒压碎,以形成压碎流;和

将所述压碎流加到所述回收流中。

36. 根据权利要求33-35中任一项所述的方法,其中将所述酸性溶液导入所述制粒机中还包括:

将所述酸性溶液溶解于磷酸进料流;和

将所述磷酸进料流提供给所述制粒机。

37. 根据权利要求33-35中任一项所述的方法,其中将所述酸性溶液导入所述制粒机还包括:

将所述酸性溶液溶解于洗涤水返回流;

将所述洗涤水返回流提供给预中和器以形成磷酸进料流;和

将所述磷酸进料流提供给所述制粒机。

38. 根据权利要求33-37中任一项所述的方法,其中所述酸性溶液以所述多个酸化肥料颗粒总重量的约0.1%至约10重量%的量施加。

39. 根据权利要求33-38中任一项所述的方法,其中所述锌源选自:七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、碱式硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌、及其组合。

40. 根据权利要求33-39中任一项所述的方法,其中所述酸性溶液是水基溶液,并且其中所述水基溶液在约70°F至约170°F范围内的温度下施加。

41. 根据权利要求33-40中任一项所述的方法,其中所述酸性溶液选自:柠檬酸、草酸、氨基磺酸、环己二胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、硫酸、硝酸、乙酸、磷酸、及其任意组合。

42. 根据权利要求33-41中任一项所述的方法,其中所述酸性溶液以在所述酸性溶液的约0.1%至溶解度极限范围内的浓度施加。

43. 一种用于提高肥料颗粒中锌的溶解度和可利用性的系统,包括:

用于形成多个肥料颗粒的制粒机,各肥料颗粒包含至少一种微量元素养分,其中所述至少一种微量元素养分包括锌;和

用于将酸性溶液施加到所述多个肥料颗粒的制粒后处理容器,其中提高用于植物吸收的锌的可利用性和溶解度。

44. 根据权利要求43所述的系统,其中所述处理容器是选自:翻滚鼓、翻滚床、导程鼓、导程床和流化床。

45. 根据权利要求43或44所述的系统,其中所述酸性溶液在约32°F至约800°F范围内的温度下施加。

46. 根据权利要求43-45中任一项所述的系统,其中所述酸性溶液是水基溶液,并且其中所述水基溶液具有在约70°F至约170°F范围的温度。

47. 根据权利要求43-46中任一项所述的系统,其中所述酸性溶液选自:柠檬酸、草酸、氨基磺酸、环己二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、硫酸、硝酸、乙酸、磷酸、及其任意组合。

48. 根据权利要求43-47中任一项所述的系统,其中所述酸性溶液以在所述酸性溶液的约0.1%至溶解度极限范围内的浓度施加。

49. 根据权利要求43-48中任一项所述的系统,其中在所述酸性溶液施加之前将热施加到所述处理容器以便将所述多个肥料颗粒再加热。

50. 根据权利要求49所述的系统,其中所述多个肥料颗粒的目标表面温度为约50°F至约250°F。

51. 根据权利要求49或50所述的系统,其中在所述处理容器中所述多个肥料颗粒的目标含水量为约0.5重量%至约6.5重量%。

52. 根据权利要求43-51中任一项所述的系统,其中将一种或多种有利的农用添加剂加入到所述处理容器中,所述农用添加剂选自次要养分、微量元素养分、生物刺激素及其组合中的一个或多个。

53. 根据权利要求52所述的系统,其中所述一种或多种有利的农用添加剂包含选自硫、钙、镁及其组合的一个或多个源的一种或多种次要养分。

54. 根据权利要求52或53所述的系统,其中所述一种或多种有利的农用添加剂包含选自:铁、锰、锌、铜、硼、钼、氯的源、及其组合的一种或多种微量元素养分。

55. 根据权利要求43-54中任一项所述的系统,其中所述酸性溶液以所述多个肥料颗粒的总重量的约0.1重量%至约10重量%的量施加。

56. 根据权利要求43-55中任一项所述的系统,其中所述处理容器包括搅拌器以引起在所述多个肥料颗粒之间的机械相互作用。

57. 根据权利要求43-56中任一项所述的系统,其中在所述处理容器中从所述多个肥料颗粒中除去过量的水分。

58. 根据权利要求43-57中任一项所述的系统,其中所述锌源选自基本上包含以下的组:七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、碱式硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌及其组合。

用以提高锌溶解度和可利用性的肥料的酸处理

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2015年8月12日提交的美国临时专利申请62/204,195的权益,该临时专利申请的全部内容以参考的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明的实施方式总体上涉及肥料的酸处理。具体地,本发明的实施方式涉及利用酸处理来提高锌的水溶解度和可利用性的材料及方法。

背景技术

[0004] 养分可利用性是影响植物生长和发育的主要因素之一。养分管理(包括肥料的施用)对于经济作物生产中的最优生产率是至关重要的。许多养分(包括矿质元素和非矿质元素两者)对于植物的生长和存活是必不可少的。非矿质元素可以包括例如氢、氧和碳,通常可从周围的空气和水中获得。矿质养分(包括氮(N)、磷(P)和钾(K))是在土壤中提供或获得,以便被植物的根所吸收。

[0005] 矿质养分通常可以分为两个组:宏量元素养分(包括主要养分和次要养分)、和微量元素养分。主要矿质养分包括N、P和K。大量的这些养分对于植物的存活是必不可少的,因此通常构成肥料组合物的大部分。除了主要养分外,所需的次要养分比主要养分小得多。次要养分包括例如钙(Ca)、硫(S)和镁(Mg)。

[0006] 微量元素养分可以包括例如硼(B)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、钼(Mo)、锌(Zn)、氯(Cl)、钴(Co)、钠(Na)、及其组合。虽然以痕量(通常是以小于百万分之100(ppm)的浓度)存在于植物组织中,但微量元素养分对于实现大范围的生理功能(包括光合作用、缺绿症、代谢调节、和渗透压调节)是必不可少的。然而,在全世界的土壤中微量元素养分缺乏是常见的,部分地是由于许多微量元素养分在土壤中易于被吸收或沉淀的事实,这会降低它们的溶解度和可利用性。在最近几十年中作物产量的稳步增长已通过日渐地消耗土壤微量元素养分库而使该问题变得严重。

[0007] 锌缺乏似乎是全世界作物中常见的微量元素养分缺乏问题,尤其是在其中土壤中植物可利用锌为较低的国家。这在具有高pH值(即,碱性土壤)和低有机质含量的土壤中特别常见。土壤酸性相比任何其他因素更加影响锌的可利用性,因为随着土壤pH值升高则锌溶解度降低。锌的可利用性也会由于水淹而降低并且其中根生长受到限制。寒冷潮湿的天气、低光照强度和/或高土壤氮、磷或铜会加剧锌缺乏。

[0008] 为了解决锌缺乏的问题,农业界的尝试是旨在外源性地将锌加入到土壤或肥料中。直接地将锌施加到土壤中是低效率的,因为锌(如同其他微量元素养分)通常是以带正电荷金属离子的形式而存在并且将容易地被强烈地吸附到土壤的矿质和有机物,并且/或者与带负电荷的磷酸盐($\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 和 HPO_4^-)、碳酸盐(CO_3^{2-})和/或氢氧根离子(OH^-)发生反应,最终形成不可被植物利用的新化合物。所有的这些离子在土壤和无土生长基质中是丰富的。

[0009] 将锌和其他微量元素养分加入到肥料中的尝试已是更加有前途的。例如,在澳大利亚专利AU 554,749中,通过开发用矿质酸进行处理以便将锌附着到含磷酸盐肥料从而使锌化合物结合到肥料外表面的一种工艺而解决了锌缺乏。其他尝试是旨在增加在植物或种子周围的土壤的酸性从而促进锌吸收。例如,美国专利8,221,515提到,除了粉状酸化剂外,将粉状微量元素养分加入到农艺载体(即,种子或肥料颗粒)中以增加土壤酸性并促进锌吸收。

[0010] 将微量元素养分(如锌)混入肥料中(例如,通过螯合或者通过与宏量元素养分形成配合物)可以防止吸附或沉淀,特别是在中性和碱性土壤中,因此提高微量元素养分的可利用性。因此,对于可以提高已存在于肥料复合物和配方中的锌的溶解度和可利用性的方法及组合物存在着需求。

发明内容

[0011] 本发明的实施方式总体上是涉及肥料的酸处理。具体地,本发明的实施方式涉及利用酸处理来提高锌的水溶解度和可利用性的材料及方法。酸处理起到降低肥料颗粒的pH值并且/或者将锌络合或螯合的作用,因此提高锌的溶解度和可利用性。

[0012] 在一个实施方式中,所述方法包括用酸性溶液对具有约50°F至约250°F、更具体地约130°F至约200°F的表面温度、及约0至约6.5重量百分率(重量%)具体地约0.5重量%至约3重量%更具体地约0.5重量%至约1.5重量%的粗含水率的多个肥料颗粒进行处理(例如通过喷雾)。该酸性溶液可以包括包含酸化剂和/或络合剂或螯合剂的水溶液或水基溶液,该溶液是采用液体、蒸汽和/或过热蒸汽的形式。该酸性溶液是在约32°F至约800°F的温度下(根据该溶液的形态和组成)被导入,更具体地当该溶液采用液体形式时在约70°F至约170°F的温度下被导入。

[0013] 然后,任选地使含有所加入的酸性溶液的颗粒经历机械能暴露(例如采用翻滚或混合的形式)以导致颗粒之间期望的颗粒相互作用。在一个替代实施方式中,将颗粒和酸性溶液导入流化床反应器中使得各单独颗粒的表面经历上述酸处理,并且不必经历颗粒与颗粒相互作用或机械能暴露。

[0014] 在各实施方式中,酸性溶液还可以任选地含有一种或多种有利的农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂,例如在专利合作条约申请PCT/US2015/039302、和专利合作条约专利申请W0 2015/026806A1和W0 2011/109202A1中所详述的,所有这些专利文件的全部内容以参考的方式并入本文中。例如,除了酸化剂和/或络合剂外,酸性溶液还可以以约0.01重量%至约99.99重量%、更具体地约20重量%至约50重量%的量而含有生物刺激素、玉米淀粉、小麦淀粉、聚乙烯亚胺(PEI)或其组合。

[0015] 可替代地,可以将一种或多种有利的农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂导入到与酸性溶液(含有或不含有添加剂)分离的颗粒的表面上,例如利用在专利合作条约专利申请PCT/US 2015/039302和专利合作条约专利申请W02015/026806A1中详述的方法。该一种或多种添加剂可以与酸性溶液同时地或者按顺序地添加。

[0016] 在本发明的一个替代实施方式中,除了上面所列出的添加剂外或者作为替代,酸性溶液也可以是采用约0.01重量%至约99.99重量%、更具体地约20重量%至约50重量%的量的主要或次要宏量元素养分和/或微量元素养分中的一种或任意组合。在一个具体实

施方式中,代替使锌共同颗粒化于颗粒内部或者除了使锌共同颗粒化于颗粒内部外,将锌溶解或悬浮于酸性溶液中使得锌包覆在颗粒表面上。

[0017] 可替代地,可以在肥料的生产期间,利用通常用于微量元素养分混入的任何方法将含有或不含有溶解于内部的锌的酸性溶液混入,包括例如添加(如通过喷雾)到返回到制粒机的回收细粉末中、溶解于提供给预中和器和/或反应器的磷酸进料中、或者溶解于返回到预中和器和/或反应器的洗涤水中。此外,这种方法降低颗粒的pH值并且/或者与锌络合,最终导致肥料制剂中锌的水溶解度和可利用性增加。

[0018] 自然地(例如,被动蒸发)或者利用能量施加将来自酸性溶液的外加水分从颗粒中除去。这可以在任选的翻滚期间和/或在颗粒的翻滚之后完成。可以通过使用干燥空气流(例如用于水蒸气、尘埃、和空气的除去的扬尘空气流)(被加热或不被加热)、加热干燥机(如鼓风机)的干燥而完成干燥,直到实现约0重量%至约6.5重量%、更具体地约0.5重量%至约3.0重量%、甚至更具体地约0.5重量%至约1.5重量%的颗粒的最终含水量,从而形成肥料颗粒。

[0019] 可以将该过程置于在肥料颗粒的制粒和/或干燥之后的在线位置、或者远程位置(即离线)。例如,使用酸性溶液的处理可以在仓库、单独的处理设备中,在运输场地、或各种位置的任意位置而完成。

[0020] 如上所述用酸性溶液对颗粒状肥料的处理提高锌的溶解度和可利用性,由此以独立于可从土壤中可利用锌的量的方式而增强进入植物中的锌吸收。如上所述用酸性溶液对颗粒状肥料进行处理也使酸性溶液在肥料颗粒上更好地附着和更均匀地覆盖成为可能,这降低颗粒的pH值并且/或者将锌络合或螯合。最终,如上所述用酸性溶液处理颗粒状肥料增加水溶性锌的量,这相应地提高锌吸收的效率并减少缓解锌缺乏所需的成本和设备。

[0021] 上述的处理方法及系统并不局限于肥料颗粒的处理。根据各实施方式的方法及系统可以应用于含有锌或其他微量元素养分的任何颗粒状或颗粒物质。其他的应用可以包括例如:煤、饲料产品(如饲料添加剂)、或粒料的处理;食品加工;采矿作业(包括矿石和尾矿),固化或干燥的水泥、尘埃、砾石或砂土、废弃物、石棉,或者多种应用中的任意一种。

[0022] 以上对本发明各种代表性实施方式的概述并非旨在描述本发明的各图解说明的实施方式或每个实施例。相反,对各实施方式进行选择 and 描述,以便本领域的其他技术人员可以领会并理解本发明的原理和实施。在接下来的详细说明中的附图更具体地举例说明了这些实施方式。

附图说明

[0023] 图1是图解说明根据本发明一个实施方式的、通过对肥料颗粒进行酸处理而提高肥料颗粒中的锌溶解度和可利用性的方法的工艺流程图。

[0024] 图2是图解说明根据本发明一个实施方式的、用于形成具有提高的锌可利用性的酸化肥料颗粒的方法的工艺流程图。

[0025] 图3是描绘作为施加到颗粒的硫酸施加率(施加到100g颗粒上的硫酸的克数)的函数经硫酸喷涂的肥料颗粒(含有硫和锌的磷酸铵)的pH值的图。

[0026] 图4是描绘作为被施加到图3的颗粒的硫酸施加率的函数的水溶性锌(总量的%)的图。

[0027] 图5是描绘作为图3的未包覆和硫酸包覆颗粒的颗粒pH值的函数的水溶性锌(总量的%)的图,在该图例中用重量%来表示酸施加率。

[0028] 图6是描绘在85%的相对湿度下在12天中图3的未包覆和硫酸包覆颗粒的水分增重百分率的图,误差棒表示4次重复的标准偏差。

[0029] 图7是描绘图3的30个未包覆和硫酸包覆颗粒的抗破碎强度的图(30个颗粒的平均值和标准偏差)。

[0030] 图8是描绘图3的30个未包覆和硫酸包覆颗粒的抗破碎强度(千克力)的图,在该图例中用重量%来表示的酸施加率。

[0031] 图9是下列的光学显微镜图像:(A-B) 0.5%锌与含硫的磷酸铵肥料共同颗粒化,其中(A)是2%酸包覆和(B)是无酸包覆;及(C-D) 0.5%锌包覆于含硫的磷酸铵肥料上,其中(C)是2%酸包覆和(D)是无酸包覆。

[0032] 图10是描绘图9的(A)共同颗粒化和(B)锌包覆颗粒的单独颗粒的测量锌浓度与标称锌浓度的关系的图。

[0033] 图11是描绘作为图9的以0.5%锌共同颗粒化颗粒的硫酸施加率(重量%)的函数的pH值或WSZn(总量的%)的图。

[0034] 图12是描绘图9的含有0.5%锌(共同颗粒化和包覆)的所有颗粒的pH值与WS锌关系的图。

[0035] 图13是描绘图9的锌包覆颗粒(左)和锌共同颗粒化颗粒(右)(10个颗粒用于各处理)的所有锌施加率及0、0.5和1.5%酸施加率的%WSZn与pH值的关系的图。

[0036] 图14是描绘在图9的锌共同颗粒化和锌包覆酸处理和非酸处理颗粒的恩乐巴(Eneabba)土壤中肥料施用后的第1、3和7天的高锌区的半径的图。

[0037] 图15是图9的颗粒的在肥料施用后第1、3和7天可见的锌扩散区(左=原始纸,右=图像处理)。

[0038] 图16是描绘图9的颗粒的在肥料施用后第28天、在与肥料施用位置相距>6mm处所回收的加入锌的百分率(左)和量(右)的图,误差棒是3次重复的标准误差。

[0039] 图17是描绘用于在盆栽试验中所使用经酸处理和未经处理肥料颗粒的大样分析(空心菱形)和单独颗粒(圆圈)的作为pH值的函数的WS锌(总量的%)的图。

[0040] 图18是描绘作为盆栽试验中所采用的在高和低施加率下用 ZnSO_4 (锌曲线)和用含有硫和锌的硫酸铵肥料进行处理的添加的锌施加率的函数的、干物质产量(左)和新梢锌浓度(右)的图。

[0041] 图19是在锌的低施加率(2.5mg锌/kg,上面)或高施加率(7.5mg锌/kg,下面)情况下在盆栽试验中所使用肥料的植物新梢生长的照片。

[0042] 图20是描绘在锌的低施加率(2.5mg锌/kg,左)或高施加率(7.5mg锌/kg,右)情况下在盆栽试验中肥料处理对新梢干物质产量、新梢中锌浓度、和锌吸收的影响的图。

[0043] 图21是描绘在锌的低施加率(2.5mg锌/kg,左)或高施加率(7.5mg锌/kg,右)下作为被施加到肥料上的硫酸施加率的函数的盆栽试验的干物质产量的图。

具体实施方式

[0044] 如在图1中示意性地示出,用于提高锌溶解度/可利用性和植物根中的吸收的过程

100通常是指对包含作为微量元素养分的锌的肥料颗粒的处理。通常,过程100可以包括颗粒形成步骤102,其中可以采用多种制粒方法。在颗粒形成步骤102中,形成多个肥料颗粒104,并且可以包括多种合适肥料类型中的任何类型,包括但不限于:包含主要养分的无机品种,它们是氮基肥料(例如硝酸铵或尿素)、磷基肥料(例如磷酸盐肥料,包括磷酸一铵和磷酸二铵)、钾基肥料(例如碳酸钾或氯化钾)、或者多种N-P-K复混肥料中的任意复混肥料。

[0045] 在制粒步骤102中,将锌源导入以便合并入肥料颗粒104进行共同制粒。锌源可以包括但不限于:七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、含氧硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌、或者其组合。另外,颗粒形成步骤102可以包括多种另外的次要养分的添加,例如硫或硫化物、钙、和镁或者可以被合并入肥料颗粒104中的任选的微量元素养分,例如Fe、Mn、Zn、Cu、B、Mo和/或Cl。

[0046] 可以利用多种不同制粒方法的任意种完成颗粒形成步骤102。在一个非限制性实施方式中,利用名称为“含硫的肥料组合物及用于制备该组合物的方法”的美国专利6,544,313中所描述的制粒方法形成肥料颗粒,该专利的全部内容以参考的方式并入本文中。在另一个非限制性实施方式中,利用名称为“用于生产含有微量元素养分的肥料的方法”的美国专利7,497,891中所描述的制粒方法形成肥料颗粒,该专利的全部内容也以参考的方式并入本文中。

[0047] 再次参照图1,在处理步骤108中,将来自颗粒形成步骤102的肥料颗粒104置于处理容器106中。例如,一旦在颗粒形成步骤102中肥料颗粒104已达到某个目标温度和含水量,则可以将肥料颗粒104置于制粒后或制造后处理容器106中进行进一步处理以促进植物根中的锌的可利用性和吸收。处理容器106可以包括多种不同的容器类型和设计,例如翻滚鼓或床、导程鼓或床、或流化床。

[0048] 在处理步骤108中,可将酸性溶液110加到肥料颗粒104并且/或者与肥料颗粒104合并从而促进Zn微量元素养分的可利用性和水溶解度的提高。在一个代表性的实施方式中,处理容器106可以包括用于一种或多种酸性溶液110的喷施的一个或多个喷雾器112或喷嘴。酸性溶液110可以包含一种或多种的酸化剂、络合剂和/或螯合剂的水溶液或水基溶液,该溶液是采用液体、蒸汽和/或过热蒸汽的形式,并且含有或不含有上述的有利的农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂。

[0049] 根据酸性溶液110的形式和组成可以在约32°F至约800°F的温度下将酸性溶液110导入,更具体地当酸性溶液110采用液体水溶液或水基溶液的形式时在约70°F至约170°F的温度下将酸性溶液110导入。酸性溶液110可以包含合适的酸化剂、络合剂和/或螯合剂,例如但不限于:柠檬酸、草酸、氨基磺酸、硫酸、磷酸、乙酸、硝酸、环己二胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、或者其组合。

[0050] 通常,酸性溶液110可以以约0.1重量%至特定的溶解度极限范围内的浓度加入到肥料颗粒104。在一些实施方式中,有利的是尽可能地使用最高浓度的酸性溶液110,从而减少从肥料颗粒104中除去过量水分所需的工作量。

[0051] 根据酸性溶液110加入之前肥料颗粒104的期望温度和含水量,加热步骤114会是必要的或合适的。在加热步骤114中,可以将热能116和/或被加热/干燥空气118加入或者导入到处理容器106并最终抵达肥料颗粒104。例如,热能16可包括能用于多个肥料颗粒104以

便在将酸性溶液110加入到肥料颗粒104之前将颗粒干燥和/或加热到期望的目标表面温度和/或含水率的红外热、气体燃烧热、或者任何的多种热源。在一个实施方式中,肥料颗粒104的理想目标表面温度可以是大约50°F至约250°F、更具体地约130°F至约200°F。在另一个实施方式中,肥料颗粒104的理想目标含水量为约0至约6.5重量百分率(重量%)、具体地约0.5重量%至约3.0重量%、更具体地约0.5重量%至约1.5重量%。

[0052] 在一些代表性的实施方式中,酸性溶液110可以任选地含有一种或多种有利的农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂,例如在专利合作条约专利申请PCT/US2015/039302、和专利合作条约专利申请公开W02015/026806A1和W02011/109202A1中所详述的,所有这些专利申请的全部内容以参考的方式并入本文中。例如,有利的农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂可以以溶液的约0.01重量%至约99.99重量%、更具体地溶液的约20重量%至约50重量%的量而存在。

[0053] 除了上面所列出的有利的农用添加剂和/或除尘添加剂之外或者作为它们的替代,酸性溶液110可以以溶液的约0.01重量%至约99.99重量%、更具体地溶液的约20重量%至约50重量%的量而含有一种或多种主要养分、次要养分和/或微量元素养分。次要养分可以包括例如但不限于:元素硫、硫化物、Ca和/或Mg,微量元素养分可以包括例如但不限于:Fe、Mn、Zn、Cu、B、Mo和/或Cl。

[0054] 在一个替代实施方式中,添加步骤119可以包括一种或多种上述的有利农用添加剂、生物添加剂和/或除尘添加剂的添加,并且可以任选地以添加剂流120的形式导入,其以与在处理容器106中使用酸性溶液110的处理分开的方式被施加到肥料颗粒104表面上。可以与酸性溶液110同时地或按顺序(例如,上游和/或下游)加入一种或多种有利的农用添加剂和/或除尘添加剂,例如通过在处理容器106中的喷雾。

[0055] 在一个非限制性实施方式中,可以以肥料颗粒104总重量的约0.1至约10重量%、更具体地肥料颗粒104总重量的约0.1至约5.0重量%的量加入酸性溶液110。这可以例如通过以约0.2至约22加仑每吨肥料颗粒104、更具体地约5-10加仑每吨肥料颗粒104的施加速率添加酸性溶液110而完成。被加入到肥料颗粒104中的酸性溶液110的量通常将取决于酸性溶液110的组成或浓度、及每个肥料颗粒104的酸性溶液110的理想量和肥料颗粒104的理想pH值。在一些实施方式中,被加入到处理容器106中的酸性溶液110的源可以是来自形成步骤102中所采用的酸贮罐的酸流。当从在形成步骤102中所采用的贮罐中提供酸性溶液110时,酸性溶液110还可以包含次要养分和/或微量元素养分(包括锌),它们溶解于酸性溶液110中作为用于形成肥料颗粒104的反应器/制粒机的酸进料流的部分。

[0056] 在另一个实施方式中,可以与酸性溶液110的加入同时地或者之后,在处理容器106内部施加机械能122。可以在处理容器106内部,以搅拌(例如摇动和/或翻滚)的形式将机械能122施加给肥料颗粒104,以促进或引起单独肥料颗粒104之间的机械相互作用。在一些实施方式中,处理容器106还可以包括混合设备124,例如螺条拌合器、桨叶搅拌机、挡板,并且/或者可以包括转鼓,使得酸性溶液110的施加在肥料颗粒104上方均匀地散开,并且进而引起在单独肥料颗粒104之间的机械相互作用。

[0057] 在另一个替代实施方式中,处理容器106可以包括肥料颗粒104和酸性溶液110被导入其中的流化床反应器。在流化床反应器中,各单独肥料颗粒104的表面经历使用酸性溶液110的表面处理,如上所述,并且不必经历颗粒与颗粒相互作用或者暴露于机械能122。任

选地,可以与酸性溶液110分开的方式,将一种或多种有利的农用添加剂和/或除尘添加剂加入到流化床反应器中,酸性溶液110根据来源可含有或不含添加剂。

[0058] 在任选的机械能122施加期间和/或之后,可以以水分除去流125将由于酸性溶液110的加入所导入的任何过量水分加以除去。在一个实施方式中,水分除去流124不要求额外的设备和/或加工。例如,以前形成的空气流,例如用于除去扬尘的通风装置或管道,水蒸气或其他通风装置(如流化床干燥器),使充分干燥的空气移动经过处理容器106以便在水分除去流124除去所加入的水分。在另一个代表性的实施方式中,可以将一种或多种干燥气体126施加到处理容器106或移动经过处理容器106以便从肥料颗粒104中除去过量的水分。一种或多种干燥气体26可以是例如回收的和/或新鲜空气和/或惰性气体(例如氩气或氮气)。一种或多种干燥气体126可以是完全地干燥,或者具有低或可忽略不计的含水量。在另一个实施方式中,一种或多种干燥气体126包含如上所述的用于施用到肥料颗粒104表面的一种或多种有利的农用添加剂和/或除尘添加剂或试剂。

[0059] 在又一个实施方式中,在处理容器106内部肥料颗粒104的潜热足以通过将过量的水分(即,自然地)蒸发到处理容器106的周围大气而使肥料颗粒104干燥。根据需要,可以将处理容器106的空气除去和更换。在另一个代表性的实施方式中,可以使肥料颗粒104经历在单独的干燥容器(未图示)例如流化床干燥器中的干燥空气和/或热的施加。在每个的这些实施方式中,将通过酸性溶液110的导入所加入的水分除去,直到肥料颗粒104具有约0至约6.5重量百分率(重量%)、更具体地约0.5重量%至约3重量%、更具体地约0.5重量%至约1.5重量%的最终含水量,从而形成酸处理的肥料颗粒128。通常,如上所述,可以在酸性溶液110的约0.1重量%至特定溶解度极限的范围内的浓度将酸性溶液110加入到肥料颗粒104中。在一些实施方式中,有利的是尽可能地使用最高浓度的酸性溶液从而减小从颗粒中除去水分所需的工作量。

[0060] 可以在取出步骤130中将酸处理的肥料颗粒128从处理容器106中取出。在取出步骤130之后,可以将酸处理的肥料颗粒128装运到储存地点和/或最终用户,或者可以用酸性溶液110进行再处理或进一步处理,或者根据需要做进一步处理。

[0061] 按上所述用酸性溶液110对肥料颗粒104进行处理提供酸性溶液110与肥料颗粒104强附着和更均匀的分布。例如,通过将颗粒酸化而降低肥料颗粒128的pH值,由此增加在酸处理的肥料颗粒128中植物可利用的水溶性锌的量。在其他实施方式中,用上述的酸性溶液110对肥料颗粒104的处理可通过包括部分地锌的螯合(即,形成络合物)的机制而提高锌的可利用性和溶解度,由此防止锌沉淀或者形成水不溶性盐。酸性溶液110也可以促进在宏量元素养分(例如,磷酸盐)和/或锌之间形成络合物,由此防止锌沉淀或形成水不溶性盐。在其他实施方式中,用上述酸性溶液110对肥料颗粒104的处理可通过增加在酸处理肥料颗粒128表面上可利用的水溶性锌的量的机制而提高锌的可利用性和溶解度。例如,酸性溶液110可以促进将肥料颗粒104的水不溶性锌转化成在酸处理肥料颗粒128中是水溶性的形式。无论是何机制,如上所述用酸性溶液110对肥料颗粒104进行处理增加水溶性锌的量,这相应地提高锌吸收的效率并减小缓解锌缺乏所需的成本和设备。酸处理肥料颗粒128的提高了的锌的可利用性和溶解度以独立于土壤中可利用锌的量的方式而增强进入植物的锌吸收。

[0062] 在如图2中图解说明的第二替代过程200中,可以在肥料颗粒的形成期间利用通常

用于微量元素养分混入的各种导入和施加手段而将酸性溶液合并入,包括例如加入到返回到制粒机的回收细粉末中、溶解于预中和器和/或反应器的磷酸进料中或者溶解于返回到预中和器和/或反应器的洗涤水。

[0063] 如图2中所示,过程200可以包括包含肥料颗粒204(例如MAP、DAP、或其组合)的制粒机202,例如旋转制粒鼓反应器。制粒机202旋转而形成肥料颗粒204的滚动床。可利用带式给料机或者类似的输送或进料装置将固体硫酸盐,如硫酸钙、硫酸镁、硫酸铵、及其组合,加到制粒机202中。当把最终产品施用到土壤中时,可以被合并入最终产品中的这些硫酸盐可以立即用于植物硫营养。当制粒机202旋转时,可以首先使用元素硫以熔化的低压喷雾的形式对制粒机202的内容物进行喷雾,从而在肥料颗粒204表面上形成薄的硫片晶。可以对喷雾条件(包括喷雾压力和喷雾时间)进行选择,使得硫片晶不覆盖肥料颗粒204的整个表面以便于随后加入的浆料附着到下面的肥料颗粒204。

[0064] 在硫片晶形成之后,可以用熔化浆料对仍然旋转的带片晶肥料颗粒204进行喷雾,该熔融通过将来自氨贮罐206的氨与预中和器208中的磷酸混合来制备,然后将该浆料转移到制粒机202,其中可以使浆料雾化以形成喷雾。该浆料是肥料前体物,该肥料前体物在制粒机202内部在氨喷射时可以转变成MAP、DAP或其组合。可以基于氨喷射后肥料的期望厚度来选择浆料喷雾条件,包括喷雾压力和喷雾时间。一旦浆料喷雾完成,可以使包覆的颗粒经历氨喷射从而将浆料转变成MAP、DAP或其组合。给床下氨喷射器210提供来自氨贮罐206的氨。可以对氨的浓度进行选择以达到例如约1.0(在MAP的情况下)或约2.0(在DAP的情况下)的氮与磷酸盐比率,在此点不溶性的肥料颗粒形成并且从溶液中沉淀出。

[0065] 在氨喷射之后,可以在经加热的干燥鼓212中利用热或一些其他合适的能量源将肥料颗粒干燥以便除去水分和任何其他挥发性物质。在干燥之后,可以将肥料颗粒排放到装备有一种或多种颗粒分级筛的颗粒筛分机214中。颗粒筛分机214通常将来自产品流的过大和过小的肥料颗粒从具有预定目标粒度的肥料颗粒中分离出来。可以将尺寸过大的颗粒216送至研磨机218。为此,可利用研磨机218(例如辊式研磨机、链式研磨机、或其他破碎装置)来研磨尺寸过大的颗粒216以形成经研磨颗粒220。可以将经研磨颗粒220与尺寸过小的颗粒222混合并且以细粉末回收流224回收制粒机202中。颗粒筛分机214也分离出将含有满足预定目标粒度的颗粒的产品流226。可以使产品流226在收集器228中冷却。在被送到收集器228进行冷却之前,可以以细粉末回收流224将一部分具有正确粒度的颗粒连同尺寸过小颗粒和经研磨尺寸过大颗粒回收制粒机202。将具有正确粒度的颗粒的可能的回收标记为流227。可以将冷却过程期间任何排出的挥发物、以及从干燥鼓212或制粒机202中的排出的挥发物送入到洗涤器230中,其中排放到大气之前对排出的挥发物进行处理。可以将收集器228的酸化的肥料颗粒22装运到储存地点和/或最终用户,或者可以进行再处理或者根据需要做进一步处理。

[0066] 如图2中所示的过程200也可以包括正向滴定反应与十字管反应器反应的组合。可以给预中和器208提供来自第一酸贮罐232的磷酸和来自氨贮罐206的氨。十字管反应器反应是在十字管反应器(PCR)234进行,可以给十字管反应器(PCR)234提供来自第二酸贮罐236的磷酸和来自氨贮罐206的氨。通过首先将微量元素养分238溶解于第一酸贮罐232和/或第二酸贮罐236,可以将微量元素养分238提供给肥料。通常必须将第一和第二酸贮罐232、236充分搅拌以便使微量元素养分238溶解于相应的酸中。

[0067] 除了微量元素养分238外,可将硫酸盐源240加入到第一和第二酸贮罐232、236中的一个或两个中。第一和第二酸贮罐232、236中的一个或两个可以具有挡板,用以提高混合效率。利用螺旋桨式搅拌器241对第一和第二酸贮罐232、236进行搅拌。尽管可采用不同的温度,但合适的是将第一和第二酸贮罐232、236加热到与预中和器208和/或PCR 234的反应温度相关的温度。升高的温度也有助于溶解微量元素养分238。酸贮罐32、36的温度可在例如约140至约260°F的范围内。

[0068] 微量元素养分238可以包括任意数量的合适的微量元素养分,但为了本发明的目的应当理解的是包括至少一种锌源。代表性的锌源可以包括例如七水合硫酸锌、一水合硫酸锌、碱式硫酸锌、氧化锌、氯化锌、硝酸锌、EDTA锌、或者其组合。除了锌源外,也可以添加一种或多种另外的微量元素养分238,例如铁、锰、锌、铜、硼、钼和/或氯。除了添加至少一种锌源外,也可以连同微量元素养分238添加一种或多种主要养分和/或次要养分。代表性的次要养分可以包括例如硫化物、钙和/或镁。

[0069] 为了生产酸化的肥料颗粒229以便提高用于植物吸收的锌可利用性,可以降低或控制酸化的肥料颗粒229的pH值,并且/或者可以通过在过程200的各种阶段添加酸性溶液242而完成锌的络合或螯合。例如,可以将酸性溶液242喷雾或者加入到细粉末回收流224中以便返回到制粒机202。可替代地,可以将酸性溶液242溶解于第一酸贮罐232,以便将酸性溶液242加入到预中和器208和/或PCR 234。最后,可以将酸性溶液242导入并溶解入洗涤水(以防止或减少尘埃排放到大气中),该洗涤水返回到预中和器208和/或PCR 234中。

[0070] 酸性溶液242可以包括多种合适酸性溶液中的任意种,其包含一种或多种酸化剂、络合剂和/或螯合剂,例如但不限于:柠檬酸、草酸、氨基磺酸、硫酸、磷酸、乙酸、硝酸、环己二胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、乙二胺二-邻羟基苯基乙酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、次氨基三乙酸、焦磷酸、三聚磷酸、或者其组合。如上所述的酸化肥料颗粒229的形成增加水溶性锌的量,这相应地提高锌吸收的效率并减小缓解锌缺乏所需的成本和设备。酸化肥料颗粒229的锌溶解度及然后可利用性的提高能以独立于在土壤中可利用锌的量的方式增强植物对锌的吸收。

[0071] 实施例

[0072] 现在参照图3-图8,对利用硫酸包覆来提高含锌肥料的锌溶解度进行了研究。在不锈钢鼓中,以相当于在0与1.84g/100g肥料之间的硫酸施加率的五个不同的喷雾施加率,将硫酸喷雾溶液(1:1浓硫酸(95% H_2SO_4 ;比重=1.84):去软化水)喷雾到粒度使在2.6与2.80mm范围内的MicroEssentials® SZ™肥料颗粒(在下文中称为MESZ)上。

[0073] 在没有外部干燥的情况下通过使用玻璃喷雾器喷嘴和泵,以各种施加率对酸溶液进行喷雾。给肥料颗粒提供给定的喷雾时间,以维持良好的覆盖并且允许在滚动的同时进行干燥并且干燥以便接触。然后,用10个分离颗粒,测量水可提取和酸可提取锌以及pH值(以S:L 1:250)。

[0074] 如图3中所示,当硫酸添加施加率增加时,颗粒pH值下降在所采用的最高包覆施加率下达到4.1的平均pH值。如图4中所示,水溶性锌百分率(在下文中称为“%WSZn”或“%WS锌”)从53%(在最初未包覆颗粒4.9的pH值下)提高至在最高酸施加率下的92%。如图5中所示,作为pH值的函数的%WS锌遵循与受磷锌矿($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)所控制溶解度一致且依据热力学预测的关系。

[0075] 以高达且包括0.92g每100g的施加率进行包覆的酸包覆MESZ颗粒是均匀的,而1.84g每100g的更高施加率则是非均匀的,从而导致pH值在4.22与3.18变化和%WS锌在85.3%与100%之间变化,并且在光学显微镜下没有任何包覆覆盖率的可见差异。

[0076] 参照图6,通过在高达12天的时间内记录重量增加,对在85%相对湿度下包覆和未包覆的颗粒的水分吸收进行测量。重复四次该测试。经12天具有硫酸包覆最高施加率的颗粒吸收平均值为8.5%的水分,并看上去潮湿,从而导致附聚。经过12天,具有较低至无包覆的所有其他颗粒吸收少得多的水分并吸收在1.8% (未经处理的MESZ) 与2.5%之间的水分。

[0077] 参照图7和图8,在未包覆与任何酸包覆处理之间未发现颗粒抗破碎强度的显著性差异。进而,未发现在抗破碎强度与颗粒重量之间的关系。一旦在压力计与提供给测力环2089的所施加千克力之间确立了校准关系,则使用测力环针入度测定计测量30个单独颗粒的抗破碎强度。

[0078] 现在参照图9-图16,研究了硫酸包覆对肥料锌的水溶解度和土壤中锌扩散的影响。通过表面喷雾将硫酸包覆在肥料上,锌与下层的肥料组合物共同颗粒化或者溶解于硫酸中并包覆在颗粒上。更具体地,对酸化和锌包合的两种模式,即含锌肥料(共同颗粒化的锌)的酸处理与利用硫酸的锌添加进行了比较。

[0079] 利用在下面表1中的下列配方来包覆颗粒。就其中将锌合并入酸包衣材料中的颗粒而言,将ZnO溶解于硫酸,或者悬浮于水中作为对照颗粒,并且将该溶液喷雾到颗粒上。更具体地,在带喷雾器的转鼓中,以0.6/mi 1 min的泵排量,将6ml含有期望量的锌(使用99% ZnO)的50:50 (w:w) 浓硫酸:去矿物质水的溶液喷雾到50g的MES10上。就共同颗粒化的锌颗粒而言,通过研磨MES10,与不同量的ZnO共混并均质化,接着进行制粒和空气干燥来制造颗粒。在粒度筛分之后,在转鼓中通过将稀释的酸溶液喷雾到颗粒上而将硫酸包覆在每批次50g样品上。

[0080] 表1:

[0081]	样品编号	锌施加率(重量%)	浓 H_2SO_4 施加率(重量%)
	共同颗粒化的锌/锌包覆		
	1/13	0.5	0
	2/14	0.5	0.75
	3/15	0.5	1.0
	4/16	0.5	1.5
	5/17	0.5	2.0
	6/18	0.75	0
	7/19	0.75	1.0
	8/20	0.75	1.5
	9/21	0.75	2.0
	10/22	1.0	0
	11/23	1.0	1.5
	12/24	1.0	2.0

[0082] 现在参照图9,颗粒A和B是0.5%锌与MES10共同颗粒化,其中(A)使2.0%酸包覆,(B)是无酸包覆。颗粒C和D是0.5%锌包覆在MES10上,其中(C)是2.0%酸包覆,(D)是无酸包覆。酸包覆颗粒A和C看上去比未包覆颗粒更加光滑,这可给予明显的处理益处。

[0083] 表2和图10对测量的总Zn浓度与标称施加率进行了比较,其中包覆颗粒的变动远大于共同颗粒化颗粒。

[0084] 表2:

[0085]

标称施加率		共同颗粒化的锌			在(酸)涂层中的锌		
Zn	酸	pH 值	WSZn	总 Zn	pH 值	WSZn	总 Zn
(%)	(重量%)	(1: 250)	(重量%)	(重量%)	(1: 250)	(%)	(%)
0.5	无	5.29	0.19	0.51	5.26	0.17	0.42
0.5	0.75	5.00	0.31	0.59	5.05	0.35	0.54
0.5	1.0	4.89	0.30	0.46	4.96	0.40	0.56
0.5	1.5	4.66	0.43	0.54	4.80	0.44	0.55
0.5	2.0	4.46	0.49	0.55	4.61	0.37	0.44
0.75	无	5.30	0.25	0.76	5.31	0.21	0.62
0.75	1.0	5.12	0.41	0.85	—	—	—
0.75	1.5	4.71	0.61	0.80	4.88	0.68	0.84
0.75	2.0	4.55	0.66	0.80	4.72	0.71	0.79
1.0	无	5.33	0.23	1.05	5.03	0.20	0.85
1.0	1.5	4.97	0.78	0.95	5.01	0.63	0.94
1.0	2.0	4.89	0.73	0.96	4.82	0.65	0.84

[0086] 参照图11和表2,随着酸施加率增加pH至降低且WSZn%增加。锌混入(共同颗粒化与包覆)的方法对于锌的水溶解度而言没有显著性差异。在相同的酸施加率下,在较高的锌施加率下pH值较高。例如,在2%的硫酸施加率下,pH值从5.3降低至在0.5%锌施加率下的4.5,但在1%锌施加率仅降低至4.9,这可以通过ZnO的额外pH缓冲而加以解释。

[0087] 参照图12,含有共同颗粒化或包覆0.5%锌的所有颗粒的pH值与%Ws锌关系未显示在共同颗粒化或锌包覆颗粒之间有明显差异。参照图13,就所有锌施加率(不含酸或者具有1.5或2%酸包覆),pH值与%Ws锌关系表明当锌浓度较高时%Ws锌较低,这可通过磷锌矿溶解度控制而加以解释。在1.5%或2%酸包覆下,pH值降低至<5并且大部分的锌溶解,表明在这些较低的pH值下在各锌施加率之间没有相对锌溶解度的差异。

[0088] 图14和图15描绘了土壤中锌扩散的可视化结果。在图14的左手侧与右手侧之间的差异表明在酸处理与锌扩散之间有显著相关性(即,酸添加的影响是高度显著性的),而在共同颗粒化与包覆的产品之间扩散区没有显著性差异。存在小的但具有统计学显著性意义的锌施加率的作用,其中较低的锌施加率具有较大的扩散区。

[0089] 盆栽试验

[0090] 现在参照图17-图21,是石灰性土壤的盆栽试验,其中肥料(硫酸包覆的MESZ)以2.5或7.5mg锌/kg加入,并且ZnSO₄以0、0.25、1、2.5或7.5mg锌/kg加入。所使用的植物是玉米(Zea mays, cv. Shemal)。让植物在有3.1kg土壤的盆中生长,于栽培后的第44天采收。对干物质产量及植物新梢中的P和Zn浓度进行了测量。

[0091] 参照图17,随着硫酸施加率的增加pH值下降且%WSZn增加,同时显示在各颗粒之间有变动。表3汇总了化学结果。

[0092] 表3:硫酸包覆MESZ的pH值和水溶性锌(用总量的%锌表示)

[0093]

肥料	H ₂ SO ₄ 施加率 (重量%)	pH 值 (1:250)	WS/总 Zn (%)
1	0	4.94	42
2	0.25	4.85	49
3	0.50	4.78	58
4	0.75	4.66	87
5	1.00	4.62	90

[0094] 图18表明响应ZnSO₄的施用,干物质产量增加,并且新梢Zn浓度显示Piper-Steenbjerg效应(Piper,1942年;Steenbjerg,1951年),其中在对照处理中锌浓度显著地高于在2.5mg锌/kg施加率下的锌浓度,这有可能归因于强的生物量增加导致的稀释效应。图19中所示,也存在明显的肥料处理对新梢生长的明显作用。

[0095] 参照图20和图21,在低和高MESZ施加率(分别在2.5mg锌/kg和7.5mg锌/kg)下,产量随着肥料pH值降低(增加硫酸施加率)而增加,这在较低的施加率下最为显著,因此与未包覆的MESZ相比产量增加高达69%,而在较高的施加率下,产量增加高达36%。在较低的MESZ施加率下当产量增加时新梢锌浓度降低,因而对锌吸收的影响不如对干物质产量的影响那样显著。

[0096] 虽然已在附图和描述中通过举例详细地揭示了本发明的细节,但本发明也适合于各种修改和替代形式。然而,应当理解的是并非意图是将本发明局限于所描述的具体实施方式。相反,意图是涵盖落在由所附权利要求所限定的本发明的精神和范围内的所有修改、等同物和替代。

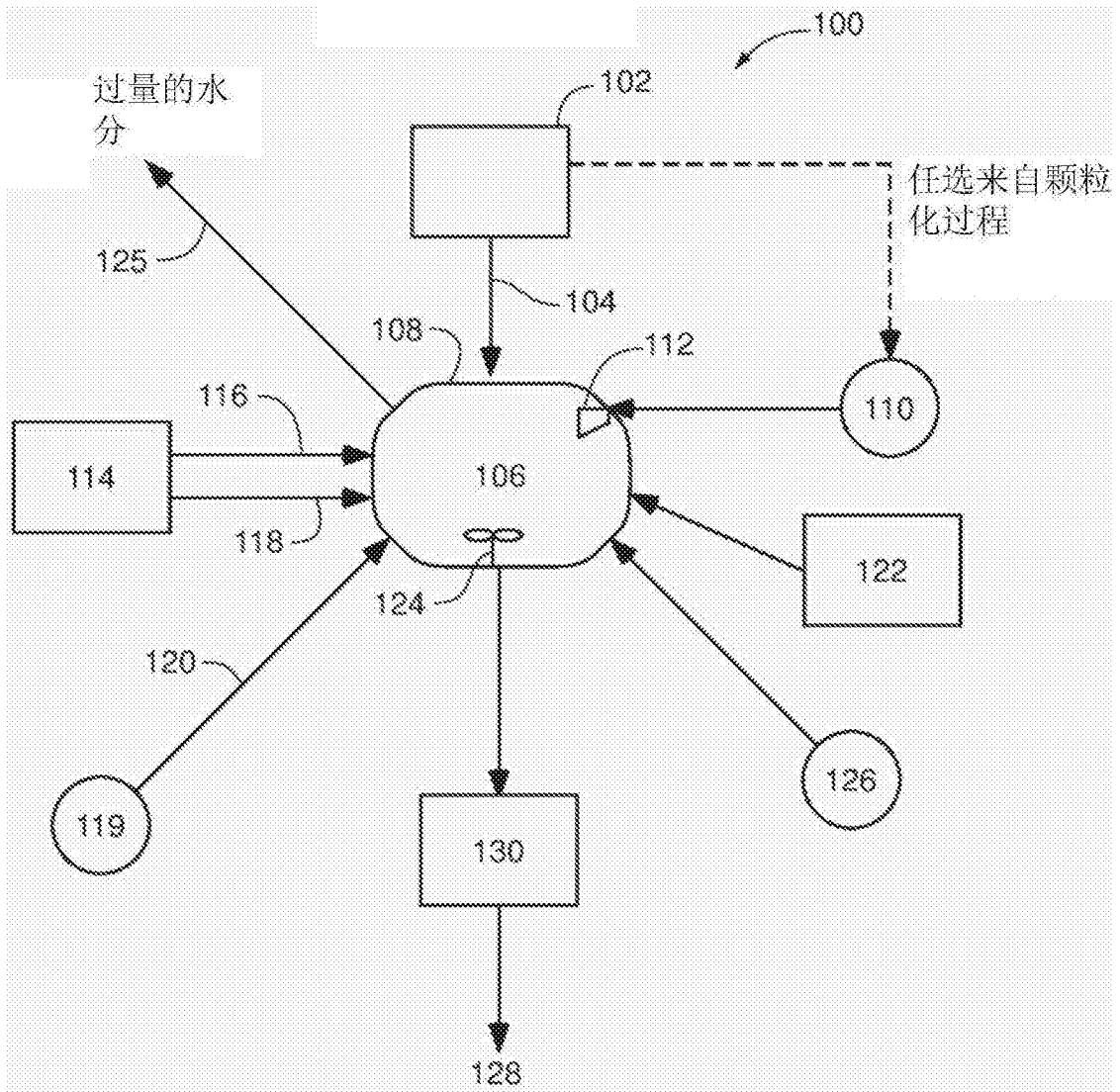


图1

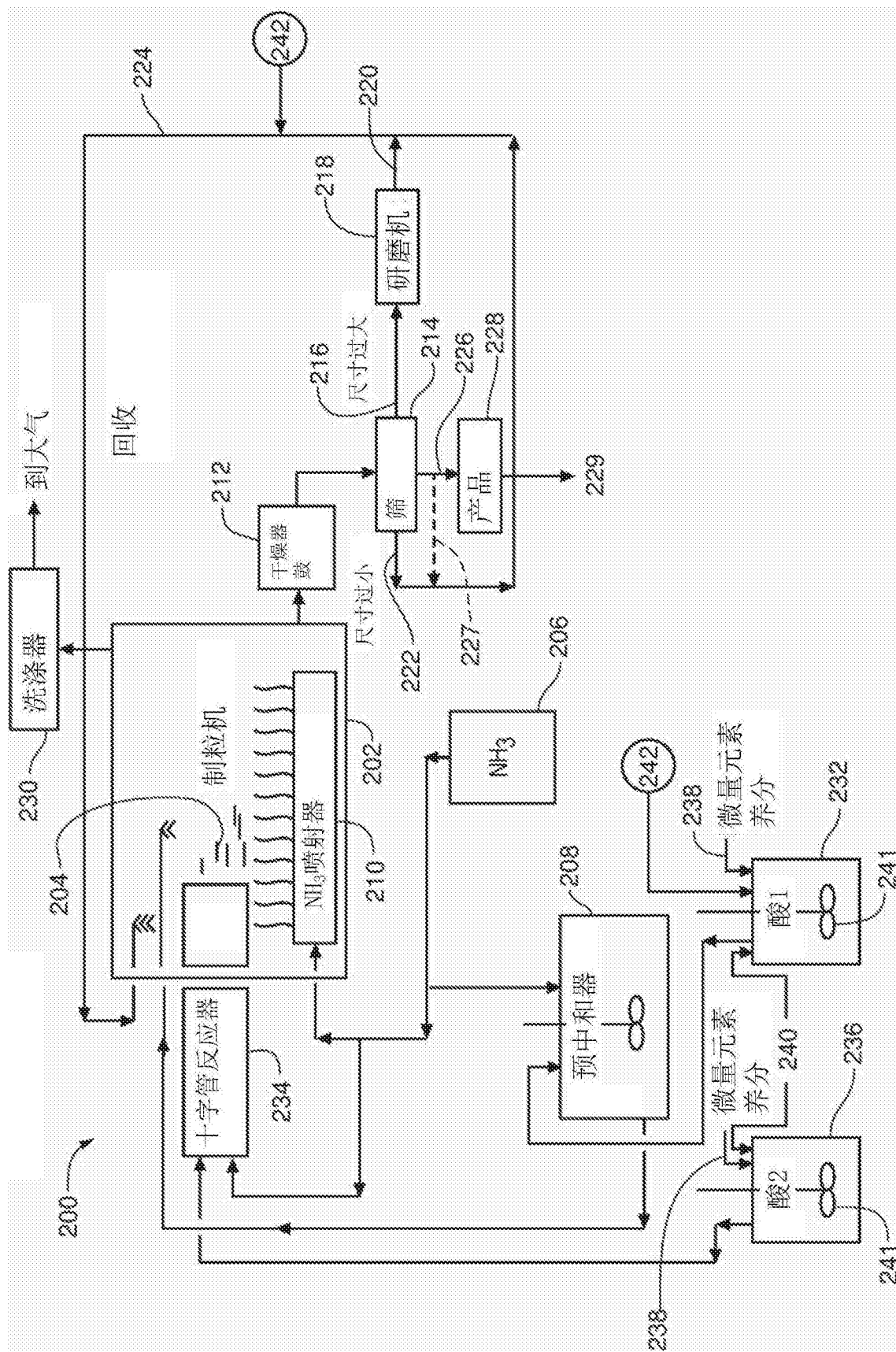


图2

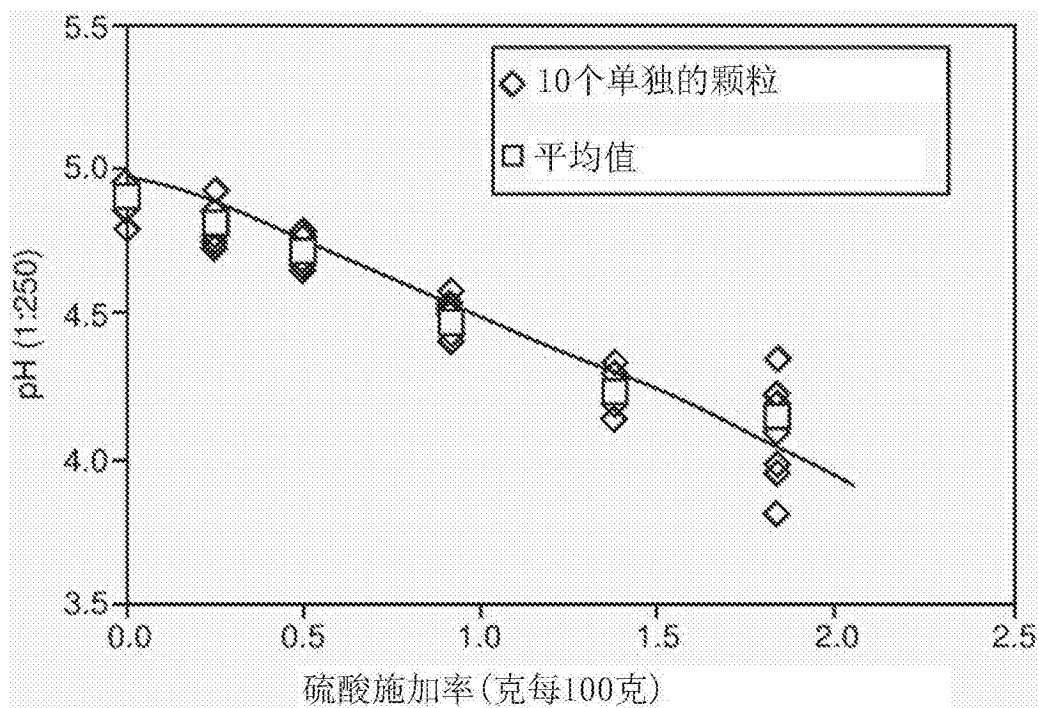


图3

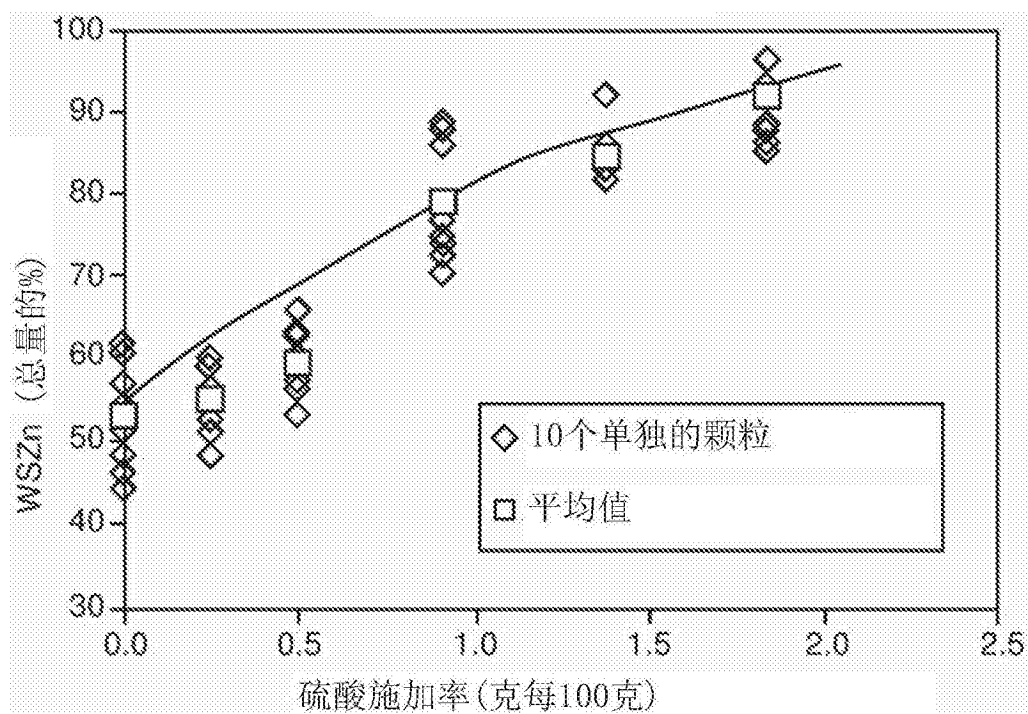


图4

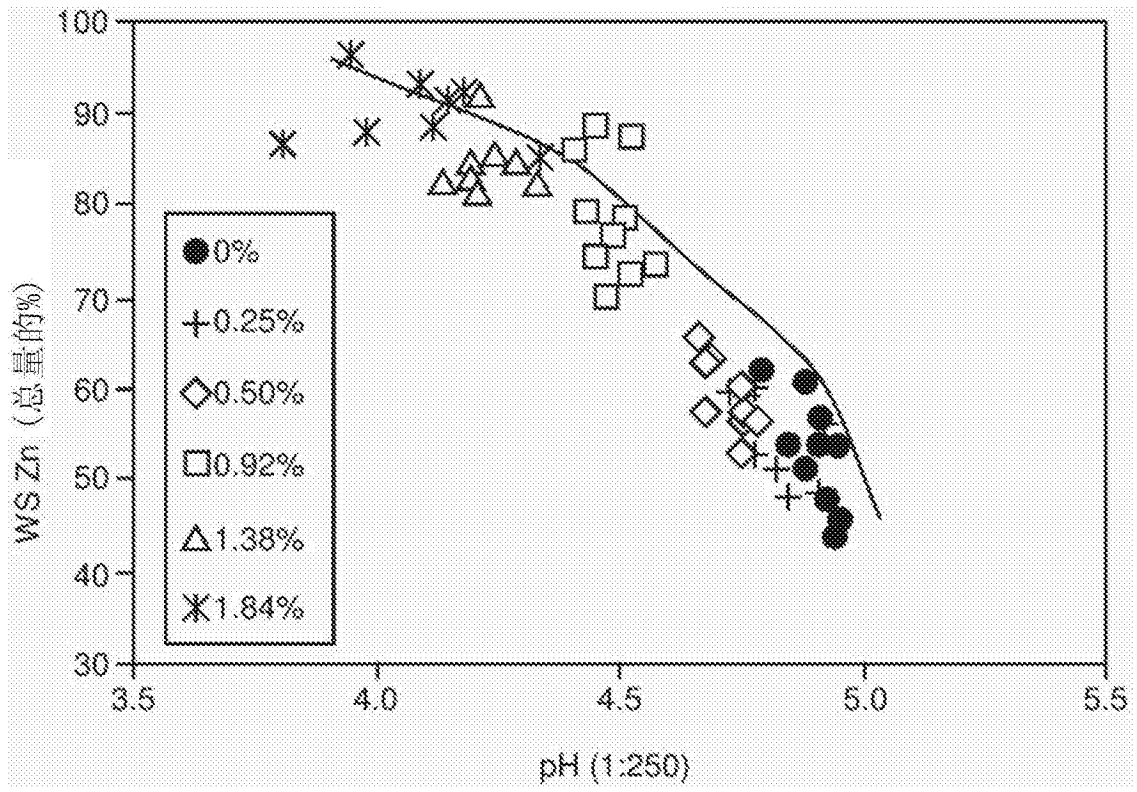


图5

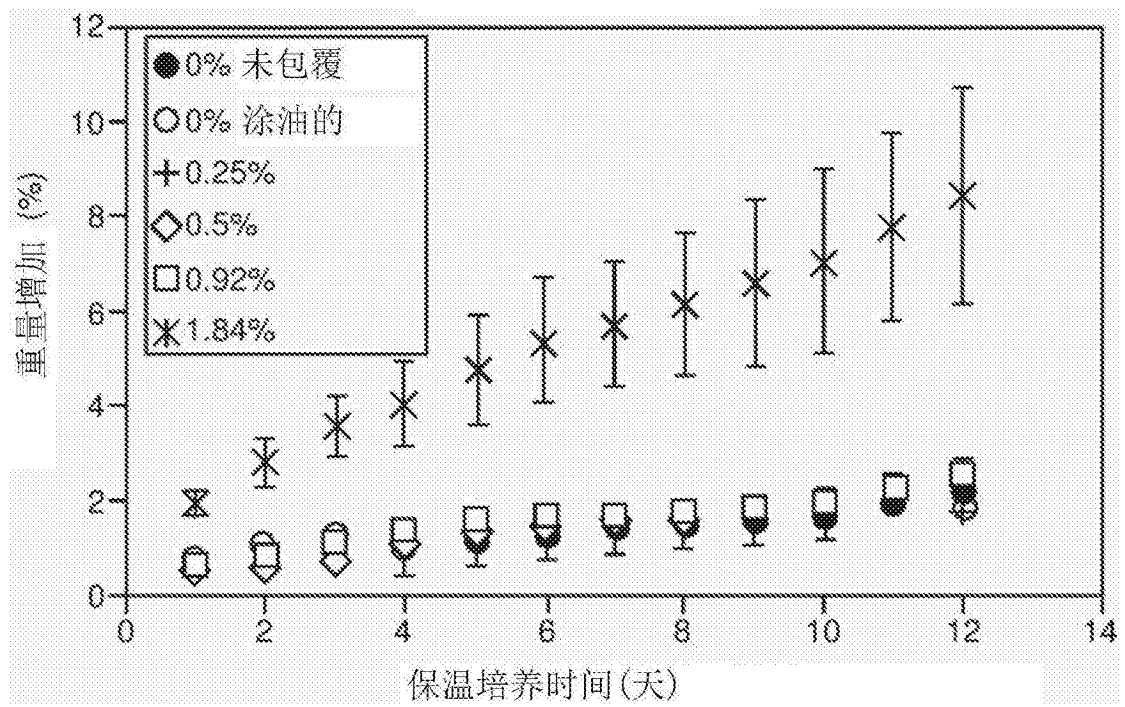


图6

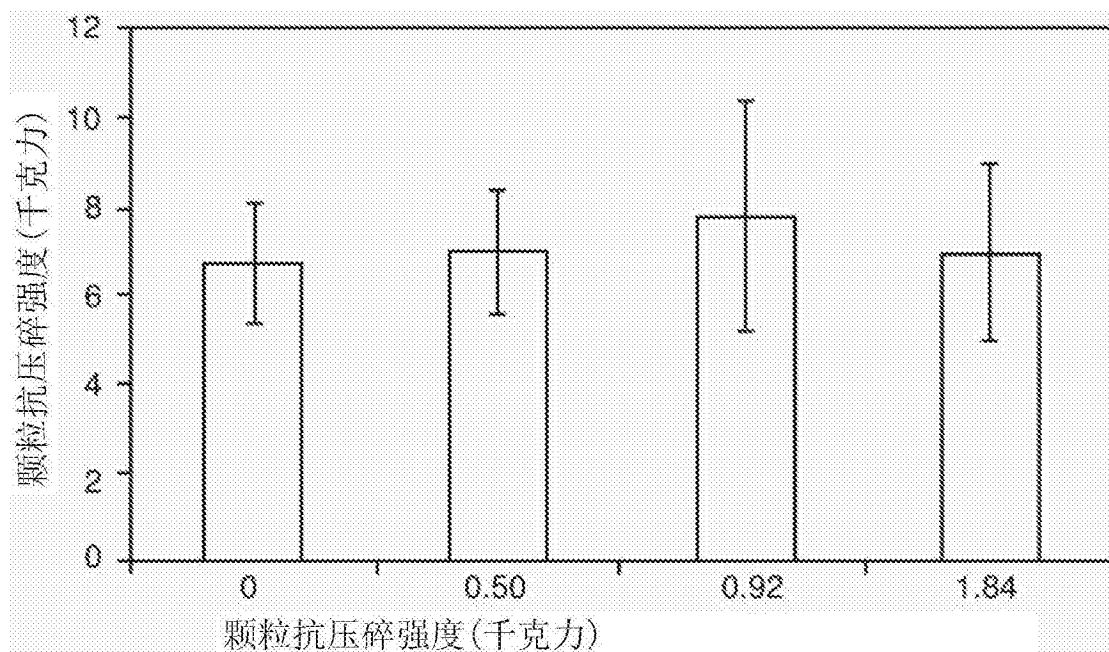


图7

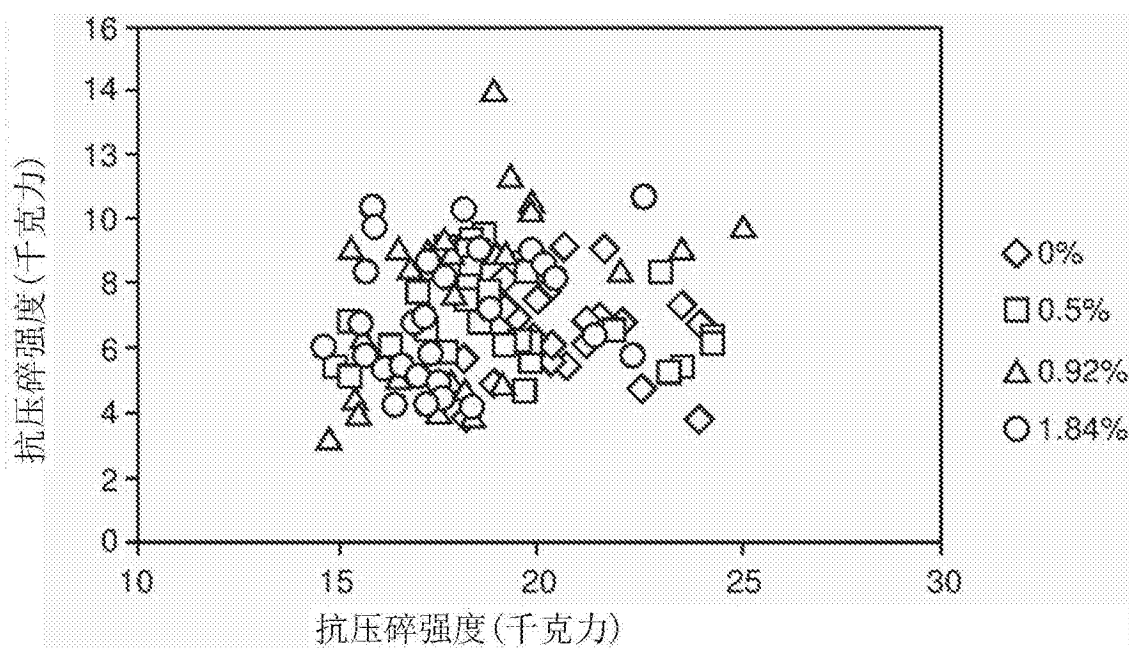


图8

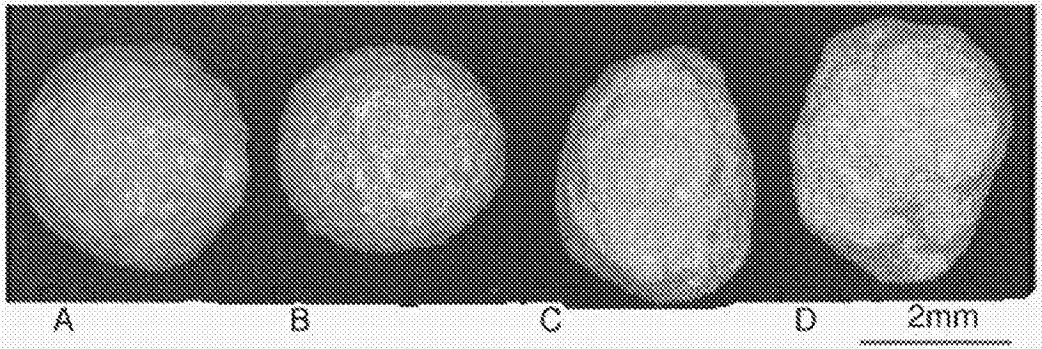


图9

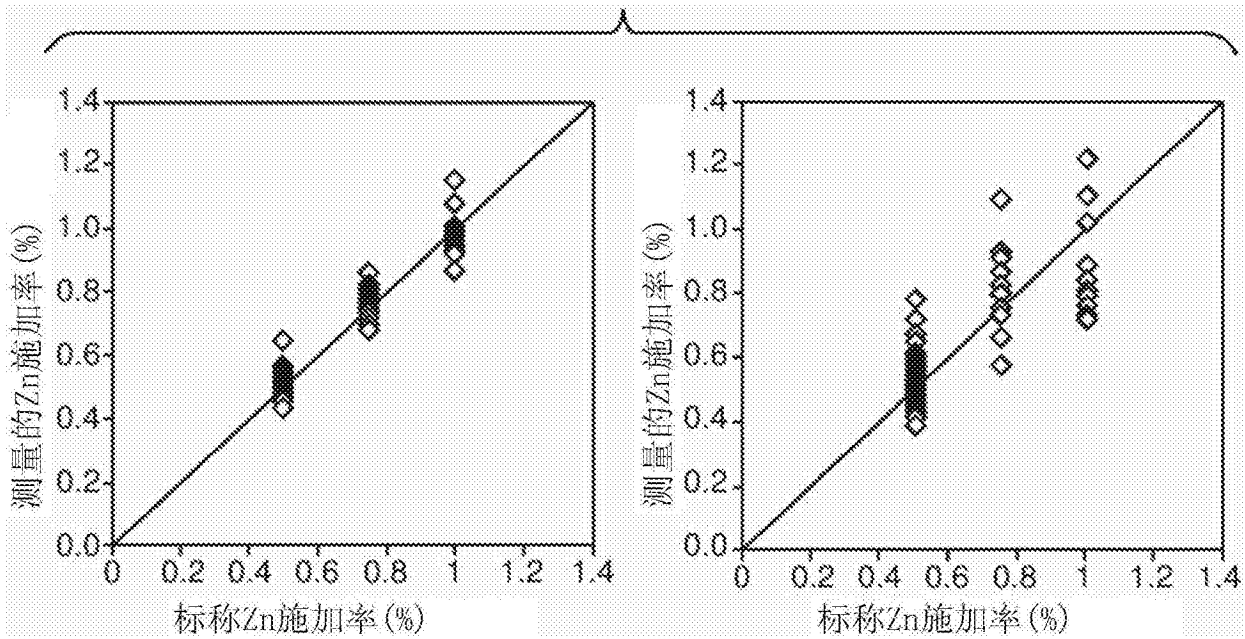


图10

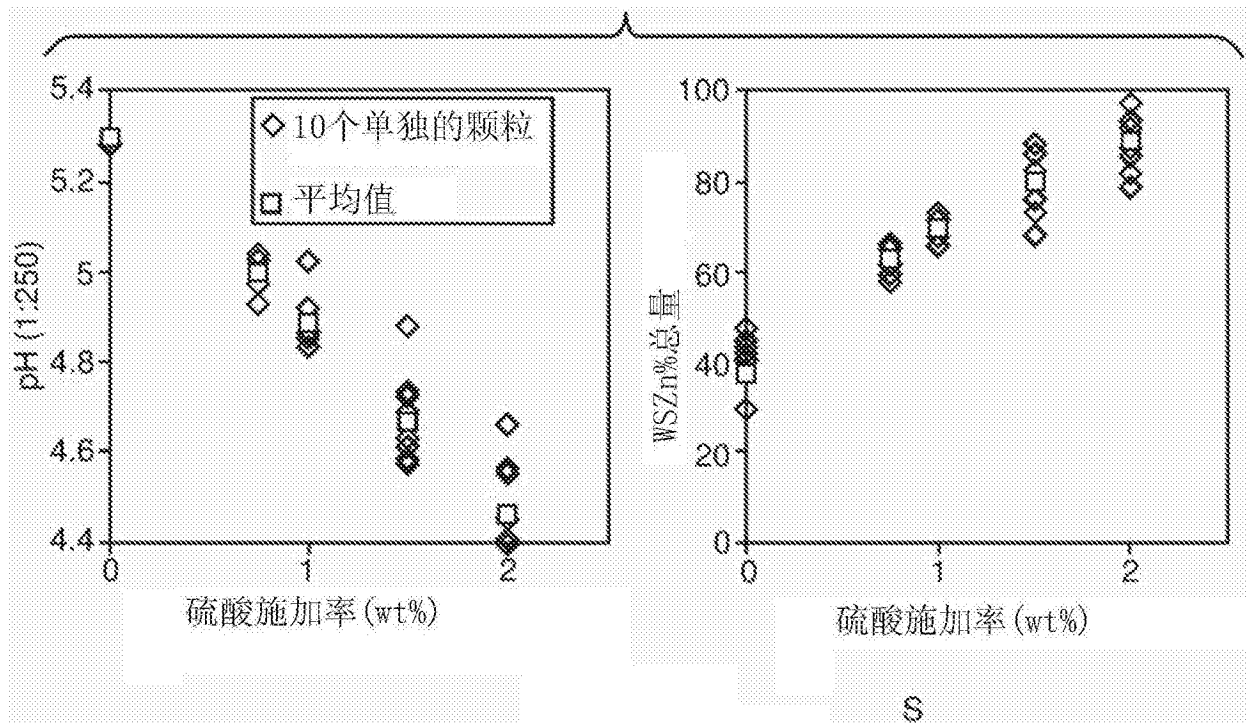


图11

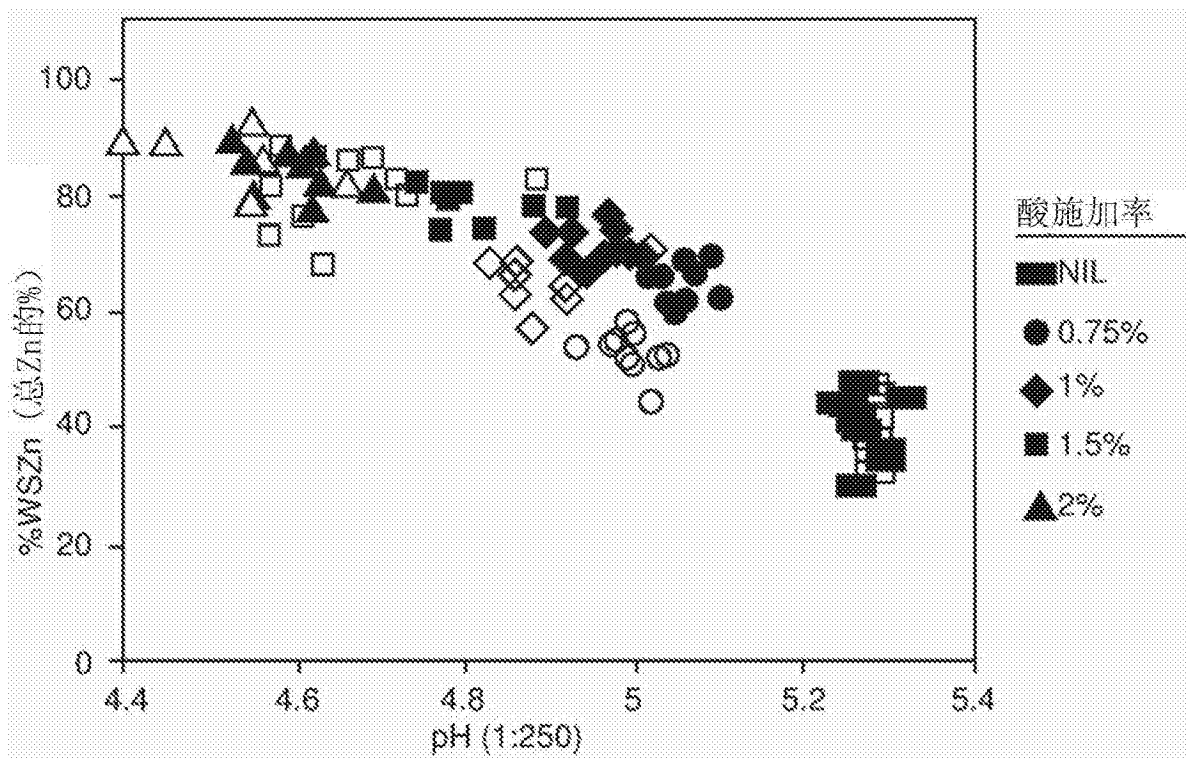


图12

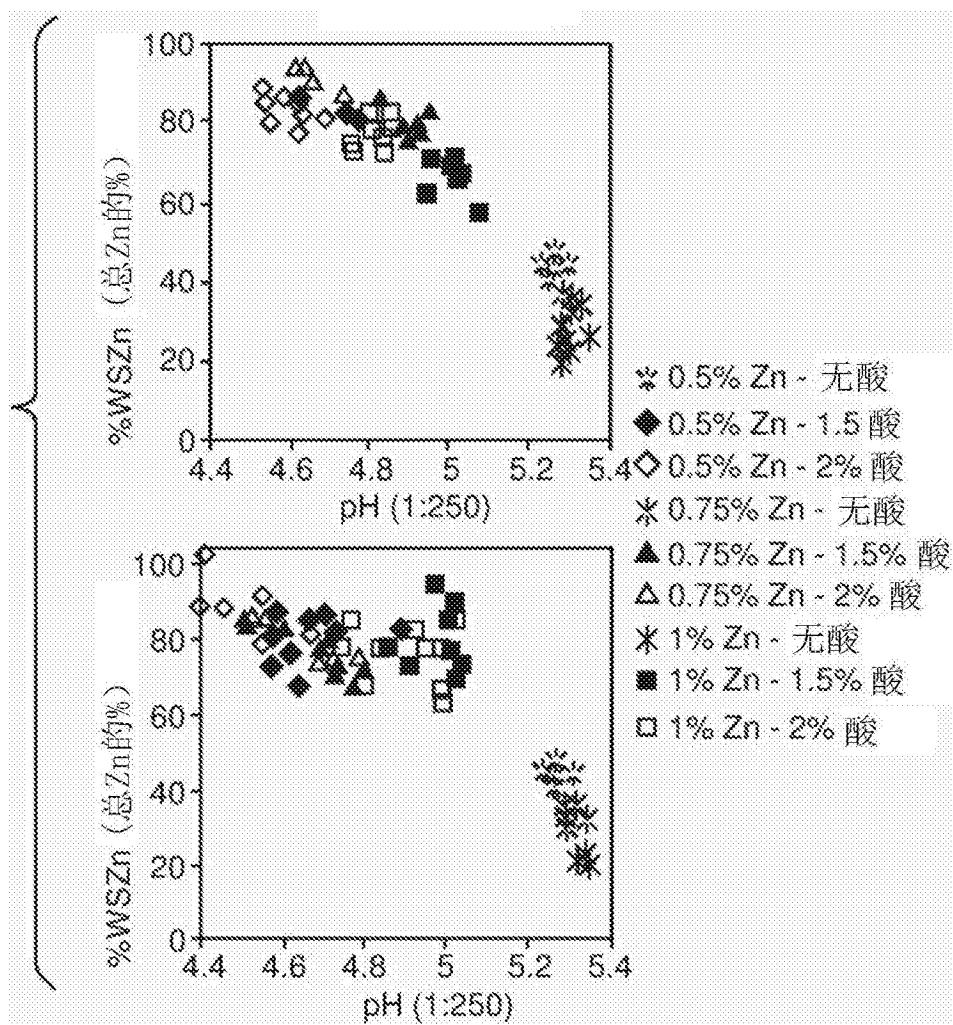


图13

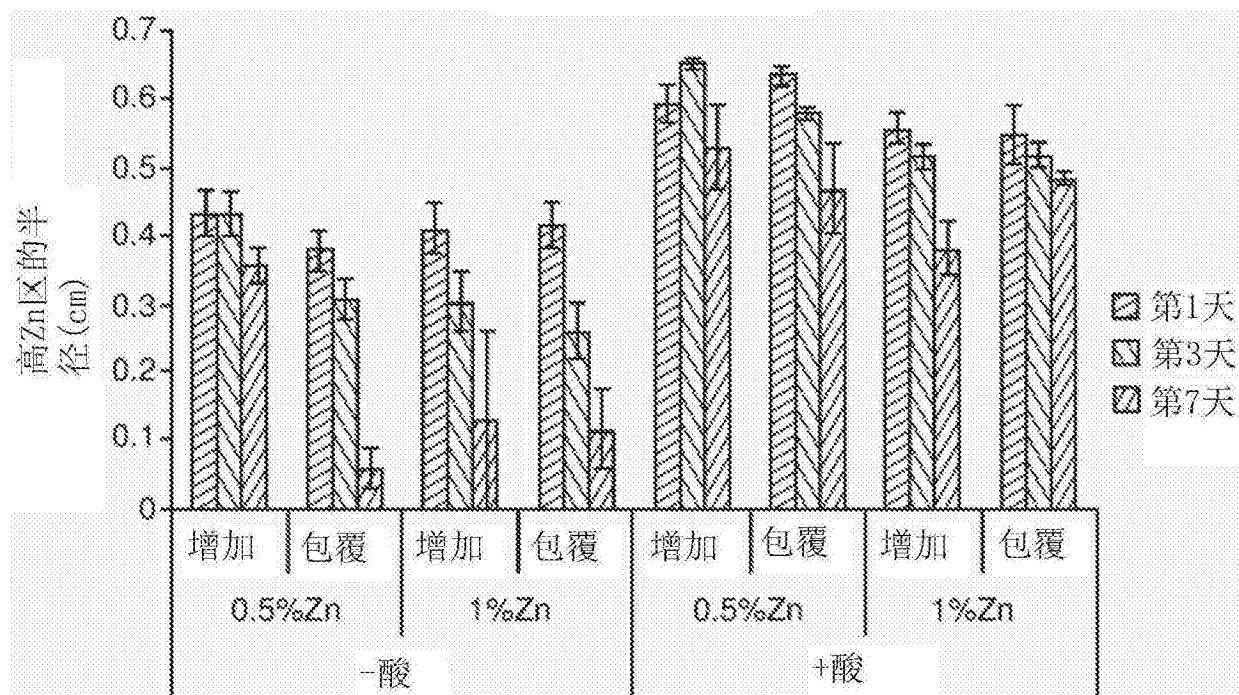


图14

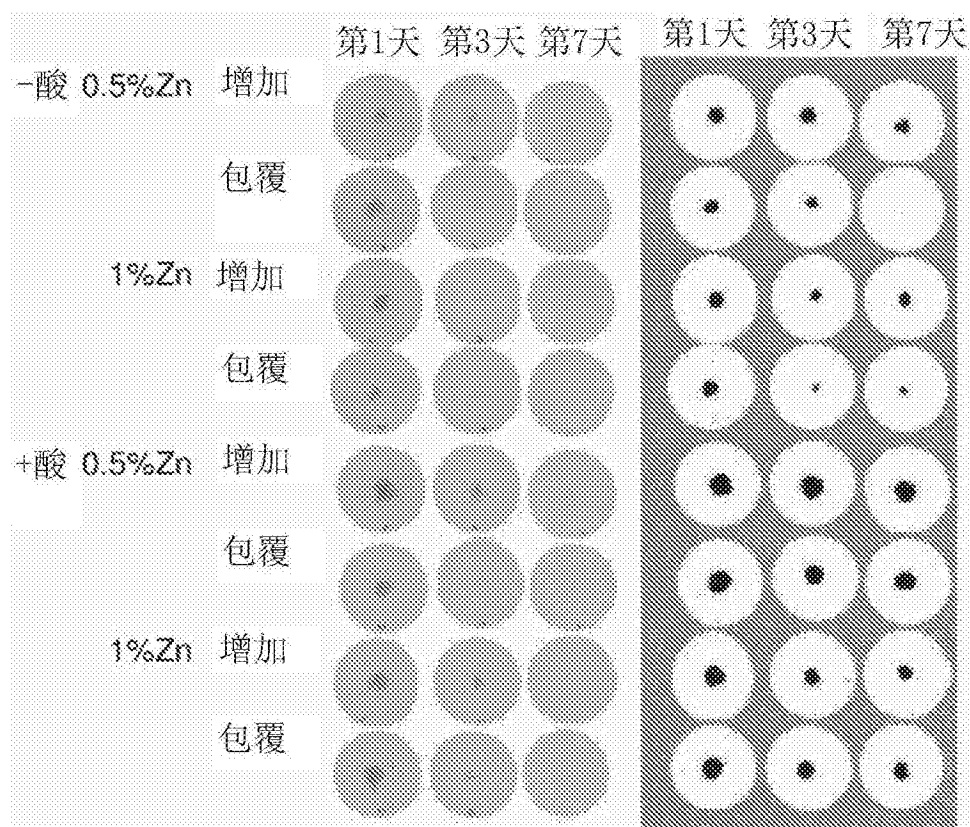


图15

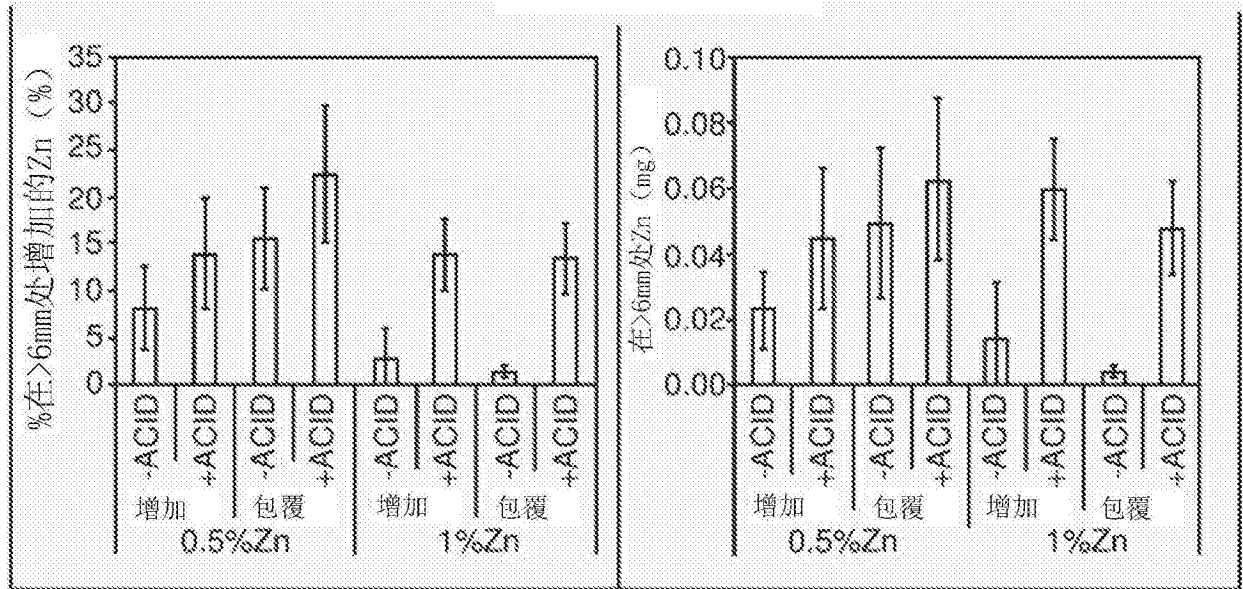


图16

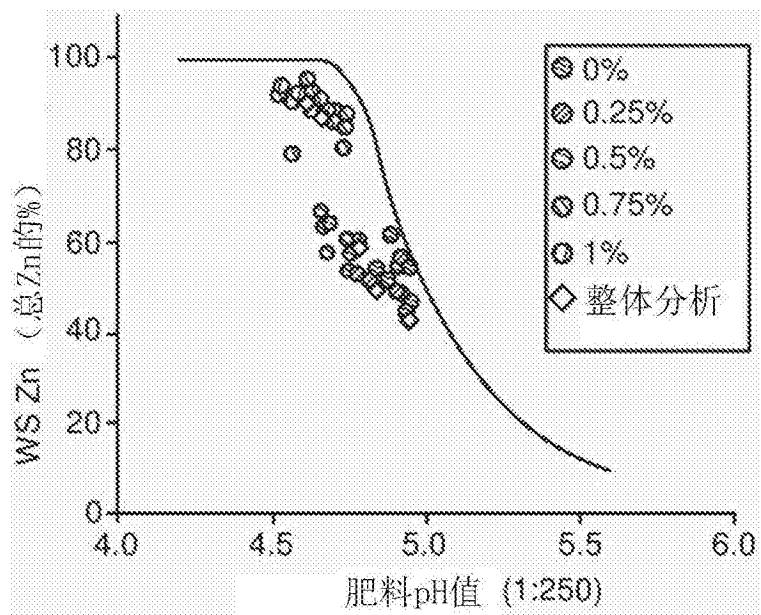


图17

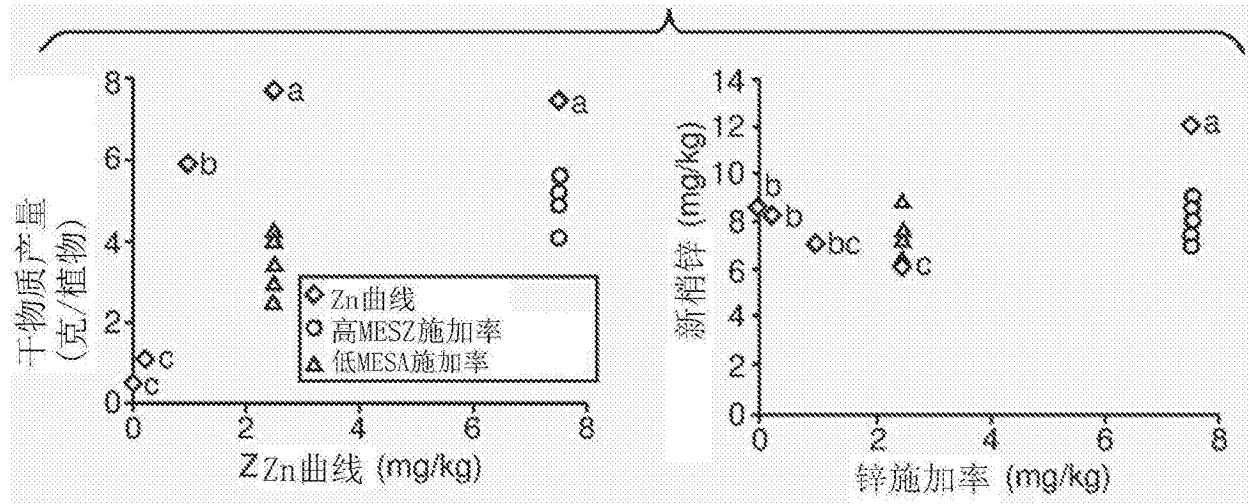


图18

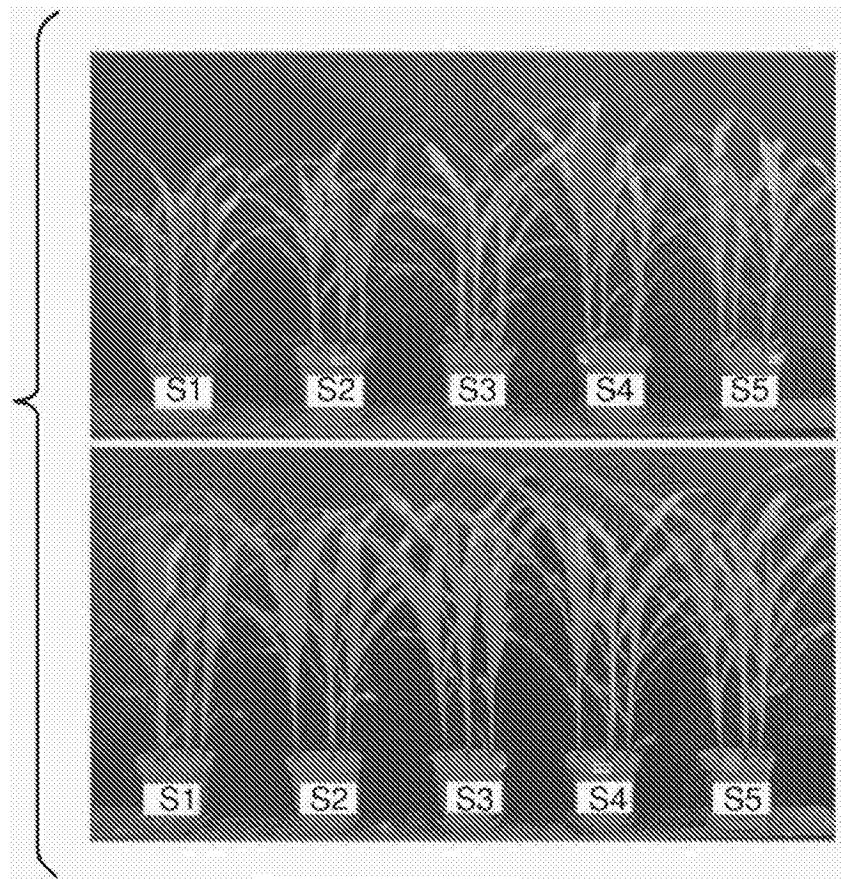


图19

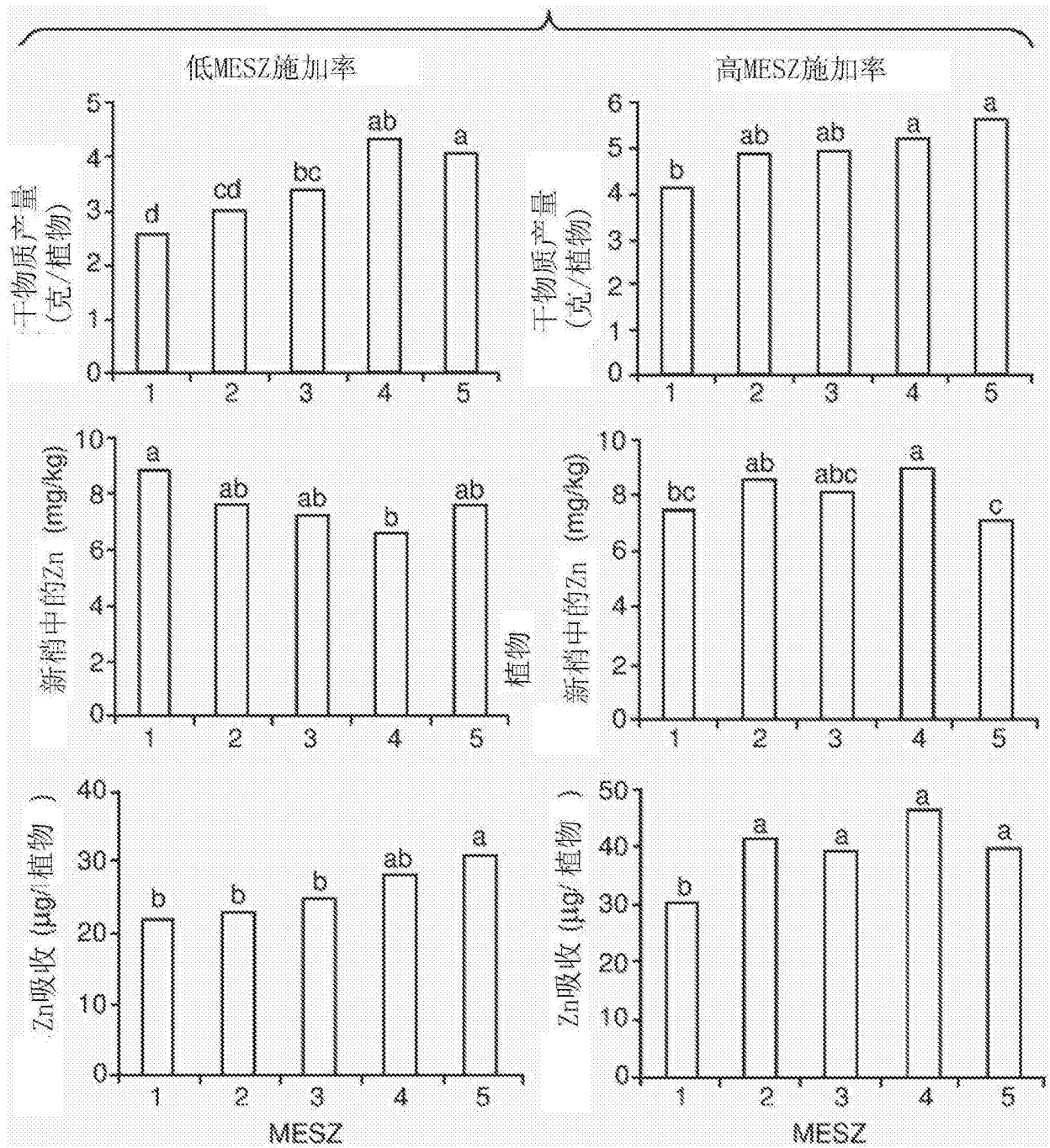


图20

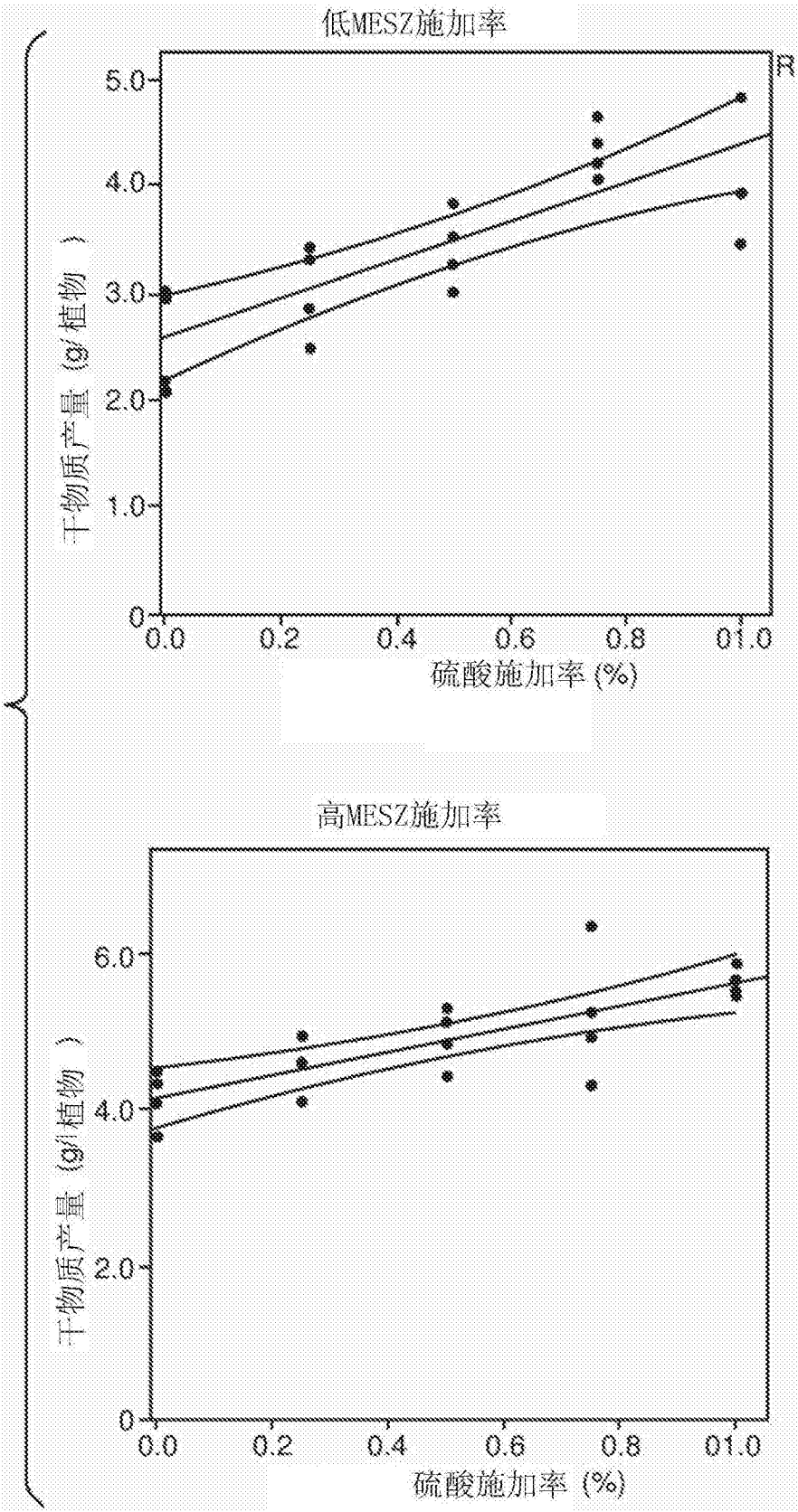


图21