



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106220249 A

(43)申请公布日 2016.12.14

(21)申请号 201610543350.1

(22)申请日 2016.07.12

(71)申请人 贵州芭田生态工程有限公司

地址 550400 贵州省黔南布依族苗族自治州瓮安工业园区大寨坪村

(72)发明人 范素民 任光耀 姚耿彪 吴媛

(74)专利代理机构 深圳青年人专利商标代理有限公司 44350

代理人 傅俏梅

(51) Int. Cl.

C05B 11/06(2006.01)

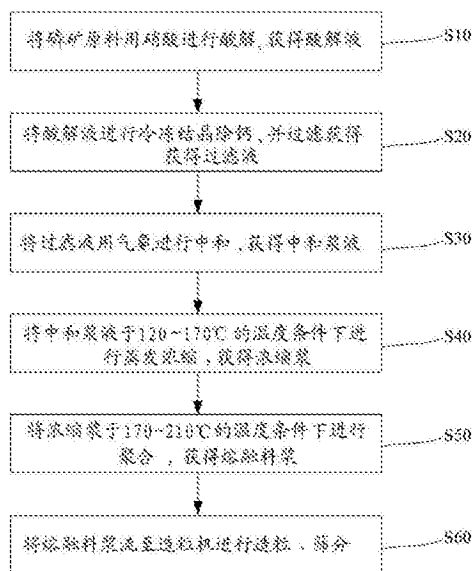
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

## (54)发明名称

聚磷酸盐复合肥的制备方法

## (57)摘要

本发明公开了一种聚磷酸盐复合肥的制备方法,包括:将磷矿原料用硝酸进行酸解;将酸解液进行冷冻结晶后过滤,获得过滤液;将过滤液通入气氨中和获得中和浆液;将中和浆液于120~170℃条件下进行蒸发浓缩,获得浓缩料浆;将浓缩料浆于170~210℃条件下,使磷酸根聚合,获得熔融料浆;将熔融料浆进行造粒、筛分制得聚磷酸盐复合肥产品。蒸发器温度相对低温、聚合槽高温,解决了制备聚磷酸盐硝酸磷肥产品中料浆粘稠、管道堵塞的诸多问题。



1. 一种聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,包括:  
将磷矿原料用硝酸进行酸解,获得酸解液;  
将所述酸解液除钙,获得过滤液;  
将所述过滤液用氨进行中和获得中和浆液;  
将所述中和浆液于120~170℃条件下进行蒸发浓缩,获得浓缩浆;  
将所述浓缩浆于170~210℃条件下,使磷酸根聚合,获得熔融料浆;  
将所述熔融料浆进行造粒、筛分,得聚磷酸盐复合肥产品。
2. 如权利要求1所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,所述磷矿原料包括岩浆岩型磷灰石、沉积岩型磷块岩中的至少一种。
3. 如权利要求1所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,将所述酸解液除钙为:  
将所述酸解液于-10~10℃进行冷冻结晶、并分离四水硝酸钙晶体。
4. 如权利要求1所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,将所述熔融料浆进行造粒、筛分步骤中,造粒方式包括双轴造粒、高塔造粒、油浸造粒、转鼓造粒。
5. 如权利要求1或2所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,将所述中和浆液于120~170℃条件下进行蒸发浓缩,获得浓缩浆的步骤中,所述浓缩浆的浓度为97%以上。
6. 如权利要求1或2所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,将所述浓缩浆于170~210℃条件下进行聚合步骤中,聚合反应的时间为1.0~3.0小时,且聚合反应于常压条件下进行。
7. 如权利要求2所述的聚磷酸盐复合肥的制备方法,其特征在于,将所述酸解液于-10~10℃进行冷冻结晶、并分离四水硝酸钙晶体步骤之后,将分离获得的四水硝酸钙熔融后,经过滤、中和、蒸发、浓缩、造粒、筛分,制成全水溶的硝酸铵钙肥料产品。

## 聚磷酸盐复合肥的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸盐复合肥料制备技术领域,尤其涉及一种直接以磷矿为原料进行聚磷酸盐复合肥的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚磷酸盐肥料中的聚磷酸盐,是指聚正磷酸盐和聚偏磷酸盐的总称,可水解为正磷酸盐被植物吸收利用,常被作为磷肥使用。而相比通常正磷酸盐磷肥,聚磷酸盐在肥效上具有多方面的优点:一方面聚磷酸盐在土壤中不是被植物直接吸收,而是逐步水解成正磷酸盐被植物利用,具有良好的缓释性;另一方面,聚磷酸盐能与金属离子 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 等螯合,生成可溶性螯合物,从而促进作物对金属元素的吸收。

[0003] 目前,聚磷酸盐的肥料生产制备,比较有代表性的是200780044974.8号专利所采用的技术方案,将磷灰石原料用硝酸消化,再结晶滤除硝酸钙,最后用氨中和、蒸发,并在蒸发的过程中降低蒸发步骤的压力、提高蒸发步骤的温度并控制结晶步骤的温度,使蒸发过程中磷酸盐能够进行聚合,从而得到聚磷酸盐。

[0004] 但是上述方法,在实际的实施过程中,对磷矿原料的类型和品质要求较高,采用的磷灰石为原料。磷矿主要有两大类:岩浆岩型磷灰石、沉积岩型磷块岩。而我国云、贵、川等地域磷矿属于沉积岩型磷块岩,磷矿中含有丰富的镁、铁、铝等元素及有机质,在中和步骤中生成大量的胶体、沉淀等粘稠物。比如中和过程中,当pH值上升到2.0时会有“R”化合物 $\text{Fe}_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成;当pH为2.3时,会生成“Q”化合物 $(\text{AlFe})\text{NH}_4\text{HFPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ;当pH为4.0时,会有“S”化合物 $\text{FeNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_3 + \text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_3$ 生成;pH大于6.0时 $\text{AlNH}_4\text{HF}_2\text{PO}_3$ 会转化为 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,整个过程为“R”至“Q”至“S”至 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + \text{SiO}_2$ ,均会造成粘度急剧上升,导致料浆粘稠堵塞管道、生产无法顺畅进行。另一方面,基于浆料的上述粘稠情形,在浓缩蒸发的过程只能在180度以下的温度条件中进行,生产出的硝酸磷肥产品多聚磷酸盐均在5%以下,获得的肥料产物中聚磷酸盐产率比较低。现有国内的多数含聚磷酸盐复合肥产品多为将聚磷酸盐作为添加剂形式单独添加,而无法通过有效的直接制备方式获得。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种直接以磷矿为原料进行聚磷酸盐复合肥的制备方法,旨在常压条件下使磷酸根聚合,提升肥料中的聚磷酸盐,使肥料产品中聚合率提升,且进一步优化现有磷酸盐肥料制备中浆料粘稠堵塞管道、生产无法顺畅进行的不足。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的聚磷酸盐复合肥的制备方法,包括:

[0007] 将磷矿原料用硝酸进行酸解,获得酸解液;

[0008] 将所述酸解液除钙,获得过滤液;

[0009] 将所述过滤液用气氨进行中和获得中和浆液;

[0010] 将所述中和浆液于120~170℃条件下进行蒸发浓缩,获得浓缩浆;

[0011] 将所述浓缩浆于170~210℃条件下,使磷酸根聚合,获得熔融料浆;

[0012] 将所述熔融料浆进行造粒、筛分,得聚磷酸盐复合肥产品。

[0013] 采用本发明的上述方法,将蒸发和聚合的步骤分割开来,并分别控制蒸发器中蒸发的温度小于180℃、聚合槽中于170~210℃条件下聚合,聚合效果更好,硝酸磷肥产品聚合率可稳定在10%~30%,最高聚合率可达到40%。并且,采用蒸发器温度相对低温、聚合槽高温的方式进行,蒸发反应器温度小于175℃不会造成硝酸磷肥中和料浆粘稠、管道堵塞的诸多问题。并且适用于磷灰石、磷块岩等各种类型的磷矿原料,原料经浮选后直接就可用于复合肥生产,制备成含聚磷酸盐的硝酸磷肥产品。

## 附图说明

[0014] 图1为本发明聚磷酸盐复合肥制备方法的流程图。

## 具体实施方式

[0015] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例,参照附图做进一步说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0016] 本发明提供一种直接以磷矿为原料进行聚磷酸盐复合肥的制备方法,本案的制备方法包括如下步骤:

[0017] S10,将磷矿原料用硝酸进行酸解,获得酸解液;

[0018] S20,将酸解液进行冷冻结晶,并将结晶过程中产生的四水硝酸钙晶体过滤分离,获得过滤液;

[0019] S30,将过滤液用气氨进行中和,获得中和浆液;

[0020] S40,将中和浆液于120~170℃的温度条件下进行蒸发浓缩,获得浓缩浆;

[0021] S50,将浓缩浆于170~210℃的温度条件下使磷酸根聚合,获得熔融料浆;

[0022] S60,将熔融料浆流至造粒机进行造粒、筛分,即可得到最终的聚磷酸盐肥料产品。

[0023] 本发明的上述方法步骤,整体思路采用硝酸酸解磷矿原料,然后分别进行结晶、过滤、中和、浓缩、聚合步骤,一次直接制备得到聚磷酸盐复合肥产品。其中,具体步骤过程中:

[0024] 步骤S10采用硝酸对磷矿原料进行酸解消化、分解磷矿,使磷矿中的不溶性磷活化,用于后续的产物制备;在该步骤中,主要的反应原理方程式为:

[0025]  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}\uparrow$ ;

[0026] 同时,由于我国云、贵、川等地区主产的沉积岩型磷块岩磷矿原料中除了主成分 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 之外,还含有 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、有机物及碳酸盐等,因此在该硝酸酸解过程中还伴随着比较多的副反应,具体反应式有:

[0027]  $\text{MgO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$

[0028]  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

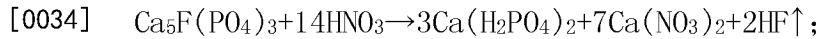
[0029]  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

[0030]  $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_x\uparrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

[0031]  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

[0032]  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2\uparrow$ ;

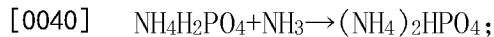
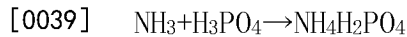
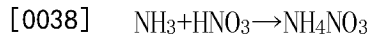
[0033] 因此,在生成的酸解浆液产物中主要含有 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、酸不溶物和 $\text{H}_2\text{O}$ 等;如果酸解中加入的硝酸量稍微不足,则发生下述反应:



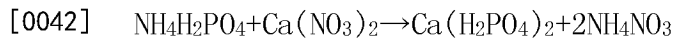
[0035] 在该步骤S10中为了保证磷矿能被充分的提取,通常采用硝酸的用量可以稍稍足量一些,硝酸采用质量分数50~65%的硝酸即可。

[0036] 步骤S10酸解之后,将酸解过程中的部分酸不溶物去除,得到液相和不溶固相的混合浆液;在本案中进一步将该酸解的混合浆液于步骤S20中转移到冷冻器之中,进行冷冻结晶处理,冷冻结晶的目的是将浆液中的钙离子转化成 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的晶体形式析出。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的熔点是40~45℃之间,在温度低于这一温度范围时,硝酸钙会转化成晶体的形式析出而悬浮在浆液中。为保证结晶效率,冷冻结晶的温度控制在-10~10℃条件下进行。结晶后通过双转鼓过滤机,将双转鼓过滤机过滤的粗硝酸钙(结晶析出的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体和部分酸不溶物)送至硝酸铵钙车间经过滤、中和、蒸发、浓缩、造粒、筛分,制得全水溶的硝酸铵钙肥料产品。在双转鼓过滤机中过滤后的液相为含有可溶性磷酸根的过滤液,用于下述步骤中进行本案的聚磷酸盐复合肥的制备。

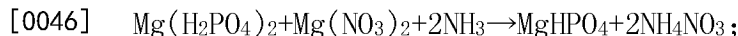
[0037] 进一步步骤S30将步骤S20获得的过滤液用气氨进行中和,用气氨将硝酸钙滤除后的过滤液中和,使过滤液由强酸性的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 变为弱酸性的铵盐料浆,其中和的反应方程式为:



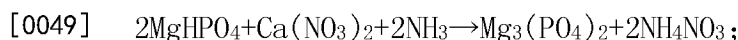
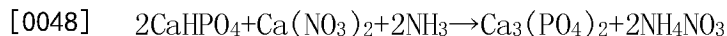
[0041] 在上述反应为中和过程的主反应,在主反应的基础上,同时还会伴随着生成的磷酸一铵与过滤液中的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 发生一系列副反应,反应式如下:



[0044] 此时,如果继续通入气氨进行继续中和,磷酸一钙与磷酸一镁又能转化生成磷酸二钙和磷酸二镁,反应式为:



[0047] 进一步继续中和则磷酸二钙和磷酸二镁又转化成三钙和三镁,反应式为:

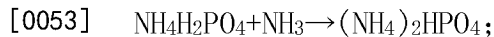


[0050] 以上为气氨中和过程中会发生的主要反应过程,但是在磷矿原料中含有丰富的镁、铁、铝等元素时,步骤S20得到的过滤液中含有 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 等杂质,在中和时会形成复杂的化合物它们均为凝胶状的细小结晶体,整个过程中化合物详细转变为“R”至“Q”至“S”至 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + \text{SiO}_2$ (参见背景技术部分的描述),因而造成料浆粘度增大;尤其是在pH=2.7左右时,粘度达到最高点,随后在pH=4左右时又出现另一个粘度高峰区,会使中和操作无法顺畅进行;因此该步骤S30的气氨中和过程操作时应避开高粘度区。

[0051] 在中和过程中,除料浆pH对粘度有较大影响外,磷矿中MgO含量也对中和粘度起着关键性影响,尤其是当MgO含量超过1.5%时,则会使在中和时频频出现严重堵塞现象。

[0052] 在中和过程中,当料浆中和到pH为4.3以上时,中和已达到理想的结果,但由于此时磷酸一铵的结晶温度较高,超过中和反应的料浆温度,因此容易出现磷酸一铵的针状结

晶,大大增加料浆的粘度。当料浆中存在部分磷酸二铵时,可以降低磷酸一铵的结晶温度,为此需继续中和使料浆pH值从4.3提高至4.8~5.0以便使部分磷酸一铵转变成磷酸二铵,反应式为:



[0054] 当二铵的含量达到磷酸铵总量的20%时,磷酸一铵的结晶温度最低。

[0055] 中和反应是一个强烈的放热反应,其反应可使料浆温度升高,其反应热约为 $1.3 \times 10^4 \text{ kcal/100kg}$ 母液,由于磷酸一铵的结晶温度较高,因此要保证在中和过程中不发生磷酸一铵结晶而造成料浆粘稠的现象,中和温度一定要高于磷酸一铵的结晶温度,一般要求保证中和温度为 $125 \sim 135^\circ\text{C}$ 。同时增加料浆的 $\text{N/P}_2\text{O}_5$ 和控制中和产生部分磷酸二铵,降低料浆浓度,提高水含量等都可以避免中和料浆的粘稠。

[0056] 在气氨中和之后,步骤S30使母液由强酸性的 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HNO}_3$ 变为弱酸性的铵盐料浆后,为了使浆料中的产物成分能适合于最终生产聚磷酸盐复合肥料中对于N/P比的要求(通常肥料要求产品的N/P比例 $\geq 0.95$ ),在气氨中和完成之后步骤S30还需要向中和之后获得的中和浆料中加入硝铵,来调整料浆的 $\text{N/P}_2\text{O}_5$ 。

[0057] 步骤S40进一步将获得的中和浆液转移至蒸发器中进行加热蒸发浓缩,除去大量水分,以满足造粒的要求。蒸发浓缩的过程需要随时进行监控,蒸发的过程进行至浆液浓度达到97%以上(即含水质量分数控制在3%以内)后,获取浓缩浆。

[0058] 在蒸发浓缩之后,步骤S50将上一步获得的浓缩浆转移至聚合槽中进行磷酸根的聚合,具体操作为继续升温至 $170 \sim 210^\circ\text{C}$ ,则正磷酸离子( $\text{PO}_4$ )发生聚合生成焦磷酸盐( $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ )、三聚磷酸盐( $\text{P}_3\text{O}_{10}$ )等或 $\text{Me}(\text{PO}_3)_n$ (其中,Me为 $\text{NH}_4$ 、钾等单价离子)。聚合反应的时间优选控制在 $1.0 \sim 3.0$ 小时范围内。

[0059] 在聚合步骤之后,最终步骤S60将聚合步骤获得的熔融料浆流至造粒机进行造粒、筛分等处理,从而获得 $1 \sim 4\text{mm}$ 的硝酸磷肥颗粒产品。同时,在该步骤中基于不同复合肥类型,在造粒之前还可以添加不同的复合养料成分。比如,如果生产的最终产品为含钾、微量元素的复合肥产品,那么在造粒的过程中,可以向熔融料浆中补充添加钾肥和微量元素;那么造粒、筛分之后获得的即为含钾、微量元素的复合肥颗粒。

[0060] 采用本发明的上述方法,虽然在蒸发浓缩和聚合的步骤中均会有聚合反应发生,但是将蒸发和聚合的步骤分割开来,并分别控制蒸发器中蒸发的温度小于 $175^\circ\text{C}$ 、聚合槽中于 $170 \sim 210^\circ\text{C}$ 条件下聚合,聚合效果更好,硝酸磷肥产品聚合率可稳定在 $10\% \sim 30\%$ ,最高聚合率可达到 $40\%$ 。而且,采用蒸发器温度相对低温、聚合槽高温的方式进行,蒸发反应器温度小于 $175^\circ\text{C}$ 不会造成硝酸磷肥中和料浆粘稠,不会造成蒸发去管道堵塞的诸多问题。并且适用于磷灰石、磷块岩等各种品质和类型的磷矿原料,原料经浮选后直接就可用于复合肥生产,制备成含聚磷酸盐的硝酸磷肥产品。

[0061] 为使本发明上述方法过程的细节更利于本领域技术人员的理解和实施,以及突出本案方法直接制备得到的磷酸盐高聚合产率的进步性效果,以下通过具体的实施例来对本案的上述方法进行举例说明。

[0062] 实施例1

[0063] 在本实施例1中,采用购买的国内的中盟磷业的生产型磷矿粉作为原料,采用本案的方法进行聚磷酸盐复合肥的生产和制备,制备的参照如下步骤进行:

[0064] S10,大致根据磷矿粉中的有效成分( $P_2O_5$ 约32%、CaO约48%、MgO约1.5%、酸不溶物9%、 $Fe_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 总计约3%、水分及其他占6.5%),大致先计算所需硝酸的用量为硝酸/磷矿粉为化学计量1.1:1,其中硝酸采用市售的58% $HNO_3$ 。

[0065] 然后于酸解槽中,将磷矿粉原料用上述58%浓度的硝酸对磷矿粉进行酸化,硝酸的添加量比估算量稍过量一些,并在酸化的过程中搅拌,酸化的时间可以稍长,使其反应完全;

[0066] 酸解完成之后,将酸不溶物经沉淀分离出来,然后将分离了酸不溶物后的酸解液用于下述步骤S20。

[0067] S20,将步骤S10的酸解液转移至冷冻结晶器中进行冷冻,并且设定冷冻结晶器的温度为 $-5^{\circ}C$ ;在结晶之初,可以向酸解液中撒少量 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 的晶粉作为晶体生成的母核;然后静置一段时间待硝酸钙从酸解液中析出完全后,过滤进行固液分离,搜集滤液用于后续步骤。

[0068] S30,将步骤S20搜集的滤液,转移至中和反应槽中并向其中通入气氨,使母液由强酸性的 $H_3PO_4$ 和 $HNO_3$ 变为弱酸性的铵盐料浆,并加入硝铵调整料浆的N/ $P_2O_5$ ,并在气氨通入的过程中,搅拌反应槽中的浆液,并实时监控pH值,避免在“R”、“Q”、“S”等粘性化合物生成的高粘度pH值时(2.7、4.0)长时间保持;当中和至浆液的pH达到5.3~6.0后,可以停止通入气氨,充分搅拌之后获得的中和浆液继续用于后续步骤。

[0069] S40,将步骤S30获得的中和浆液转移至蒸发器中进行蒸发浓缩,蒸发过程中控制蒸发器的温度为 $140^{\circ}C$ ,直至浓缩至97%以上时,停止蒸发,并将获得的浓缩浆用于后续步骤。

[0070] S50,将步骤S40浓缩后的料浆引至聚合反应槽,在200度的温度条件下进行磷酸根聚合反应,该步骤中聚合反应的时间可以稍微控制长一些,保持熔融2.5个小时;

[0071] S60,将步骤S50聚合反应槽聚合后获得的熔融料浆,流至造粒机进行造粒,并在造粒后进行筛分,获取最终的1~4mm标准规格硝酸磷肥颗粒产品。

[0072] 为了验证最终的颗粒肥料中含有聚磷酸盐的聚合率是否有比较理想,将标准重量(10g)的硝酸磷肥颗粒产品送实验室检测分析,水溶性磷10.74%,正磷酸盐7.8%,聚合率26.28%,水分1.22%。

[0073] 从本案的上述实例制备的肥料成分分析结果,相对现有的直接制备法实施时只能在 $180^{\circ}$ 以下的温度条件中进行制备,获得的磷酸盐的聚合率明显高出许多。而且在制备过程中,料浆在各反应器中粘稠度、流动性较为适中,尤其是在蒸发器壁面上没有粘滞凝块的情形出现,相比将蒸发和聚合一并完成的现有方法,生产的过程更加顺畅。

[0074] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

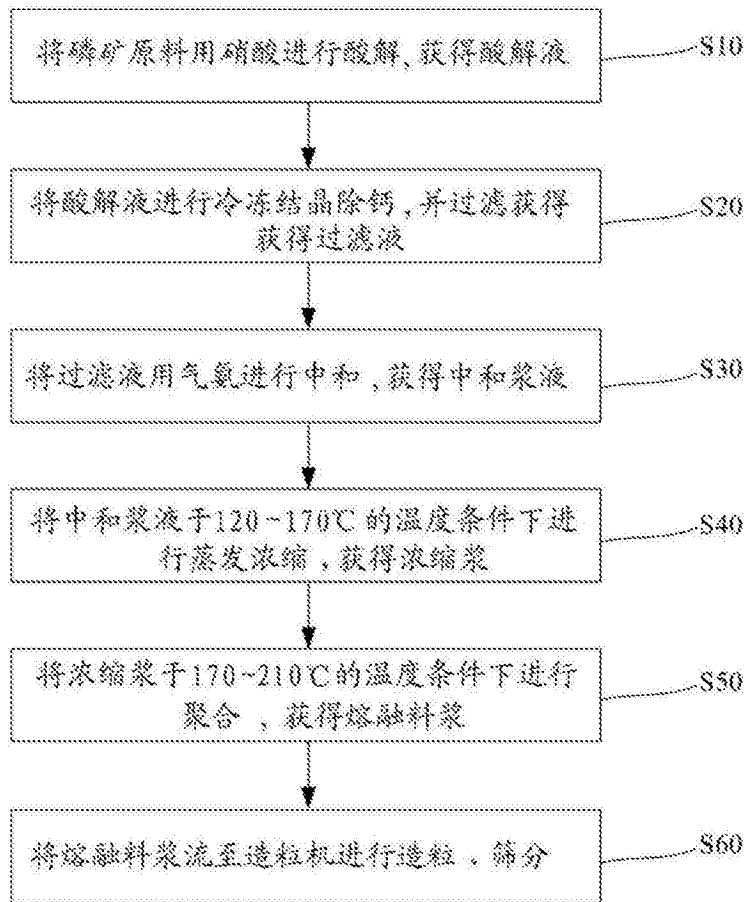


图1