



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109438136 A

(43)申请公布日 2019.03.08

(21)申请号 201811653313.1

(22)申请日 2018.12.29

(71)申请人 成都云图控股股份有限公司

地址 610500 四川省成都市新都区新都工  
业开发区南二路

(72)发明人 阎应广 柏万文 赖德燕 陈小飞

(74)专利代理机构 成都华风专利事务所(普通  
合伙) 51223

代理人 杜朗宇

(51)Int.Cl.

C05G 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥及其  
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥及其制备方法,复合肥包括如下重量份原料:硝酸80~110份、青石60~100份、褐煤3~6份、硝酸铵和微量元素添加剂,配方简单,元素种类丰富多样,养分齐全,元素利用率高。本发明制备方法工艺操作简单、易行,得到硝酸铵钙产品含有硝基腐殖酸,能够提高植物对中微量元素的利用率,改良土壤,增加了硝酸铵钙产品的多样性和功能性,提高了硝酸铵钙的品质。

1. 一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥,其特征在于,原料包括如下重量份物质:硝酸80~110份、青石60~100份、褐煤3~6份和硝酸铵。

2. 根据权利要求1所述的复合肥,其特征在于,所述硝酸为质量分数50%的硝酸水溶液,所述青石中碳酸钙含量大于92%,所述褐煤中腐殖酸含量大于60%,所述硝酸铵的用量为青石与硝酸反应过后生成的硝酸钙的物质的量的0.2~0.25倍。

3. 根据权利要求2所述的复合肥,其特征在于,所述硝酸与青石的质量比为1:(1~1.3),进一步为1:1.2;所述褐煤的用量为青石质量的0.5%~10%,进一步为3%~5%。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的复合肥,其特征在于,所述原料还包括微量元素添加剂。

5. 根据权利要求4所述的复合肥,其特征在于,所述微量元素添加剂选自镁离子添加剂、锌离子添加剂、铜离子添加剂、铁离子添加剂中的一种或几种。

6. 根据权利要求5所述的复合肥,其特征在于,微量元素添加剂加入后,化肥中的微量元素含量在如下范围:镁离子的质量分数为0.02%~0.3%,锌离子的质量分数为0.01%~0.22%,铜离子的质量分数为0.01~0.08%,铁离子的质量分数为0.02%~0.08%。

7. 根据权利要求6所述的硝酸铵钙化肥,其特征在于,所述镁离子的质量分数为0.1%~0.2%,所述锌离子的质量分数为0.05%~0.1%,所述铜离子的质量分数为0.03%~0.05%,所述铁离子的质量分数为0.03%~0.05%。

8. 一种制备权利要求1~7任意一项所述含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥的方法,其特征在于,包括下列步骤:

(1) 按照配方量,将硝酸与青石充分混合反应所得反应混合物再与褐煤混合反应,得反应液;

(2) 用生石灰将反应液的pH调节至5~6,然后压滤得压滤液,压滤液再用硝酸铵溶液按比例进行配铵,然后经浓缩、造粒即得。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,褐煤参与反应时:反应温度为70~95℃,反应时间为15min~120min。

10. 根据权利要求8或9所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,在压滤液进行配铵、浓缩后,造粒前,还包括添加微量元素添加剂步骤。

## 一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硝酸铵钙复合肥领域,特别是涉及含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥。

### 背景技术

[0002] 中国是一个人口众多的国家,粮食生产在农业生产的发展中占有重要的位置。通常增加粮食产量的途径是扩大耕地面积或提高单位面积产量。根据中国国情,继续扩大耕地面积的潜力已不大,虽然中国尚有许多未开垦的土地,但大多存在投资多、难度大的问题。这就决定了中国粮食增产必须走提高单位面积产量的途径。

[0003] 施肥不仅能提高土壤肥力,而且也是提高作物单位面积产量的重要措施。化肥是农业生产最基础而且是最重要的物质投入。据联合国粮农组织(FAO)统计,化肥在对农作物增产的总份额中约占40%~60%。中国能以占世界7%的耕地养活了占世界22%的人口,可以说化肥起到举足轻重的作用。

[0004] 硝酸铵钙在农业部肥料登记中心又称为农业用硝酸铵钙,分子式为 $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。总氮含量在15.5%,其中约14%为硝态氮,其余为铵态氮。现有的硝酸铵钙为圆盘造粒工艺生产,100%溶于水,是一种含有18%速效水溶钙的新型高效复合肥料,其肥效快,有快速补氮的特点,其中增加了钙,养分比硝酸铵更加全面,植物可直接吸收,但生产过程中过量的硝酸通常过量较多,需要对硝酸进行额外的后处理,增加了生产成本。同时,硝酸铵钙仍然具有化肥共通的局限性,缺乏作物所需的有机物质,以及长时间使用会使得土壤偏碱性等问题。因此,在使用过程中往往还需添加有机肥或者pH调节剂使用才能保证作物生长,这无疑给使用者带来了很大麻烦,步骤繁琐、不方便使用。

### 发明内容

[0005] 本发明主要解决的技术问题是提供一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥及其制备方法,能够充分利用生产过程中过量的硝酸原料,高效制得含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥,简化工艺,节约成本。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案是:

[0007] 提供一种含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥,原料包括如下重量份物质:硝酸80~110份、青石60~100份、褐煤3~6份和硝酸铵。

[0008] 进一步地,所述硝酸为质量分数50%的硝酸水溶液,所述青石中碳酸钙含量大于92%,所述褐煤中腐殖酸含量大于60%,所述硝酸铵的用量为青石与硝酸反应过后生成的硝酸钙的物质的量的0.2~0.25倍。

[0009] 进一步地,所述硝酸与青石的质量比为1:(1~1.3),所述褐煤的用量为青石质量的0.5%~10%。

[0010] 进一步所述硝酸与青石的质量比为1:1.2,所述褐煤的用量为青石质量的3%~5%。

[0011] 进一步地,所述原料还包括微量元素添加剂。

[0012] 微量元素添加剂是一种添加剂,构成微量元素添加剂的原料,是含有微量元素的化合物。

[0013] 所述微量元素包括但不限于镁、锌、铁、硼、砷、锰、铜、钴、钼等。

[0014] 进一步地,所述微量元素添加剂选自镁离子添加剂、锌离子添加剂、铜离子添加剂、铁离子添加剂中的一种或几种。

[0015] 所述镁离子添加剂为含有镁元素的盐,包括但不限于氯化镁、硫酸镁、碳酸镁、甲酸镁、硬脂酸镁、三硅酸镁。

[0016] 所述锌离子添加剂为含有锌元素的盐,包括但不限于硫酸锌、七水硫酸锌、一水硫酸锌、硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、醋酸锌。

[0017] 所述铜离子添加剂为含有铜元素的盐,包括但不限于硫酸铜、五水硫酸铜。

[0018] 所述铁离子添加剂为含有铁元素的盐,包括但不限于硫酸铁、硫酸亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、络合铁。

[0019] 进一步地,微量元素添加剂加入后,化肥中的微量元素含量在如下范围:镁离子的质量分数为0.02%~0.3%,锌离子的质量分数为0.01%~0.22%,铜离子的质量分数为0.01~0.08%,铁离子的质量分数为0.02%~0.08%。

[0020] 进一步地,所述镁离子的质量分数为0.1%~0.2%,所述锌离子的质量分数为0.05%~0.1%,所述铜离子的质量分数为0.03%~0.05%,所述铁离子的质量分数为0.03%~0.05%。

[0021] 本发明还提供了一种制备上述含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥的方法,包括下列步骤:

[0022] (1) 按照配方量,将硝酸与青石充分混合所得反应混合物再与褐煤混合反应,得反应液;

[0023] (2) 用生石灰将反应液的pH调节至5~6,然后压滤得压滤液,压滤液再用硝酸铵溶液按比例进行配铵,然后经浓缩、造粒即得。

[0024] 硝酸铵与压滤液进行配铵时的反应原理为:

[0025]  $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

[0026] 进一步地,步骤(1)中,褐煤参与反应时:反应温度为70~95℃,反应时间为15min~120min。

[0027] 进一步地,步骤(2)中,在压滤液进行配铵、浓缩后,造粒前,还包括添加微量元素添加剂步骤。

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] (1) 本发明含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥营养丰富,无机物和有机物兼具,元素种类丰富多样,养分齐全,同时组分之间相互配合,协同增效,硝基腐殖酸显著提高了肥料中不同营养物质的利用率,提升了肥效,可有效提高作物的产量,改良土壤。

[0030] (2) 本发明含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥的制备方法,工艺简单,原料利用率高,通过褐煤来消耗未反应完的硝酸,在充分利用了原料、大大减少了过量硝酸后处理步骤的基础上,还为肥料增加了有机物(硝基腐殖酸),增加了硝酸铵钙产品的功能性和多样性。

[0031] (3) 本发明含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥的制备方法,无需改变现有工艺及设备,也不影响硝酸铵钙产品品质,即可生产肥效更高、营养更丰富的产品,通时还提高了原

料利用率、有效降低了成本,一举多得,具有显著的进步和突出的实质性特点。

### 具体实施方式

[0032] 下面对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 实施例中:

[0034] 青石中碳酸钙含量大于92%;

[0035] 褐煤中腐殖酸含量大于60%;

[0036] 微量元素添加剂是含有微量元素的化合物,微量元素包括但不限于镁、锌、铁、硼、砷、锰、铜、钴、钼等。

[0037] 实施例中添加了的微量元素添加剂有镁离子添加剂、锌离子添加剂、铜离子添加剂、铁离子添加剂。

[0038] 镁离子添加剂为含有镁元素的盐,包括但不限于氯化镁、硫酸镁、碳酸镁、甲酸镁、硬脂酸镁、三硅酸镁。

[0039] 锌离子添加剂为含有锌元素的盐,包括但不限于硫酸锌、七水硫酸锌、一水硫酸锌、硝酸锌、氯化锌、硫酸锌、醋酸锌。

[0040] 铜离子添加剂为含有铜元素的盐,包括但不限于硫酸铜、五水硫酸铜。

[0041] 铁离子添加剂为含有铁元素的盐,包括但不限于硫酸铁、硫酸亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、络合铁。

[0042] 实施例1

[0043] (1) 将1.1吨50%硝酸通入到装有1吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后加入30Kg褐煤在75℃继续反应30min,得反应液;

[0044] (2) 对步骤一中反应液采用生石灰进行调节PH值至5~6进行压滤,压滤液用质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.2倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素添加剂造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0045] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.3%,锌离子占复合肥总质量的0.22%,铜离子占复合肥总质量的0.01%,铁离子占复合肥总质量的0.02%。

[0046] 实施例2

[0047] (1) 将1吨50%硝酸通入到装有1吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入40Kg褐煤在80℃继续反应40min,得反应液;

[0048] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5-6进行压滤,压滤液质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.25倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0049] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.1%,锌离子占复合肥总质量的0.05%,铜离子占复合肥总质量的0.03%,铁离子占复合肥总质量的0.03%。

[0050] 实施例3

[0051] (1) 将0.8吨50%硝酸通入到装有0.6吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入30Kg褐煤在90℃继续反应50min,得反应液;

[0052] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5-6进行压滤,压滤液用质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.22倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0053] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.1%,锌离子占复合肥总质量的0.08%,铜离子占复合肥总质量的0.04%,铁离子占复合肥总质量的0.04%。

[0054] 实施例4

[0055] (1) 将1.5吨50%硝酸通入到装有1.2吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入60Kg褐煤在85℃继续反应25min,得反应液;

[0056] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5~6进行压滤,压滤液用质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.23倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0057] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.2%,锌离子占复合肥总质量的0.1%,铜离子占复合肥总质量的0.05%,铁离子占复合肥总质量的0.05%。

[0058] 实施例5

[0059] (1) 将0.9吨50%硝酸通入到装有0.7吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入35Kg褐煤在80℃继续反应60min,得反应液;

[0060] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5-6进行压滤,压滤液用质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.24倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0061] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.02%,锌离子占复合肥总质量的0.01%,铜离子占复合肥总质量的0.08%,铁离子占复合肥总质量的0.08%。

[0062] 实施例6

[0063] (1) 将1.5吨50%硝酸通入到装有1.2吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入6Kg褐煤在85℃继续反应25min,得反应液;

[0064] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5~6进行压滤,压滤液用质量浓度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.23倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0065] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.2%,锌离子占复合肥总质量的0.1%,铜离子占复合肥总质量的0.05%,铁离子占复合肥总质量的0.05%。

[0066] 实施例7

[0067] (1) 将1.5吨50%硝酸通入到装有1.2吨青石的反应釜中与青石进行反应,反应完后的反应液加入120Kg褐煤在85℃继续反应25min,得反应液;

[0068] (2) 对步骤1中反应液采用生石灰进行调节PH值至5~6进行压滤,压滤液用质量浓

度为50~60%的硝酸铵溶液按比例进行配铵(硝酸铵溶液含有的硝酸铵的物质的量为步骤(1)中生成的硝酸钙的量的0.23倍),然后进行浓缩后添加镁锌铜铁等微量元素造粒得到含硝基腐殖酸硝酸铵钙。

[0069] 添加微量元素镁锌铜铁的用量为:镁离子占复合肥总质量的0.2%,锌离子占复合肥总质量的0.1%,铜离子占复合肥总质量的0.05%,铁离子占复合肥总质量的0.05%。

[0070] 对以上实施例得到的产品分别采用GBT 11957-2001分析腐殖酸含量和NY 2269-2012分析硝酸铵钙其他指标结果见表1:

[0071] 表1

[0072]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
总氮含量,%	15.11	15.04	15.21	15.13	15.03
硝态氮含量,%	14.01	14.06	14.12	14.15	14.08
总钙含量,%	18.12	18.04	18.11	18.03	18.02
总镁含量,%	0.20	0.15	0.18	0.13	0.17
总锌含量,%	0.08	0.11	0.07	0.10	0.007
总铁含量,%	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03
总铜含量,%	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02
硝基腐殖酸含量,%	0.58	0.71	0.6	0.75	0.8
水不溶物,%	未检出	未检出	未检出	未检出	铜

[0073] 通过分析检测可以看出,本发明制备方法对硝酸铵钙产品本身品质基本不产生影响,并且可以较为明显的检测出本发明复合肥含有硝基腐殖酸。

[0074] 将实施例4制得的产品通过滴灌施用到大田中,并与空白不施用硝酸铵钙、施用普通硝酸铵钙产品及只含微量元素不含硝基腐殖酸的硝酸铵钙产品进行对比观察土壤中水溶性微量元素的变化,结果如下表2~5:

[0075] 表2空白不施用硝酸铵钙

[0076]

水溶性微量元素	含量(ppm)
镁离子	7
钙离子	17
锰离子	2.8
铜离子	0.04
锌离子	0.5

[0077] 表3施用市售普通硝酸铵

	水溶性微量元素	施肥前 (ppm)	施肥 1 天后 (ppm)	施肥 3 天后 (ppm)	施肥 7 天后 (ppm)
[0078]	镁离子	7	35	24	14
	钙离子	17	61	41	23
	锰离子	2.8	2.5	2.6	2.4
	铜离子	0.04	0.05	0.04	0.03
	锌离子	0.5	0.7	0.4	0.5

[0079] 表4施用含微量元素不含硝基腐殖酸的硝酸铵钙产品

	水溶性微量元素	施肥前 (ppm)	施肥 1 天后 (ppm)	施肥 3 天后 (ppm)	施肥 7 天后 (ppm)
[0080]	镁离子	7	19	22	21
	钙离子	17	41	52	51
	锰离子	2.8	4.1	3.3	2.5
	铜离子	0.04	0.09	0.06	0.04
	锌离子	0.5	1.1	0.7	0.6

[0081] 表5施用本发明含微量元素的硝基腐殖酸硝酸铵钙产品

	水溶性微量元素	施肥前 (ppm)	施肥 1 天后 (ppm)	施肥 3 天后 (ppm)	施肥 7 天后 (ppm)
[0082]	镁离子	7	19	22	21
	钙离子	17	41	43	42
[0083]	锰离子	2.8	4.1	4.0	3.8
	铜离子	0.04	0.09	0.1	0.08
	锌离子	0.5	1.1	1.0	0.9

[0084] 根据以上结果可以看出,本发明含微量元素的硝基腐殖酸硝酸铵钙不仅能够为植物提供微量元素,通过各组分协同作用,还可以有效充分提高各元素利用率,肥效更持久。

[0085] 将本发明产品与普通硝酸铵钙产品在马铃薯上进行大田实验,试验处理及结果见表6:

[0086] 表6

[0087]

处理	施肥量 (Kg/亩)	单株产量 (Kg)	亩产量 (Kg)	增幅
不施肥	30	0.7	70.3	
普通硝酸铵钙	30	0.8	80.2	14.08%
实施例1产品	30	1.05	83.6	18.9%
实施例3产品	30	1.09	84.1	19.6%

[0088] 从上述大田试验结果可以看出,本发明含硝基腐殖酸的硝酸铵钙复合肥产品比普通硝酸铵钙产品产量增幅高4~6个百分点,具有较好的经济效益。

[0089] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。