



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111108079 A

(43)申请公布日 2020.05.05

(21)申请号 201880061172.6

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务
所(普通合伙) 11413

(22)申请日 2018.07.19

代理人 王春伟 刘继富

(30)优先权数据

201711026033 2017.07.21 IN
62/626,932 2018.02.06 US

(51)Int.Cl.

C05C 9/00(2006.01)
C05D 3/00(2006.01)
C05G 1/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2018/055399 2018.07.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/016763 EN 2019.01.24

(71)申请人 沙特基础工业全球技术公司

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

(72)发明人 安德鲁·乔治·凯尔斯

穆罕默德·阿卡莎·M·哈利勒

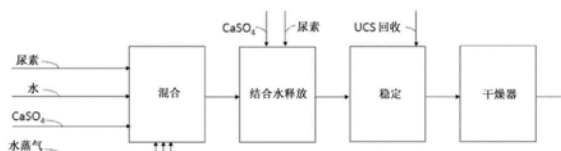
权利要求书2页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

硫酸钙尿素颗粒及其制备和使用方法

(57)摘要

公开了硫酸钙尿素(UCS)肥料颗粒及其制备和使用方法。颗粒可包含尿素、硫酸钙和硫酸钙尿素加合物。该颗粒可以包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。



1. 一种包含尿素、硫酸钙和硫酸钙尿素加合物的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒, 其中所述颗粒包含33重量%至40重量%的元素氮、2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。

2. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其中颗粒中至少30重量%的尿素包含在硫酸钙尿素加合物中。

3. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其包含33重量%至37重量%的元素氮、3重量%至5重量%的元素钙和3重量%至5重量%的元素硫。

4. 根据权利要求3所述的UCS肥料颗粒, 其包含33重量%至35重量%的元素氮、4重量%至5重量%的元素钙和4重量%至5重量%的元素硫。

5. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其还包含小于1重量%的游离水分, 优选小于0.8重量%的游离水分, 小于0.5重量%的游离水分或0.25重量%至0.7重量%的游离水分。

6. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其中加合物为 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。

7. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其包含硫酸钙尿素加合物粒子、尿素粒子和硫酸钙粒子。

8. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其还包含1.5重量%至4重量%的 MgO , 并且其中所述颗粒的硬度为10N/颗粒至50N/颗粒。

9. 根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒, 其还包含硫酸铵。

10. 一种肥料掺合物或复合肥料, 其包含根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒和至少一种另外的组分, 优选地, 至少一种另外的组分为肥料。

11. 根据权利要求10所述的肥料掺合物或复合肥料, 其中至少一种另外的组分是基于磷酸盐的肥料、基于尿素的肥料或基于钾的肥料。

12. 根据权利要求10所述的肥料掺合物或复合肥料, 其中至少一种另外的组分为微量元素、次要营养素、有机添加剂或其任意组合。

13. 根据权利要求10所述的肥料掺合物或复合肥料, 其中至少一种另外的组分为硫酸钾 (SOP), 其中肥料掺合物或复合肥料包含19重量%至33重量%的元素氮、2重量%至5重量%的元素钙、5重量%至10重量%的元素硫和0.001重量%至20重量%的 K_2O 。

14. 一种制备根据权利要求1所述的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒的方法, 所述方法包括:
组合尿素、硫酸钙和水以形成含水浆料, 其中以超过化学计量比的方式组合尿素以制备硫酸钙尿素加合物;

在足以制备硫酸钙尿素加合物的条件下混合含水浆料; 和

从含水浆料中除去至少一部分水, 以形成硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述含水浆料包含12重量%至16重量%的水, 并且优选地其中组合尿素、硫酸钙和水包括除了尿素和硫酸钙中所含的水之外组合12重量%至16重量%的水。

16. 根据权利要求14所述的方法, 其中从含水浆料中除去至少一部分水包括添加硫酸和氨以引起放热反应, 其中由放热反应产生的热量足以除去来自含水浆料的至少一部分水。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其中硫酸的添加量为含水浆料重量的约5%至15%。

18. 根据权利要求16所述的方法, 其中对于每一摩尔硫酸添加约1.5摩尔至2.5摩尔的

氨。

19. 根据权利要求14所述的方法,其还包括添加足量的 $MgSO_4$ 以获得还包含1.5重量%至5重量%的 MgO ,优选2重量%至4重量%的 MgO 的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒。

20. 一种硫酸钙尿素 (UCS) 浆料,其包含12%至16%的水和尿素、硫酸钙和硫酸钙尿素加合物,其用量使得当浆料是干燥的时,干燥的浆料包含33重量%至40重量%的元素氮、2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。

21. 一种施肥方法,其包括将根据权利要求1所述的UCS肥料颗粒施用于土壤、作物或土壤和作物的一部分上。

硫酸钙尿素颗粒及其制备和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年7月21日提交的印度专利申请第201711026033号和2018年2月6日提交的美国临时专利申请第62/626932号的优先权权益,其全部内容通过引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] A. 发明领域

[0005] 本发明一般地涉及硫酸钙尿素肥料颗粒,其包含一种或多种硫酸钙尿素加合物。该颗粒可以包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。

[0006] B. 相关技术的描述

[0007] 土壤营养素,例如氮、磷、钾和硫,以及微量元素,例如铁、锌、铜和镁,可用于实现农业的繁荣和植物的生长。在重复的种植周期中,土壤中这些营养素的量可能会耗尽,从而导致植物生长受抑制和产量下降。为了抵消这种影响,已开发出肥料来帮助替代耗尽的重要营养素。已经开发出单营养素肥料和多营养素肥料例如肥料掺合物来满足全球作物生产的各种需求。

[0008] 含氮的肥料用于支持植物的健康生长和光合作用。尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)是一种含氮化合物,其被广泛用作肥料中的氮源。但是,由于其在土壤中的快速水解和硝化作用,尿素中的氮会迅速流失。同样,在含有其他土壤营养素的肥料掺合物中使用尿素是困难的,因为尿素通常不期望地与化合物如磷酸钙和硫酸钙的水合物以及有机肥料发生反应。这些反应可以产生使固体颗粒或干混合物产物液化的水,导致结块和产物的损失,并增加发生这些不期望的反应的速率。参见Biskupski等人(EP 2,774,907);还参见Achard等人(US 5409516)。此外,水的产生增加了在含尿素的肥料的生产过程中必须被除去的水的量,这使得这些掺合肥料难以制造且价格昂贵。参见Schwob(FR 2684372)。

[0009] 通过将尿素与硫酸钙结合作为硫酸钙尿素加合物,已减少或克服了在肥料中使用尿素的一些问题。过去,制备用于肥料的尿素加合物例如UCS加合物的目的是在加合物中使尽可能多的游离尿素结合。因此,过去的UCS加合物的制备方案避免使用化学计量过量的量的尿素,从而可以最小化或避免产物中的游离尿素。举例来说,Biskupski等人公开了硫酸钙尿素加合物 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的用途,以及其通过尿素硫酸溶液与磷酸盐岩反应以连续过程制备的方法。该出版物着重于使用化学计量的量或更少量的尿素来制备硫酸钙尿素加合物,从而明显避免在加工过程和产物中存在游离尿素。此外,在反应中使用大量的水(16重量%至25重量%)以确保所制备的加合物浆料可以有效地从反应室输送(例如泵送)至干燥室。Biskupski等人还公开了增加反应室中的水含量有利于获得完全的反应周转,以制备适合制粒的浆料以及避免老化或冷循环的要求。从制造的角度来看,Biskupski等人的工艺中使用的水量可能会成问题,因为在最终加工过程中除去这些水的成本和难度可能很高,并且可能导致效率低下。

[0010] 作为另一个实例,Achard等人公开了通过硫脲试剂与磷酸钙反应在制备磷氮产物中制备硫酸钙尿素加合物的方法。Achard等人教导了硫酸钙尿素加合物的形成有利于防止

游离尿素残留在产物中并减少含有尿素的干燥产物的困难。但是,只有当尿素和硫酸钙以化学计量比反应制备 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 时,才能看到这些益处。值得注意的是,Biskupski等人已提出,Achard等人的反应在产物中产生大量不需要的硫酰氨基化合物(超过1%)。

[0011] 因此,教导了在制备硫酸钙尿素加合物中使用化学计量的量或更少量的尿素与硫酸钙,以减少或消除肥料产物中有问题的游离尿素。但是,通过上述方法制备的硫酸钙尿素加合物最多只能包含27重量%的元素氮,大大低于单独使用尿素时提供的量(46重量%)。此外,如上所述,使用基于浆料的方法需要大量的水来制备加合物。同样,使用已知的制备方法形成能够不希望的副产物。

[0012] 其他人已经尝试使用化学计量过量的尿素来制备硫酸钙尿素加合物。然而,它们最终产物中的氮和/或硫的量仍然很低和/或水分含量很高。举例来说,在波兰专利206964中,对于每摩尔硫酸钙使用六摩尔尿素仅产生具有32.7%的氮和6.3%的硫的产物(参见实施例3)。Whittaker等人(*Industrial and Engineering Chemistry*, 1933; 25(11):1280-1282)报道了在加合物产物中每个硫酸钙包含少于四个尿素并且少于33重量%的氮(参见表II和表III)。此外,罗马尼亚专利111183在实施例2中公开了一种肥料,该肥料具有28%的氮、6.4%的钙、5.2%的硫和11%的水。该罗马尼亚专利的实施例3公开了一种肥料,该肥料具有34%的氮、4.1%的钙和3.2%的硫,但是该产品包含大量的水(6.5%)。这些大量的水会导致固体肥料或干肥料液化、结块和产物损失,并增加发生不期望的反应例如与游离尿素的反应的速度。因此,仍然需要可以在商业规模上有效制备的稳定的氮肥。

发明内容

[0013] 一项发现至少解决了一些与基于尿素的肥料和基于硫酸钙尿素加合物(UCS加合物)的肥料相关的问题。该发现是基于使用超过化学计量比的尿素来制备基于UCS加合物的肥料,该肥料是稳定的并且可以以高于27重量%的浓度包含元素氮。例如,本发明的UCS颗粒可以包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。在一些优选的情况下,UCS颗粒可以是基于33-0-0的肥料。这在需要更高浓度氮的情况下可能是有益的,并且可以减少提供目标氮量所需的UCS加合物肥料的量。此外,出人意料地发现,在基于浆料的制备过程中,使用超过化学计量比的尿素允许使用较少的水以产生能够被运输(例如泵送)和制粒的可接受的浆料。这有利于减少与干燥浆料、循环水和供应淡水有关的能量需求和成本。另外,已确定将硫酸和氨结合到UCS加合物浆料中会通过放热反应产生硫酸铵。该反应产生的热量可用于从浆料中除去全部或部分水。这有利于减少干燥浆料的能量和成本,并且还还为UCS颗粒提供了硫酸铵肥料。另外,如以非限制性方式在实施例中所示的,确定了含有MgO的UCS颗粒大大提高了UCS颗粒的硬度和稳定性。

[0014] 在本发明的一个方面,描述了UCS肥料颗粒。UCS肥料颗粒可以包含UCS加合物。UCS加合物可以是 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。颗粒中最多30重量%的尿素可包含在UCS加合物中。或者,颗粒中至少30重量%的尿素可包含在UCS加合物中。在一些实施方案中,UCS肥料颗粒可包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。在一个实例中,UCS肥料颗粒可包含33重量%至37重量%的元素氮,3重量%至5重量%的元素钙,3重量%至5重量%的元素硫。在另一个实例中,UCS肥料颗粒可包含33重量%至35重量%的元素氮,4重量%至5重量%的元素钙,4重量%至5重量%的元素硫。UCS肥料颗

粒的自由水分含量可以小于1重量%，优选小于0.8重量%，小于0.5重量%的水或0.25重量%至0.7重量%的水。在一些情况下，UCS肥料颗粒不包含磷、或钾或两者。颗粒的密度可大于水（例如，大于1.0g/mL）。UCS肥料颗粒可以由一种或多于一种粒子组成。粒子可以包含核和覆盖核的至少一部分的一个或多于一个层。粒子的第一部分可以是UCS加合物，粒子的第二部分可以形成覆盖UCS加合物的至少一部分的层。该层可以在颗粒的制造过程中自组装。在一些非限制性方面，粒子的第一部分可具有1微米至最多15微米的平均粒度，粒子的第二部分可具有15微米至900微米的平均粒度。该层可以由尿素粒子、硫酸钙粒子和/或UCS加合物粒子或其任何组合或全部组成。在一些实施方案中，较小和较大的粒子可以是细长的粒子，或者可以是基本上球形的粒子或其他形状，或这些形状的组合。UCS肥料颗粒可以包含MgO。在一些情况下，UCS肥料颗粒可包含0.1重量%至5重量%的MgO，1.5重量%至4重量%的MgO或2重量%至4重量%的MgO。UCS颗粒的压碎强度可以为1N/颗粒至50N/颗粒，优选9N/颗粒至45N/颗粒。包含MgO的UCS肥料颗粒的压碎强度优选为11N/颗粒至50N/颗粒，或其中的任何范围。本发明的UCS肥料颗粒可以包含硫酸铵。在一些情况下，UCS肥料颗粒包含0.1重量%至50重量%，0.1重量%至30重量%，0.1重量%至10重量%，5重量%至10重量%，或其中任何范围的硫酸铵。本发明的UCS肥料颗粒可以是酸性的。在一些特定方面，UCS肥料颗粒在水溶液中的pH可为3至6，优选4至5。另外，本发明的UCS肥料颗粒的平均粒度可以为1毫米（mm）至5mm，优选为约2mm至4mm。本发明的UCS肥料颗粒还可以包含一种或多于一种添加剂。添加剂可以是肥料、微量营养素、次要营养素或有机添加剂。添加剂可以是肥料、化合物或组合物，其提供基于氮的肥料、基于磷酸盐的肥料、基于钾的肥料、基于尿素的肥料、提供氮磷钾（NPK）的肥料、磷酸氢二铵（DAP）、磷酸一铵（MAP）、普通过磷酸钙（SSP）、重过磷酸钙（TSP）、尿素、氯化钾、硫酸钾、硫酸镁、过磷酸钙、磷矿、钾碱、硫酸钾（SOP）、氯化钾（MOP）、水镁矾、光卤石、菱镁矿、白云石、硼酸、硼（B）、铜（Cu）、铁（Fe）、锰（Mn）、钼（Mo）、锌（Zn）、硒（Se）、硅（Si）、游离Ca、镁（Mg）、元素硫（S）、苦楝油、海藻提取物、生物刺激剂、炭、焚化动物废物或动物组织的灰烬或其任意组合。

[0015] 在本发明的另一方面，描述了硫酸钙尿素浆料（UCS浆料）。UCS浆料可以是当干燥后可以制备本发明的UCS肥料颗粒的浆料。UCS浆料可以包含与制备硫酸钙尿素加合物所需的量相比化学计量过量的尿素。UCS浆料可以包含尿素、硫酸钙、UCS加合物和12重量%至20重量%的水。在一些情况下，UCS浆料包含12重量%至16重量%的水。在一些情况下，浆料中12重量%至20重量%的水或12重量%至16重量%的水是浆料中的游离水分含量。在一些情况下，通过合并未由尿素和/或硫酸钙包含或结合的水来提供浆料中12重量%至20重量%的水或12重量%至16重量%的水。UCS浆料可以包含MgO、MgSO₄、硫酸铵、铵、硫酸、肥料、微量营养素、次要营养素或有机添加剂、或其组合。

[0016] 在本发明的又一方面，描述了制备本发明的UCS肥料颗粒的方法。方法可以包括（a）在足以形成含水浆料的条件下组合尿素、水合硫酸钙或无水硫酸钙和水，（b）在足以制备UCS加合物的条件下混合含水浆料，和（c）除去来自含水浆料的至少一部分水以形成UCS肥料颗粒。为了制备UCS加合物，可以以超过化学计量比的方式组合尿素。在一些情况下，对于每一摩尔硫酸钙添加四摩尔以上的尿素。在一些情况下，对于每一摩尔硫酸钙，添加5摩尔、6摩尔、7摩尔、8摩尔、9摩尔、10摩尔或多于10摩尔，或其间的任何范围或值的尿素。在一些情况下，没有将其他水合成分添加到含水浆料中。步骤（a）中使用的尿素可以是小球、粒

子、熔融尿素或其中溶解有尿素的溶液的形式。步骤(a)的条件可以包括85°C至120°C的温度。在一些实施方案中,将来自步骤(a)的至少25%或至少30%的尿素转化为UCS加合物。在一些实施方案中,可以向步骤(a)和/或(b)提供另外的硫酸钙、回收的UCS颗粒(即,由方法制备的颗粒)和/或水。不希望受到理论的束缚,认为在一些情况下,在颗粒的该制备过程中,包围至少一部分形成的UCS加合物的层自组装。含水浆料可包含足够量的水,使得组合物可通过泵,例如设计为移动液体的泵或设计为移动浆料的泵运输。在一些情况下,含水浆料包含足够量的水以在连续过程中进行处理。含水浆料可包含12重量%至16重量%的水。在一些情况下,通过组合不包含或未结合在尿素或硫酸钙中的水,添加12重量%至16重量%的水。可以在80°C至100°C,优选85°C至95°C或85°C至90°C或其间的任何范围或值的温度下从含水浆料中除去水。在一些情况下,通过向含水浆料中添加硫酸和氨以引起放热反应来除去至少一部分水,其中由放热反应产生的热量足以从含水浆料中除去至少一部分水。在一些情况下,放热反应产生的热量足以除去含水浆料中水的1%至100%、10%至99.75%、10%至90%、10%至50%、20%至99%、30%至99%、40%至99%、50%至99%、60%至99.5%、70%至99.75%、90%至99.75%或其中的任何范围或值。在一些情况下,由放热反应产生的热量足以从含有1重量%至20重量%的水,例如1重量%、2重量%、3重量%、4重量%、5重量%、6重量%、7重量%、8重量%、9重量%、10重量%、11重量%、12重量%、13重量%、14重量%、15重量%、16重量%、17重量%、18重量%、19重量%或20重量%或其中的任何范围或值的水的浆料中除去水。可以通过放热反应的热量引起的蒸发来除去水。硫酸的添加量可以为含水浆料重量的约1%至15%,5%至10%或8%至11%,或其中的任何范围或值。对于加入的每一摩尔硫酸,氨的加入量可为约0.5摩尔至3摩尔,1摩尔至2.5摩尔,1.5摩尔至2.5摩尔或2摩尔,或其中的任何范围或值。在一些情况下,添加无水氨。在一些情况下,添加98重量%的硫酸溶液。硫酸和氨可以反应以形成硫酸铵。所产生的硫酸铵可以为含水浆料重量的约1%至35%,5%至30%,5%至20%或8%至11%,或其中的任何范围。含水浆料可以包含MgO。在一些情况下,可以将MgSO₄添加到含水浆料中以提供MgO。MgSO₄可以是无水MgSO₄、MgSO₄一水合物或MgSO₄七水合物。MgSO₄的添加量足以在通过方法制备的UCS肥料颗粒中提供1.5重量%至5重量%,2重量%至4重量%或其中任何范围的MgO。

[0017] 在本发明的又一方面,描述了施肥方法。一种方法可以包括将多个本发明的UCS肥料颗粒施用于土壤、作物或土壤和作物的组合的一部分上。在一些实施方案中,土壤至少部分或完全浸没在水中(例如稻田作物),颗粒沉入水中以接触土壤。这可以使颗粒均匀地分布在土壤上,而不是使颗粒在水中或水面上聚结在一起。

[0018] 在本发明的上下文中还公开了包含多个本发明的UCS肥料颗粒与其他肥料、微量营养素、次要营养素或有机添加剂混合的掺合肥料组合物或复合肥料组合物。肥料可以是颗粒形式的(例如尿素、磷酸一铵(MAP)、磷酸二铵(DAP)、氯化钾(MOP)和/或硫酸钾(SOP))。优选地,UCS颗粒和另外的肥料彼此相容(例如,可以彼此接触而不发生化学反应)。除了UCS肥料颗粒外,掺合肥料或复合肥料还可以包含基于氮的肥料、基于磷酸盐的肥料、基于钾的肥料、基于尿素的肥料、提供氮磷钾(NPK)的肥料、磷酸氢二铵(DAP)、磷酸一铵(MAP)、普通磷酸钙(SSP)、重过磷酸钙(TSP)、尿素、氯化钾、硫酸钾、硫酸镁、过磷酸钙、磷矿、钾碱、硫酸钾(SOP)、氯化钾(MOP)、水镁矾、光卤石、菱镁矿、白云石、硼酸、B、Cu、Fe、Mn、Mo、Zn、Se、Si、Ca、Mg、S、苦楝油、海藻提取物、生物刺激剂、炭、焚化动物废物或动物组织的灰烬等、或

其任意组合。

[0019] 还公开了本发明的以下实施方案1至21。实施方案1是包含尿素、硫酸钙和硫酸钙尿素加合物的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒,其中颗粒包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。实施方案2是实施方案1的UCS肥料颗粒,其中颗粒中至少30重量%的尿素包含在硫酸钙尿素加合物中。实施方案3是实施方案1至2中任一项的UCS肥料颗粒,其包含33重量%至37重量%的元素氮,3重量%至5重量%的元素钙和3重量%至5重量%的元素硫。实施方案4是实施方案3的UCS肥料颗粒,其包含33重量%至35重量%的元素氮,4重量%至5重量%的元素钙和4重量%至5重量%的元素硫。实施方案5是实施方案1至4中任一项的UCS肥料颗粒,其还包含小于1重量%的游离水分,优选小于0.8重量%的游离水分,小于0.5重量%的游离水分或0.25重量%至0.7重量%的游离水分。实施方案6是实施方案1至5中任一项的UCS肥料颗粒,其中加合物为 $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 。实施方案7是实施方案1至6中任一项的UCS肥料颗粒,其包含硫酸钙尿素加合物粒子、尿素粒子和硫酸钙粒子。实施方案8是实施方案1至7中任一项的UCS肥料颗粒,其还包含1.5重量%至4重量%的 MgO ,其中颗粒的硬度为10N/颗粒至50N/颗粒。实施方案9是实施方案1至8中任一项的UCS肥料颗粒,其还包含硫酸铵。实施方案10是一种肥料掺合物或复合肥料,其包含实施方案1至9中任一项的UCS肥料颗粒和至少一种另外的组分,优选地,至少一种另外的组分为肥料。实施方案11是实施方案10的肥料掺合物或复合肥料,其中至少一种另外的组分是基于磷酸盐的肥料、基于尿素的肥料或基于钾的肥料。实施方案12是实施方案10至11中任一项的肥料掺合物或复合肥料,其中至少一种另外的组分为微量营养素、次要营养素、有机添加剂或其任意组合。实施方案13是实施方案10至12中任一项的肥料掺合物或复合肥料,其中至少一种另外的组分为硫酸钾 (SOP),其中肥料掺合物或复合肥料包含19重量%至33重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙,5重量%至10重量%的元素硫和0.001重量%至20重量%的 K_2O 。实施方案14是制备实施方案1至9中任一项的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒的方法,该方法包括:组合尿素、硫酸钙和水以形成含水浆料,其中以超过化学计量比组合尿素,以制备硫酸钙尿素加合物;在足以制备硫酸钙尿素加合物的条件下混合含水浆料;从含水浆料中除去至少一部分水,以形成硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒。实施方案15是实施方案14的方法,其中含水浆料包含12重量%至16重量%的水,优选地,其中组合尿素、硫酸钙和水包括除了尿素和硫酸钙中所含的水之外,组合12重量%至16重量%的水。实施方案16是实施方案14至15中任一项的方法,其中从含水浆料中除去至少一部分水包括添加硫酸和氨以引起放热反应,其中由放热反应产生的热量足以除去来自含水浆料的至少一部分水。实施方案17是实施方案16的方法,其中硫酸的添加量为含水浆料重量的约5%至15%。实施方案18是实施方案16至17中任一项的方法,其中对于每一摩尔硫酸添加约1.5摩尔至2.5摩尔的氨。实施方案19是实施方案14至18中任一项的方法,其还包括添加足量的 MgSO_4 以获得还包含1.5重量%至5重量%,优选2重量%至4重量%的 MgO 的硫酸钙尿素 (UCS) 肥料颗粒。实施方案20是一种硫酸钙尿素 (UCS) 浆料,其包含12%至16%的水和尿素、硫酸钙和硫酸钙尿素加合物,其用量使得当干燥浆料时,干燥的浆料包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。实施方案21是一种施肥方法,该方法包括将实施方案1至13中任一项的UCS肥料颗粒、肥料掺合物或复合肥料施用于土壤、作物或土壤和作物的一部分上。

[0020] 以下包括贯穿本说明书使用的各种术语和短语的定义。

[0021] 术语“肥料”定义为应用于土壤或植物组织以提供一种或多于一种对植物生长必不可少或有益的植物营养素的物质,和/或用于增加或促进植物生长的刺激剂或增强剂。肥料的非限制性实例包括具有尿素、硝酸铵、硝酸钙铵、一种或多于一种过磷酸钙、二元NP肥料、二元NK肥料、二元PK肥料、NPK肥料、钼、锌、铜、硼、钴和/或铁的一种或多于一种物料。在一些方面,肥料包括增强植物生长和/或增强植物获得肥料益处的能力的试剂,例如但不限于生物刺激剂、脲酶抑制剂和硝化抑制剂。在一些特定情况下,肥料是尿素。

[0022] 术语“微量营养素”定义为植物正常生长和发育所需的微量化学元素或物质。微量营养素的非限制性实例包括B、Cu、Fe、Mn、Mo、Zn、Se和Si或其化合物。

[0023] 术语“次要营养素”定义为与N、P和K相比,植物生长所需量适中的化学元素或物质,其不太可能限制作物生长。次要营养素的非限制性实例包括Ca、Mg和S。

[0024] 术语“有机试剂”定义为由有机体或部分有机体产生的物质。适用于肥料的有机试剂的非限制性实例包括苦楝油、海藻提取物、生物刺激剂、炭、焚烧动物废物或动物组织的灰烬和硅藻土。

[0025] 术语“颗粒”可以包括固体物质。颗粒可以具有多种不同的形状,其非限制性实例包括球形、圆盘形、椭圆形、棒形、长方形或无规则形状。

[0026] 术语“大约”或“近似”被定义为本领域普通技术人员所理解的接近于。在一个非限制性实施方案中,该术语定义为在10%以内,优选在5%以内,更优选在1%以内,最优选在0.5%以内。

[0027] 术语“重量%”,“体积%”或“摩尔%”分别指基于包含组分的物料的总重量、物料的总容积或总摩尔数的组分的重量百分比、组分的体积百分比或组分的摩尔百分比。在非限制性实例中,在100克物料中的10克组分为10重量%的组分。

[0028] 术语“基本上”定义为包括在10%以内,5%以内,1%以内或0.5%以内的范围。

[0029] 当在权利要求和/或说明书中使用时,术语“抑制”或“减少”或“防止”或“避免”包括为实现期望的结果任何可测量的降低或完全抑制。

[0030] 如本说明书和/或权利要求中所使用的术语“自由水分含量”是指与硫酸钙二水合物或硫酸钙半水合物不相关的水或水分。该术语表示任何其他自由水或水分。

[0031] 在说明书和/或权利要求中使用的术语“有效”是指足以完成期望的、希望的或预期的结果。

[0032] 当在权利要求或说明书中与术语“包含”、“包括”、“具有”或“含有”中的任一种结合使用时,不使用数量词可能表示“一个”,但这也与“一个或多个”、“至少一个”和“一个或多个”的含义一致。

[0033] 词语“包含”、“具有”、“包括”或“含有”是包含性的或开放式的,并且不排除其他未引用的要素或方法步骤。

[0034] 本发明的UCS肥料颗粒可以“包括”、“基本上由”或“由”说明书中公开的特定成分、组分、组合物等“组成”。关于“基本上由...组成”的过渡表述,在一个非限制性方面,本发明的UCS肥料颗粒的基本和新颖的特征是存在稳定的UCS加合物,其包含33重量%至40重量%的元素氮,2重量%至5重量%的元素钙和2重量%至5重量%的元素硫。此外,可以使用化学计量过量的尿素来制备稳定的UCS肥料颗粒。

[0035] 附图的简要说明

[0036] 受益于以下详细描述并参考附图,本发明的优点对于本领域技术人员而言将变得明显。

[0037] 图1A至图1C:图1A是可用于制备本发明的UCS肥料颗粒的系统的示意图,其中固体尿素可用作起始原料;图1B是可以使用尿素溶液、尿素熔化物或硫酸钙浆料作为反应物的系统的示意图;图1C是放热反应可用于除去包含UCS加合物的浆料的部分水的系统的示意图。

[0038] 尽管本发明易于进行各种修改和替代形式,但是在附图中以举例的方式示出了本发明的特定实施方案。附图可能未按比例绘制。

[0039] 发明详述

[0040] 本发明的UCS颗粒可以包含由以下反应形成的UCS加合物:

[0041] $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + n\text{H}_2\text{O}$,

[0042] 其中n为0至2的值(例如0、0.5、1、2)。

[0043] 可以通过使用用于制备UCS加合物的超过化学计量比的尿素(例如,对于每一摩尔硫酸钙使用多于4摩尔尿素)来制备UCS颗粒。所制备的UCS颗粒是稳定的,并且可以以高于27重量%(例如,至少、等于或介于27重量%、28重量%、29重量%、30重量%、31重量%、32重量%、33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%、38重量%和40重量%中任何两者之间)的浓度包含元素氮。例如,本发明的UCS颗粒可包含33重量%、34重量%、35重量%、36重量%、37重量%、38重量%、39重量%或40重量%的元素氮,2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的元素钙,和2重量%、3重量%、4重量%或5重量%的元素硫。本发明的UCS颗粒可以包含33重量%至37重量%的元素氮,3重量%至5重量%的元素钙和3重量%至5重量%的元素硫。UCS肥料颗粒可包含33重量%至35重量%的元素氮,4重量%至5重量%的元素钙,4重量%至5重量%的元素硫。本发明的UCS颗粒可以包含33重量%、34重量%或35重量%的元素氮,4重量%或5重量%的元素钙和4重量%或5重量%的元素硫。本发明的UCS颗粒可包含33重量%或34重量%的元素氮,4重量%或5重量%的元素钙和4重量%或5重量%的元素硫。本发明的UCS颗粒可以包含33重量%的元素氮,5重量%的元素钙和5重量%的元素硫。本发明的UCS颗粒可以包含34重量%的元素氮,5.5重量%的元素钙和5重量%的元素硫。在一些情况下,颗粒不包含磷、钾或两者。在一些优选的情况下,UCS颗粒可以是基于33-0-0的肥料。当在稳定的粒状肥料中需要较高的氮浓度时,这可能是有益的,并且可以通过减少在稳定的肥料中提供氮所需的材料的量而有益。

[0044] 制备的UCS颗粒还可以包含少量水分。颗粒的自由水分含量可以小于1重量%,优选小于0.8重量%,小于0.5重量%的水或0.25重量%至0.7重量%的水。在一些情况下,游离水分含量为1重量%、0.9重量%、0.8重量%、0.7重量%、0.6重量%、0.5重量%、0.4重量%、0.3重量%、0.2重量%、0.1重量%或0重量%。

[0045] 此外,出人意料地发现,当使用过量尿素来制备UCS加合物时,需要较少的水来制备能够被运输(例如泵送)并且适合于制粒的浆料。这有利于减少干燥浆料、循环水和提供淡水的能量和成本。此外,已确定将硫酸和氨组合到UCS加合物浆料中会引起放热反应,其足以除去浆料中的全部或部分水。这有利于减少干燥浆料的能量和成本。放热反应的产物硫酸铵也对肥料有利,因为硫酸铵是一种易溶的肥料,施用后可迅速被作物利用。同样,确

定了包含MgO的UCS颗粒实质上增加了UCS颗粒的硬度和稳定性。在一些情况下,可以将MgSO₄添加到UCS颗粒或UCS加合物浆料中以提供MgO。在特别优选的实施方案中,包含多个本发明的颗粒的肥料组合物为干燥形式而非浆料形式。

[0046] 在一些情况下,UCS加合物的表面可包含具有尿素、硫酸钙或另外的UCS加合物或其任何组合或全部的层。例如,该层可以在UCS加合物的外表面的至少一部分上形成,并且该层可以包含:(1) 尿素;(2) 硫酸钙;(3) 另外的UCS加合物;(4) 尿素和硫酸钙;(5) 尿素和另外的UCS加合物;(6) 硫酸钙和另外的UCS加合物;或(7) 尿素、硫酸钙和另外的UCS加合物。该层可以在UCS颗粒的制备过程中自成型或自组装。该层中的尿素、硫酸钙和/或UCS加合物可以为颗粒形式。UCS加合物还可以包含具有尿素、硫酸钙或另外的UCS加合物或其组合或全部的层。该层可以是尿素、硫酸钙或另外的UCS加合物的粒子。而且,不希望受理论束缚,认为该层在颗粒的制造过程中自组装。

[0047] 颗粒可以由一种或多于一种粒子组成。粒子的第一部分可以是硫酸钙尿素加合物,粒子的第二部分可以形成覆盖硫酸钙尿素加合物的至少一部分的层。在某些非限制性方面,粒子的第一部分可具有1微米、2微米、3微米、4微米、5微米、6微米、7微米、8微米、9微米、10微米、11微米、12微米、13微米、14微米或15微米的平均粒度,粒子的第二部分可具有15微米、20微米、30微米、40微米、50微米、60微米、70微米、80微米、90微米、100微米、200微米、300微米、400微米、500微米、600微米、700微米、800微米、或900微米或其间的任何尺寸的平均粒度。该层可以由尿素粒子、硫酸钙粒子和/或硫酸钙尿素加合物粒子或其任何组合或全部组成。在一些实施方案中,较小和较大的粒子可以是细长的粒子,或者可以是基本上球形的粒子或其他形状,或这些形状的组合。形状的非限制性实例包括球形、圆盘形、椭圆形、棒形、长方形或无规则形状。

[0048] UCS颗粒的压碎强度可以为1kg/颗粒、2kg/颗粒、3kg/颗粒、4kg/颗粒、5kg/颗粒、6kg/颗粒、7kg/颗粒、8kg/颗粒、9kg/颗粒、10kg/颗粒或高于10kg/颗粒,或介于两者之间的任何量,优选为2kg/颗粒至5kg/颗粒。

[0049] 本发明的UCS颗粒的另外的非限制性益处是它们可以是良好的酸化剂,其可以帮助将营养素有效分配到土壤和/或植物上。甚至进一步,至少部分由于这些酸性特征,颗粒可以增加植物对营养素的吸收。在一些特定方面,当与水混合时,颗粒的pH可以为3、3.5、4、4.5、5、5.5或6,优选为4至5。同样,本发明的颗粒的平均尺寸可以为1mm、1.5mm、2mm、2.5mm、3mm、3.5mm、4mm、4.5mm或5mm,优选约2mm至4mm。还认为本发明颗粒的含量和/或结构可以帮助减少氮的挥发。

[0050] 在以下各部分中将进一步详细讨论本发明的这些和其他非限制性方面。

[0051] A. UCS肥料颗粒的制备过程

[0052] 本发明的UCS颗粒可以使用图1A、图1B、或图1C或其组合所示的制粒系统制备。制粒系统可以是能够处理浆料的连续过程。制粒系统可包括混合区(混合)。混合区可以在连续搅拌釜反应器中。在混合区中,在混合单元(例如连续搅拌釜反应器)中可以组合固体尿素(例如新鲜尿素颗粒)(图1A)、硫酸钙(例如石膏)和水以形成含水浆料。在一些情况下,在混合区中混合化学计量过量的尿素,例如对于每一摩尔的硫酸钙混合多于四摩尔的尿素。在一些情况下,对于每一摩尔硫酸钙,过量尿素为至少、等于或介于5摩尔、6摩尔、7摩尔、8摩尔、9摩尔和10摩尔或多于10摩尔中的任何两者之间的尿素。在一些情况下,含水浆料的

水含量为12重量%至20重量%，12重量%至16重量%或13重量%至15重量%。出人意料地发现，使用该量的水仍然产生像流体一样且可泵送的浆料。在一些情况下，水含量由未结合或不包含在尿素或硫酸钙中的水提供。可以使用高水平的混合（例如，大于200rpm的搅拌器rpm）来促进UCS加合物的形成，以减少形成所需的热量。附加地或可替代地，可以使用尿素溶液（参见图1B）和/或尿素熔化物，并且可以将其引入混合区。可以将任何形式的水合或非水合的硫酸钙（例如，无水硫酸钙、半水合硫酸钙和二水合硫酸钙）用作硫酸钙。然后可以将这些具有不同水合度的硫酸钙转化为适合于UCS加合物形成的二水合硫酸钙。另外地或可替代地，可以使用硫酸钙浆料（参见图1B），并且可以将其引入混合区。尿素溶解是吸热过程。任选地，可以将混合区的温度升高，以1) 增加加合物的形成，2) 减少所需的水量，和/或3) 降低含水浆料的黏度。可以通过任何合适的或已知的方式提供热量。在一些情况下，使用水蒸气。任选地使用水蒸气可以抑制周围环境的热量吸收，因此无需额外的能量即可降低混合区的温度要求。通过水蒸气注入，可以将尿素迅速溶解，同时将周围材料保持在高温下，该温度可以优选为约80°C至100°C或其中的任何范围或值。不希望受理论的束缚，认为尿素应在溶液中部分或完全溶解，以将尿素换成二水合硫酸钙组合物中的水，从而形成UCS加合物。可以在混合区中或在任何其他时间将另外的活性或非活性成分添加到含水浆料中。

[0053] 或者，可以将尿素溶解在水溶液中，可以将硫酸钙形成浆料，或者可以在进入混合区之前进行两者（预混合）（图1B）。因此，进入混合区的全部或部分水可以进入尿素溶液和/或硫酸钙浆料中。

[0054] 同样作为替代，在混合区中制备的含有UCS加合物的含水浆料可以离开混合区并进入第二混合区，在第二混合区中可以将另外的活性或非活性成分添加到含水浆料中。在一些实施方案中，添加氨和硫酸以在放热反应中制备硫酸铵，其可以进一步驱动UCS加合物的制备并从浆料中蒸发水。可以将氨和硫酸添加到任何一个区域中以制备硫酸铵和/或产生热量。

[0055] 在一些情况下，含水浆料离开混合区或第二混合区，并且可以进入结合水释放区（结合水释放）。在结合水释放区中，可以将含水浆料与未反应的硫酸钙和任选的再循环的UCS加合物和/或任选的尿素混合。随着UCS加合物的产生，硫酸钙中的结合水被释放，进一步促进了向UCS加合物的转化。结合水释放区的温度可以是80°C至100°C，优选85°C至95°C，或至少、等于或介于80°C、85°C、90°C和95°C中任何两者之间。

[0056] 尽管在图中显示，但是任选地，浆料可以离开结合水释放区并进入稳定区（稳定化），在此处可以继续混合尿素、硫酸钙、UCS加合物和水的混合物。在一些实施方案中，可以将UCS加合物回收（UCS回收）添加至任何一个区域以帮助维持混合物的稠度。可以将另外的活性或非活性成分添加到浆料中。

[0057] 物料离开稳定区、结合水区、混合区或第二混合区的状态可以是半湿颗粒，其可以很容易地“在用手挤压时形成球”。如果物料太干，则制粒减少，导致离开干燥器的物料中的产品分数降低。如果物料太“湿”（趋向于泥浆），则存在UCS“泥浆”黏附在干燥器表面的风险，导致堆积在干燥器表面上。在一些情况下，可以在离开稳定区期间或之后将物料制成颗粒。

[0058] 干燥颗粒可以使得团聚以形成固体颗粒，还可以形成晶体桥以使UCS加合物结晶。

在一些实施方案中,将氨和硫酸在稳定区和/或任选的制粒区添加到物料中(图1C),和/或在离开结合水释放区和/或稳定区之后,添加到物料中。在一些实施方案中,将颗粒在干燥区中干燥或进一步干燥(干燥)(图1C)。氨和硫酸的添加在放热反应中生成硫酸铵,这可以进一步驱动UCS加合物的制备和/或从材料中蒸出水。在一些情况下,添加足够量的氨和硫酸以除去所有或基本上所有的游离水。在一些情况下,通过放热反应将物料充分干燥,使得物料不必或不需随后进入干燥器或干燥区。

[0059] 该物料可以进入干燥器(干燥机)(例如旋转干燥器)以减少物料中的自由水的量(图1A和图1C)。在物料干燥过程中,颗粒的形成也可能发生或继续。对进出干燥区的物料的观察证实,制粒和UCS加合物转化在干燥器内继续进行。发现干燥器的操作条件对于实现所需的干燥水平同时促进尿素加合物转化非常重要。干燥器的工作温度还可用于调节UCS回收物料重新进入制粒系统的温度。连续工作可以通过干燥器出口温度(由出口气体测量)为80°C至90°C,优选在85°C至88°C或其中的任何值或范围来实现。如果出口温度升至90°C至95°C以上,则组合物可能会熔化,在干燥器内部形成熔融物质。

[0060] B. 掺合肥料组合物或复合肥料组合物

[0061] 本发明的UCS颗粒也可以包含在包含其他肥料例如其他肥料颗粒的掺合肥料组合物或复合肥料组合物中。可以根据特定类型的土壤、气候或其他生长条件的特殊需要选择其他肥料,以最大限度地提高UCS颗粒增强植物生长和提高作物产量的功效。其他肥料颗粒可以是尿素、普通过磷酸钙(SSP)、重过磷酸钙(TSP)、硫酸铵、磷酸一铵(MAP)、磷酸二铵(DAP)、氯化钾(MOP)和/或硫酸钾(SOP)等的颗粒。

[0062] C. UCS肥料颗粒的使用方法

[0063] 本发明的UCS肥料颗粒可用于增加土壤中氮含量和促进植物生长的方法中。这样的方法可以包括向土壤施用有效量的包含本发明的UCS肥料颗粒的组合物。该方法可以包括增加农作物、树木、观赏植物等例如棕榈、椰子、水稻、小麦、玉米、大麦、燕麦和大豆等的生长和产量。该方法可以包括将本发明的UCS肥料颗粒施用于土壤、生物、液体载体、液体溶剂等中的至少一种。

[0064] 可以从本发明的肥料中受益的植物的非限制性实例包括藤本植物、树木、灌木、茎秆植物、蕨类等。植物可以包括果园作物、藤本植物、观赏植物、粮食作物、木材和收获的植物。植物可以包括裸子植物、被子植物和/或蕨类植物。裸子植物可包括来自南洋杉科、柏科、松科、罗汉松科、金松科(Sciadopitaceae)、红豆杉科、苏铁科和银杏科的植物。被子植物可以包括以下科的植物:槭树科、龙舌兰科、漆树科、番荔枝科、夹竹桃科、冬青科、五加科、棕榈科、日光兰科、菊科、小檗科、桦木科、紫葳科、木棉科、紫草科、橄榄科、黄杨科、白樟科、大麻科、白花菜科、忍冬科、番木瓜科、木麻黄科、卫矛科、连香树科、可可李科、藤黄科、使君子科、山茱萸科、鞣木科、大维逊李科、柿树科、胡颓子科、杜鹃花科、大戟科、蝶形花科、壳斗科、茶藨子科、金缕梅科、七叶树科、八角茴香科、胡桃科、樟科、玉蕊科、千屈菜科、木兰科、金虎尾科、锦葵科、野牡丹科、楝科、桑科、辣木科、文定果科、苦檻蓝科、杨梅科、紫金牛科、桃金娘科、南青冈科、紫茉莉科、珙桐科、铁青树科、木犀科、酢浆草科、露兜树科、罂粟科、叶下珠科、海桐花科、悬铃木科、禾本科、蓼科、山龙眼科、安石榴科、鼠李科、红树科、蔷薇科、茜草科、芸香科、杨柳科、无患子科、山榄科、苦木科、茄科、省沽油科、梧桐科、旅人蕉科、安息香科、海人树科、山矾科、怪柳科、山茶科、假轮叶科、瑞香科、椴树科、榆科、马鞭草

科、和/或葡萄科。

[0065] 可以通过在将肥料组合物施用于土壤之后的不同时间测量土壤中的氮含量来确定包含本发明的UCS肥料颗粒的组合物有效性。可以理解,不同的土壤具有不同的特性,这会影响土壤中氮的稳定性。通过在相同条件下在相同土壤中进行并列比较,也可以将肥料组合物有效性直接与其他肥料组合物进行比较。

[0066] 如上所述,本发明的UCS肥料颗粒的独特方面之一是它们的密度可以大于水。这可以使颗粒沉入水中而不是漂浮在水中。在旨在施用于至少部分或完全浸没在水中的农作物的情况下,这尤其有益。这种作物的非限制性实例是水稻,因为稻田中的地面通常浸没在水中。因此,可以进行将UCS颗粒施用到这些作物上,使得颗粒均匀地分布在浸没在水中的地面上。相比之下,密度小于水的颗粒将倾向于留在水中或水面上,这可能导致颗粒被冲走和/或颗粒的聚结,这两种情况均不会使颗粒均匀分配到浸没在水中的地面上。

[0067] D. 组合物

[0068] UCS颗粒可以单独使用,也可以与其他肥料活性物质和微量营养素结合使用。在制粒过程开始时或以后的任何阶段,可以将其他肥料活性成分和微量营养素与尿素和硫酸钙一起添加。

[0069] 另外的添加剂的非限制性实例可以是微量营养素、主要营养素和次要营养素。微量营养素是无机或有机金属化合物,例如硼、铜、铁、氯化物、锰、钼、镍或锌的植物学可接受形式。主要营养素是可以向植物输送氮、磷和/或钾的物料。含氮的主要营养素可包括尿素、硝酸铵、硫酸铵、磷酸二铵、磷酸一铵、尿素-甲醛或其组合。次要营养素是可以向植物输送钙、镁和/或硫的物质。次要营养素可包括石灰、石膏、过磷酸钙或其组合。例如,在一些情况下,UCS颗粒可包含硫酸钙、硫酸钾、硫酸镁或其组合。

[0070] 在一个方面,UCS颗粒可包含一种或多种抑制剂。该抑制剂可以是脲酶抑制剂或硝化抑制剂,或其组合。在一个方面,UCS颗粒可包含脲酶抑制剂和硝化抑制剂。在一个方面,抑制剂可以是脲酶抑制剂。合适的脲酶抑制剂包括但不限于N-(正丁基)硫代磷酸三酰胺(NBTPT)和二氨基磷酸苯酯(PPDA)。在一个方面,UCS肥料颗粒可包含NBTPT或PPDA或其组合。在另一个方面,抑制剂可以是硝化抑制剂。合适的硝化抑制剂包括但不限于3,4-二甲基吡唑磷酸盐(DMPP)、双氰胺(DCD)、硫脲(TU)、2-氯-6-(三氯甲基)-吡啶(氯草定)、可以按照商品名**氯唑灵®**通过美国的OHP Inc.获得的5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噁二唑、2-氨基-4-氯-6-甲基嘧啶(AM)、2-巯基苯并噻唑(MBT)或2-磺酰胺基噻唑(ST)及其任何组合。在一个方面,硝化抑制剂可包括DMPP、DCD、TU、氯草定、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噁二唑、AM、MBT或ST、或其组合。在一个方面,UCS肥料颗粒可包含NBTPT、DMPP、TU、DCD、PPDA、氯草定、5-乙氧基-3-三氯甲基-1,2,4-噁二唑、AM、MBT或ST或其组合。

实施例

[0071] 将通过具体实施例更详细地描述本发明。提供以下实施例仅用于说明性目的,并不旨在以任何方式限制本发明。本领域技术人员将容易地认识到可以改变或修改以产生基本相同结果的各种非关键参数。

[0072] 实施例1

[0073] (制备UCS肥料颗粒的实验室规模方法)

[0074] 通过使用图1A至图1C以及发明详述的A部分中描述的系统,进行了用于制备本发明的UCS肥料颗粒的实验室规模方法。出人意料地发现,当在反应中使用化学计量过量的尿素(例如,对于每一摩尔硫酸钙使用超过四摩尔的尿素)时,其水分含量低至12重量%,确保了快速转化并保持浆料在可接受的流体状或“可泵送”状态下。

[0075] 将尿素和石膏的混合物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以不同比例的尿素、石膏和水添加到热水中。尿素的氮含量为约46重量%,水分含量为约0.3重量%或低于0.3重量%。石膏的钙含量为约24重量%,硫含量为约18重量%,水分含量为约25重量%。添加额外的水以形成浆料。将含水混合物加热至约90°C,并持续搅拌15分钟。测试在不同的反应温度(80°C、90°C、100°C、110°C)和不同的搅拌(驻留)时间(10分钟和15分钟)下制备的重复样品。反应使用粒状尿素、磨碎的尿素、熔化的尿素和70重量%的尿素溶液,或其组合。反应在室温下进行。

[0076] 关于实验室规模方法的结论包括以下。(1)基于浆料形成的实验确定,最适合尿素转化的温度为80°C。将形成尿素转化的温度提高到110°C几乎没有改善。使用尿素熔化物进行尿素转化也不能改善尿素转化率。(2)确定原料的水含量很大。不希望受理论的束缚,认为水充当了转化的“引发剂”,溶解了尿素并使其可用来代替石膏中的水合水。从浆料实验中确定,当使用等于或低于化学计量浓度的尿素浓度来形成UCS加合物时,水分含量为18重量%至22重量%,既可以确保尿素快速转化,又可以将浆料保持在可接受的流体状或“可泵送”状态而浆料不固化。出人意料的是,当在反应中使用化学计量过量的尿素时,水分含量低至12重量%,可以实现快速转化,并且将浆料保持在可接受的流体状“可泵送”条件下,而不会固化。根据转鼓制粒试验,确定优选水分含量高于5重量%以观察尿素转化率。但是,实验室转鼓测试一旦开始就无法“保持”水分条件,因此很可能在整个测试过程中水分都流失了,从而降低了转化率。(3)搅拌促进了尿素(迅速溶解形成溶液)和石膏之间的相互作用。

[0077] 实施例2

[0078] (UCS浆料和UCS肥料颗粒的表征)

[0079] 含有游离尿素(未结合在加合物中的尿素)的肥料掺合物或复合肥料难以制粒,并且由于尿素与其他肥料反应性,通常不稳定。尿素可以反应生成水,从而可以溶解剩余的游离尿素,并提高尿素与肥料中其他成分反应的能力。这种连锁反应会很快使肥料无法使用。因此,在过去,制备用于肥料的尿素加合物例如UCS加合物的目的始终是在加合物中使尽可能多的游离尿素结合。因此,在过去,UCS加合物的制备方案避免了使用化学计量过量的量的尿素,从而可以最小化或避免产物中的游离尿素。

[0080] 出人意料地发现,在UCS加合物的制备中使用化学计量过量的尿素(对于每一摩尔硫酸钙使用多于四摩尔的尿素)会产生稳定的、包含UCS加合物的产物,其还含有比使用其他方法(例如,使用化学计量的量的尿素,可以达到最大27重量%的元素氮)可能更高含量的元素氮(例如,33重量%至40重量%)。该稳定产物单独或与其他植物有益剂组合提供了有吸引力的肥料。不受理论的束缚,认为UCS加合物的晶体结构可以使得额外的尿素分子结合在UCS加合物晶体中,作为晶格的一部分,或者UCS加合物在游离尿素周围结晶,从而防止其与UCS颗粒的其他成分和其他肥料反应。

[0081] 表1提供了使用图1A至图1C和发明详述A部分中描述的浆料制备方法的UCS浆料和UCS颗粒的表征数据。以一定比例的反应物进行反应,以提供约717kg尿素/公吨的UCS最终产物和约283kg石膏/公吨的UCS终产物。

[0082] 表1

[0083] (UCS颗粒33-0-0+5%S+5%Ca的平均化学和物理分析)

用于制备UCS颗粒的UCS浆料的分析			
水量(重量%)	总氮(重量%)	硫(重量%)	钙(重量%)
0	33	5	5
1	32.67	4.95	4.95
2	32.34	4.9	4.9
3	32.01	4.85	4.85
4	31.68	4.8	4.8
5	31.35	4.75	4.75
6	31.02	4.7	4.7
7	30.69	4.65	4.65
8	30.36	4.6	4.6
9	30.03	4.55	4.55
10	29.7	4.5	4.5
11	29.37	4.45	4.45
12	29.04	4.4	4.4
13	28.71	4.35	4.35
14	28.38	4.3	4.3
15	28.05	4.25	4.25
16	27.72	4.2	4.2
17	27.39	4.15	4.15
18	27.06	4.1	4.1
19	26.73	4.05	4.05
20	26.4	4	4
21	26.07	3.95	3.95
22	25.74	3.9	3.9
23	25.41	3.85	3.85
24	25.08	3.8	3.8
25	24.75	3.75	3.75
26	24.42	3.7	3.7
27	24.09	3.65	3.65
28	23.76	3.6	3.6
29	23.43	3.55	3.55
30	23.1	3.5	3.5
颗粒分析			
颗粒的化学分析(颗粒的重量%)			
总氮	34.2		
硫	5.1		
钙	5.5		
水分	0.54		
颗粒的物理分析			
粒度>4mm的批次%	20 %		
粒度为2mm至4mm的批次%	58 %		
粒度为1mm至4mm的批次%	78 %		
粒度为1mm至2mm的批次%	20 %		
粒度<1mm的批次%	1 %		
压碎强度	5.1 kgf/颗粒		

[0084]

[0085] 氮含量的化学分析是采用AOAC官方方法993.13.1996(AOAC国际)中所述的燃烧技术通过肥料中总氮来确定的。钙含量通过在ISO 10084,1992(国际标准化组织)中描述的通

过原子吸收光谱法测定钙来确定。硫含量通过ISO 10084,1992(国际标准化组织)中所述的重量硫酸钡法测定。

[0086] 使用标准筛测试方法确定粒度。

[0087] 压碎强度通过商用压缩测试仪(Chatillon压缩测试仪)确定。将直径2mm至4mm的单个颗粒放置在已安装的平坦(不锈钢)表面上,并通过连接至压缩测试仪的扁平端杆(不锈钢)施加压力。安装在压缩测试仪中的压力计测量了使颗粒破裂所需的压力(以千克计)。测试至少25个颗粒,并将这些测量的平均值作为压碎强度,单位为千克。(参见方法#IFDC S-115肥料测定的物理性质手册-IFDC 1993)。结果表明该制剂具有可接受的压碎强度(>2kgf/颗粒)。参见表1。

[0088] 实施例3

[0089] (硫酸和氨的添加)

[0090] 当通过浆料工艺制造UCS时,所得浆料需要足够的水含量以维持从反应器系统到制粒机的浆料的流体状态。该水有两个主要缺点。首先,制粒中的回收率必须大幅度提高以吸收浆料水分。回收率大约为8至10:1,这会导致更高的能源成本和较不灵活的工作条件。第二,必须将大部分浆料水蒸发以制备粒状产物。

[0091] 已经确定,通过利用氨与硫酸的放热反应在含水浆料中(原位)制备硫酸铵,含水浆料中的全部或部分水从浆料中蒸发。这样,避免或减少了通过其他方式干燥含水浆料的成本。此外,UCS产物中硫酸铵的存在提高了肥料的性能,因为施用UCS产物后,水溶性肥料硫酸铵就可以容易地被作物利用。还发现制备的硫酸铵的量除去了含水浆料中的所有或几乎所有的游离水,并且没有不利地影响UCS产物中的元素氮或元素硫含量。

[0092] 通过改变用于制备硫酸铵的氨和硫酸的量来确定从含水浆料中除去的水的量。对于每一摩尔硫酸使用两摩尔氨。使用无水氨和98重量%硫酸的溶液以最小化添加到浆料中的水量。表2总结了通过制备硫酸铵除去水的结果。已经发现,以含水浆料的9重量%至10重量%的量制备硫酸铵可以除去高达78.4kg水/公吨的制备的UCS。使用另外的硫酸铵会蒸发大量的水。如上所述,还发现,在含水浆料中需要少于20重量%的水来制备UCS产物,在一些情况下使用低至12重量%的水,并且浆料保持流体状的状态。因此,在含水浆料中制备硫酸铵可以除去含水浆料中的所有、基本上全部或部分游离水。可以原位生产另外的量的硫酸铵,或者也可以将其添加到浆料中。在一些情况下,产生的硫酸铵的量最多为UCS产物的30重量%,并且可以添加的最高量为50重量%。

[0093] 表2

[0094] (通过制备硫酸铵除去水)

制备的硫酸铵 (浆料的重量%)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
蒸发的水 (kg/公吨的UCS产品)	78.4	70.6	62.8	54.9	47.1	39.2	31.4	23.5	15.7	7.8	0.0

[0096] 实施例4

[0097] (增加压碎强度)

[0098] 期望具有足够硬的肥料颗粒,以在颗粒的处理、运输、储存和施用期间避免或消除

压碎。如果吸入或摄入压碎肥料颗粒产生的粉尘,其可能具有刺激性和危险性。肥料颗粒的压碎也会导致产物流失。通过以上实施例2中所述的相同试验测试了包含UCS和2重量%或更多于2重量%的MgO的颗粒的硬度,并且确定MgO显著改善了压碎强度。在一些情况下,是通过在颗粒中添加MgSO₄来实现MgO含量。作为非限制性实施例,含UCS的颗粒中2重量%的MgO提供了12.8N/颗粒的颗粒硬度,比不含MgO的含UCS颗粒的硬度增加了19.6% (10.7N/颗粒)。作为另一个非限制性实施例,含UCS的颗粒中4重量%的MgO提供了41.6N/颗粒的颗粒硬度,比不含MgO的含UCS颗粒的硬度增加了288.8%。

[0099] 已经发现,通过每公吨UCS产物添加125.0kg的MgSO₄七水合物,在本发明的UCS产物中获得了2重量%的MgO。也可以或可替代地使用无水MgSO₄、MgSO₄一水合物或MgSO₄七水合物将MgO添加到颗粒中。

[0100] 实施例5

[0101] (相容性)

[0102] 本发明的稳定的UCS加合物颗粒比其他稳定的UCS加合物颗粒含有更高含量的元素氮。与其他UCS加合物颗粒相比,对尿素的稳定性提高、生产成本降低以及氮含量更高,使得本发明的UCS加合物颗粒单独和在掺合肥料或复合肥料中成为有吸引力的肥料产品。已经确定,UCS加合物颗粒与各种典型的肥料原料(例如DAP、MAP、尿素、MOP和SOP)相容,并且比尿素相容性更高。因此,UCS加合物颗粒可用于提供一系列的氮-磷-硫(NPS)、氮-硫(NS)、氮-钾-硫(NKS)和氮-磷-钾(NPK)等级。以下表3至表11中的显示了多种等级的制剂的非限制性实例以及每种制剂的营养素浓度和营养素比率(除非另有说明,以最终掺合物的重量%显示)。

[0103] 表3

[0104] (UCS加合物颗粒+DAP掺合物)

[0105]

掺合或混合(%)		营养素浓度(%)			营养素比例	
UCS	DAP	N	P ₂ O ₅	S	N:P	N:S
0	100	18	46	0	0.39	
5	95	18.75	43.7	0.25	0.43	75.00
10	90	19.5	41.4	0.5	0.47	39.00
15	85	20.25	39.1	0.75	0.52	27.00
20	80	21	36.8	1	0.57	21.00
25	75	21.75	34.5	1.25	0.63	17.40
30	70	22.5	32.2	1.5	0.70	15.00
35	65	23.25	29.9	1.75	0.78	13.29
40	60	24	27.6	2	0.87	12.00
45	55	24.75	25.3	2.25	0.98	11.00
50	50	25.5	23	2.5	1.11	10.20
55	45	26.25	20.7	2.75	1.27	9.55
60	40	27	18.4	3	1.47	9.00
65	35	27.75	16.1	3.25	1.72	8.54
70	30	28.5	13.8	3.5	2.07	8.14
75	25	29.25	11.5	3.75	2.54	7.80
80	20	30	9.2	4	3.26	7.50
85	15	30.75	6.9	4.25	4.46	7.24
90	10	31.5	4.6	4.5	6.85	7.00
95	5	32.25	2.3	4.75	14.02	6.79
100	0	33	0	5		6.60

[0106] 表4

[0107] (UCS加合物颗粒+MAP掺合物)

[0108]

掺合或混合 (%)		营养素浓度 (%)			营养素比例	
UCS	MAP	N	P ₂ O ₅	S	N:P	N:S
0	100	11	52	0	0.21	
5	95	12.1	49.4	0.25	0.24	48.40
10	90	13.2	46.8	0.5	0.28	26.40
15	85	14.3	44.2	0.75	0.32	19.07
20	80	15.4	41.6	1	0.37	15.40
25	75	16.5	39	1.25	0.42	13.20
30	70	17.6	36.4	1.5	0.48	11.73
35	65	18.7	33.8	1.75	0.55	10.69
40	60	19.8	31.2	2	0.63	9.90
45	55	20.9	28.6	2.25	0.73	9.29
50	50	22	26	2.5	0.85	8.80
55	45	23.1	23.4	2.75	0.99	8.40
60	40	24.2	20.8	3	1.16	8.07
65	35	25.3	18.2	3.25	1.39	7.78
70	30	26.4	15.6	3.5	1.69	7.54
75	25	27.5	13	3.75	2.12	7.33
80	20	28.6	10.4	4	2.75	7.15
85	15	29.7	7.8	4.25	3.81	6.99
90	10	30.8	5.2	4.5	5.92	6.84
95	5	31.9	2.6	4.75	12.27	6.72
100	0	33	0	5		6.60

[0109] 表5

[0110] (UCS加合物颗粒+尿素掺合物)

[0111]

掺合或混合 (%)		营养素浓度 (%)		营养素比例
UCS	尿素	N	S	N:S
0	100	46	0	
5	95	45.35	0.25	181.40
10	90	44.7	0.5	89.40
15	85	44.05	0.75	58.73
20	80	43.4	1	43.40
25	75	42.75	1.25	34.20

[0112]

掺合或混合 (%)		营养素浓度 (%)		营养素比例
UCS	尿素	N	S	N:S
30	70	42.1	1.5	28.07
35	65	41.45	1.75	23.69
40	60	40.8	2	20.40
45	55	40.15	2.25	17.84
50	50	39.5	2.5	15.80
55	45	38.85	2.75	14.13
60	40	38.2	3	12.73
65	35	37.55	3.25	11.55
70	30	36.9	3.5	10.54
75	25	36.25	3.75	9.67
80	20	35.6	4	8.90
85	15	34.95	4.25	8.22
90	10	34.3	4.5	7.62
95	5	33.65	4.75	7.08
100	0	33	5	6.60

[0113] 表6

[0114] (UCS加合物颗粒+钾碱掺合物(SOP))

[0115]

掺合或混合 (%)		营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	SOP	N	K ₂ O	S	Ca	N:K ₂ O
60	40	19.8	20	10.2	3	1.0
65	35	21.45	17.5	9.55	3.25	1.2
70	30	23.1	15	8.9	3.5	1.5
75	25	24.75	12.5	8.25	3.75	2.0
80	20	26.4	10	7.6	4	2.6
85	15	28.05	7.5	6.95	4.25	3.7
90	10	29.7	5	6.3	4.5	5.9
95	5	31.35	2.5	5.65	4.75	12.5
100	0	33	0	5	5	

[0116] 表7

[0117] (UCS加合物颗粒+MOP掺合物)

掺合或混合(%)		营养素浓度(%)				营养素比例
UCS	MOP	N	K ₂ O	S	Ca	N:K ₂ O
50	50	16.5	30	2.5	2.5	0.6
55	45	18.15	27	2.75	2.75	0.7
60	40	19.8	24	10.2	3	0.8
65	35	21.45	21	9.55	3.25	1.0
70	30	23.1	18	8.9	3.5	1.3
75	25	24.75	15	8.25	3.75	1.7
80	20	26.4	12	7.6	4	2.2
85	15	28.05	9	6.95	4.25	3.1
90	10	29.7	6	6.3	4.5	5.0
95	5	31.35	3	5.65	4.75	10.5
100	0	33	0	5	5	

[0118]

[0119] 表8

[0120] (UCS加合物颗粒+DAP+MOP掺合物)

[0121]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	MOP	DAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
437	50	513	23.7	23.6	3	2.2	1.0
425.5	75	499.5	23.0	23.0	4.5	2.1	1.0
414	100	486	22.4	22.4	6	2.1	1.0
404.8	120	475.2	21.9	21.9	7.2	2.0	1.0
395.6	140	464.4	21.4	21.4	8.4	2.0	1.0
386.4	160	453.6	20.9	20.9	9.6	1.9	1.0
377.2	180	442.8	20.4	20.4	10.8	1.9	1.0
368	200	432	19.9	19.9	12	1.8	1.0
358.8	220	421.2	19.4	19.4	13.2	1.8	1.0
349.6	240	410.4	18.9	18.9	14.4	1.7	1.0
340.4	260	399.6	18.4	18.4	15.6	1.7	1.0
331.2	280	388.8	17.9	17.9	16.8	1.7	1.0
322	300	378	17.4	17.4	18	1.6	1.0
312.8	320	367.2	16.9	16.9	19.2	1.6	1.0
303.6	340	356.4	16.4	16.4	20.4	1.5	1.0
294.4	360	345.6	15.9	15.9	21.6	1.5	1.0
285.2	380	334.8	15.4	15.4	22.8	1.4	1.0
276	400	324	14.9	14.9	24	1.4	1.0
540	100	360	24.3	16.6	6	2.7	1.5
528	120	352	23.8	16.2	7.2	2.64	1.5
516	140	344	23.2	15.8	8.4	2.58	1.5
504	160	336	22.7	15.5	9.6	2.52	1.5
492	180	328	22.1	15.1	10.8	2.46	1.5
480	200	320	21.6	14.7	12	2.4	1.5
468	220	312	21.1	14.4	13.2	2.34	1.5
456	240	304	20.5	14.0	14.4	2.28	1.5
444	260	296	20.0	13.6	15.6	2.22	1.5
432	280	288	19.4	13.2	16.8	2.16	1.5
420	300	280	18.9	12.9	18	2.1	1.5

[0122]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	MOP	DAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
621	100	279	25.5	12.8	6	3.105	2.0
607.2	120	272.8	24.9	12.5	7.2	3.036	2.0
593.4	140	266.6	24.4	12.3	8.4	2.967	2.0
579.6	160	260.4	23.8	12.0	9.6	2.898	2.0
565.8	180	254.2	23.2	11.7	10.8	2.829	2.0
552	200	248	22.7	11.4	12	2.76	2.0
538.2	220	241.8	22.1	11.1	13.2	2.691	2.0
524.4	240	235.6	21.5	10.8	14.4	2.622	2.0
510.6	260	229.4	21.0	10.6	15.6	2.553	2.0
496.8	280	223.2	20.4	10.3	16.8	2.484	2.0
483	300	217	19.8	10.0	18	2.415	2.0
117	100	783	18.0	36.0	6	0.585	0.5
114.4	120	765.6	17.6	35.2	7.2	0.572	0.5
111.8	140	748.2	17.2	34.4	8.4	0.559	0.5
109.2	160	730.8	16.8	33.6	9.6	0.546	0.5
106.6	180	713.4	16.4	32.8	10.8	0.533	0.5
104	200	696	16.0	32.0	12	0.52	0.5
101.4	220	678.6	15.6	31.2	13.2	0.507	0.5
98.8	240	661.2	15.2	30.4	14.4	0.494	0.5
96.2	260	643.8	14.8	29.6	15.6	0.481	0.5
93.6	280	626.4	14.4	28.8	16.8	0.468	0.5
91	300	609	14.0	28.0	18	0.455	0.5
88.4	320	591.6	13.6	27.2	19.2	0.442	0.5
85.8	340	574.2	13.2	26.4	20.4	0.429	0.5
83.2	360	556.8	12.8	25.6	21.6	0.416	0.5
80.6	380	539.4	12.4	24.8	22.8	0.403	0.5
78	400	522	12.0	24.0	24	0.39	0.5

[0123] 表9

[0124] (UCS加合物颗粒+DAP+SOP掺合物)

[0125]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	SOP	DAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
437	50	513	23.7	23.6	2.5	3.085	1.0
425.5	75	499.5	23.0	23.0	3.75	3.4775	1.0
414	100	486	22.4	22.4	5	3.87	1.0
404.8	120	475.2	21.9	21.9	6	4.184	1.0
395.6	140	464.4	21.4	21.4	7	4.498	1.0

[0126]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度(%)				营养素比例
UCS	SOP	DAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
386.4	160	453.6	20.9	20.9	8	4.812	1.0
377.2	180	442.8	20.4	20.4	9	5.126	1.0
368	200	432	19.9	19.9	10	5.44	1.0
358.8	220	421.2	19.4	19.4	11	5.754	1.0
349.6	240	410.4	18.9	18.9	12	6.068	1.0
340.4	260	399.6	18.4	18.4	13	6.382	1.0
331.2	280	388.8	17.9	17.9	14	6.696	1.0
322	300	378	17.4	17.4	15	7.01	1.0
540	100	360	24.3	16.6	5	4.5	1.5
528	120	352	23.8	16.2	6	4.8	1.5
516	140	344	23.2	15.8	7	5.1	1.5
504	160	336	22.7	15.5	8	5.4	1.5
492	180	328	22.1	15.1	9	5.7	1.5
480	200	320	21.6	14.7	10	6	1.5
468	220	312	21.1	14.4	11	6.3	1.5
456	240	304	20.5	14.0	12	6.6	1.5
444	260	296	20.0	13.6	13	6.9	1.5
432	280	288	19.4	13.2	14	7.2	1.5
420	300	280	18.9	12.9	15	7.5	1.5
621	100	279	25.5	12.8	5	4.905	2.0
607.2	120	272.8	24.9	12.5	6	5.196	2.0
593.4	140	266.6	24.4	12.3	7	5.487	2.0
579.6	160	260.4	23.8	12.0	8	5.778	2.0
565.8	180	254.2	23.2	11.7	9	6.069	2.0
552	200	248	22.7	11.4	10	6.36	2.0
538.2	220	241.8	22.1	11.1	11	6.651	2.0
524.4	240	235.6	21.5	10.8	12	6.942	2.0
510.6	260	229.4	21.0	10.6	13	7.233	2.0
496.8	280	223.2	20.4	10.3	14	7.524	2.0
483	300	217	19.8	10.0	15	7.815	2.0
117	100	783	18.0	36.0	5	2.385	0.5
114.4	120	765.6	17.6	35.2	6	2.732	0.5
111.8	140	748.2	17.2	34.4	7	3.079	0.5
109.2	160	730.8	16.8	33.6	8	3.426	0.5
106.6	180	713.4	16.4	32.8	9	3.773	0.5
104	200	696	16.0	32.0	10	4.12	0.5
101.4	220	678.6	15.6	31.2	11	4.467	0.5
98.8	240	661.2	15.2	30.4	12	4.814	0.5
96.2	260	643.8	14.8	29.6	13	5.161	0.5

[0127]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	SOP	DAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
93.6	280	626.4	14.4	28.8	14	5.508	0.5
91	300	609	14.0	28.0	15	5.855	0.5
88.4	320	591.6	13.6	27.2	16	6.202	0.5
85.8	340	574.2	13.2	26.4	17	6.549	0.5
83.2	360	556.8	12.8	25.6	18	6.896	0.5
80.6	380	539.4	12.4	24.8	19	7.243	0.5
78	400	522	12.0	24.0	20	7.59	0.5
75.4	420	504.6	11.6	23.2	21	7.937	0.5
72.8	440	487.2	11.2	22.4	22	8.284	0.5
70.2	460	469.8	10.8	21.6	23	8.631	0.5
67.6	480	452.4	10.4	20.8	24	8.978	0.5
65	500	435	10.0	20.0	25	9.325	0.5
62.4	520	417.6	9.6	19.2	26	9.672	0.5
59.8	540	400.2	9.2	18.4	27	10.019	0.5
57.2	560	382.8	8.8	17.6	28	10.366	0.5
54.6	580	365.4	8.4	16.8	29	10.713	0.5
52	600	348	8.0	16.0	30	11.06	0.5

[0128] 表10

[0129] (UCS加合物颗粒+MAP+MOP掺合物)

[0130]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	MOP	MAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
522.5	50	427.5	21.9	22.2	3	2.6125	1.0
508.75	75	416.25	21.4	21.6	4.5	2.54375	1.0
495	100	405	20.8	21.1	6	2.475	1.0
484	120	396	20.3	20.6	7.2	2.42	1.0
473	140	387	19.9	20.1	8.4	2.365	1.0
462	160	378	19.4	19.7	9.6	2.31	1.0
451	180	369	18.9	19.2	10.8	2.255	1.0
440	200	360	18.5	18.7	12	2.2	1.0
429	220	351	18.0	18.3	13.2	2.145	1.0
418	240	342	17.6	17.8	14.4	2.09	1.0
407	260	333	17.1	17.3	15.6	2.035	1.0
396	280	324	16.6	16.8	16.8	1.98	1.0
385	300	315	16.2	16.4	18	1.925	1.0
374	320	306	15.7	15.9	19.2	1.87	1.0
363	340	297	15.2	15.4	20.4	1.815	1.0

[0131]

掺合或混合(kg/公吨)			营养素浓度(%)				营养素比例
UCS	MOP	MAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
352	360	288	14.8	15.0	21.6	1.76	1.0
341	380	279	14.3	14.5	22.8	1.705	1.0
330	400	270	13.9	14.0	24	1.65	1.0
594	100	306	23.0	15.9	6	2.97	1.4
580.8	120	299.2	22.5	15.6	7.2	2.904	1.4
567.6	140	292.4	21.9	15.2	8.4	2.838	1.4
554.4	160	285.6	21.4	14.9	9.6	2.772	1.4
541.2	180	278.8	20.9	14.5	10.8	2.706	1.4
528	200	272	20.4	14.1	12	2.64	1.4
514.8	220	265.2	19.9	13.8	13.2	2.574	1.4
501.6	240	258.4	19.4	13.4	14.4	2.508	1.4
488.4	260	251.6	18.9	13.1	15.6	2.442	1.4
475.2	280	244.8	18.4	12.7	16.8	2.376	1.4
462	300	238	17.9	12.4	18	2.31	1.4
666	100	234	24.6	12.2	6	3.33	2.0
651.2	120	228.8	24.0	11.9	7.2	3.256	2.0
636.4	140	223.6	23.5	11.6	8.4	3.182	2.0
621.6	160	218.4	22.9	11.4	9.6	3.108	2.0
606.8	180	213.2	22.4	11.1	10.8	3.034	2.0
592	200	208	21.8	10.8	12	2.96	2.0
577.2	220	202.8	21.3	10.5	13.2	2.886	2.0
562.4	240	197.6	20.7	10.3	14.4	2.812	2.0
547.6	260	192.4	20.2	10.0	15.6	2.738	2.0
532.8	280	187.2	19.6	9.7	16.8	2.664	2.0
518	300	182	19.1	9.5	18	2.59	2.0
279	100	621	16.0	32.3	6	1.395	0.5
272.8	120	607.2	15.7	31.6	7.2	1.364	0.5
266.6	140	593.4	15.3	30.9	8.4	1.333	0.5
260.4	160	579.6	15.0	30.1	9.6	1.302	0.5
254.2	180	565.8	14.6	29.4	10.8	1.271	0.5
248	200	552	14.3	28.7	12	1.24	0.5
241.8	220	538.2	13.9	28.0	13.2	1.209	0.5
235.6	240	524.4	13.5	27.3	14.4	1.178	0.5
229.4	260	510.6	13.2	26.6	15.6	1.147	0.5
223.2	280	496.8	12.8	25.8	16.8	1.116	0.5
217	300	483	12.5	25.1	18	1.085	0.5
210.8	320	469.2	12.1	24.4	19.2	1.054	0.5
204.6	340	455.4	11.8	23.7	20.4	1.023	0.5
198.4	360	441.6	11.4	23.0	21.6	0.992	0.5

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	MOP	MAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
192.2	380	427.8	11.0	22.2	22.8	0.961	0.5
186	400	414	10.7	21.5	24	0.93	0.5

[0133] 表11

[0134] (UCS加合物颗粒+MAP+SOP掺合物)

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	SOP	MAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
495	100	405	20.8	21.1	5	4.275	1.0
484	120	396	20.3	20.6	6	4.58	1.0
473	140	387	19.9	20.1	7	4.885	1.0
462	160	378	19.4	19.7	8	5.19	1.0
451	180	369	18.9	19.2	9	5.495	1.0
440	200	360	18.5	18.7	10	5.8	1.0
429	220	351	18.0	18.3	11	6.105	1.0
418	240	342	17.6	17.8	12	6.41	1.0
407	260	333	17.1	17.3	13	6.715	1.0
396	280	324	16.6	16.8	14	7.02	1.0
385	300	315	16.2	16.4	15	7.325	1.0
374	320	306	15.7	15.9	16	7.63	1.0
363	340	297	15.2	15.4	17	7.935	1.0
352	360	288	14.8	15.0	18	8.24	1.0
341	380	279	14.3	14.5	19	8.545	1.0
330	400	270	13.9	14.0	20	8.85	1.0
594	100	306	23.0	15.9	5	4.77	1.4
580.8	120	299.2	22.5	15.6	6	5.064	1.4
567.6	140	292.4	21.9	15.2	7	5.358	1.4
554.4	160	285.6	21.4	14.9	8	5.652	1.4
541.2	180	278.8	20.9	14.5	9	5.946	1.4
528	200	272	20.4	14.1	10	6.24	1.4
514.8	220	265.2	19.9	13.8	11	6.534	1.4
501.6	240	258.4	19.4	13.4	12	6.828	1.4
488.4	260	251.6	18.9	13.1	13	7.122	1.4
475.2	280	244.8	18.4	12.7	14	7.416	1.4
462	300	238	17.9	12.4	15	7.71	1.4
666	100	234	24.6	12.2	5	5.13	2.0
651.2	120	228.8	24.0	11.9	6	5.416	2.0

[0136]

掺合或混合 (kg/公吨)			营养素浓度 (%)				营养素比例
UCS	SOP	MAP	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	S	N:P ₂ O ₅
636.4	140	223.6	23.5	11.6	7	5.702	2.0
621.6	160	218.4	22.9	11.4	8	5.988	2.0
606.8	180	213.2	22.4	11.1	9	6.274	2.0
592	200	208	21.8	10.8	10	6.56	2.0
577.2	220	202.8	21.3	10.5	11	6.846	2.0
562.4	240	197.6	20.7	10.3	12	7.132	2.0
547.6	260	192.4	20.2	10.0	13	7.418	2.0
532.8	280	187.2	19.6	9.7	14	7.704	2.0
518	300	182	19.1	9.5	15	7.99	2.0
503.2	320	176.8	18.6	9.2	16	8.276	2.0
488.4	340	171.6	18.0	8.9	17	8.562	2.0
473.6	360	166.4	17.5	8.7	18	8.848	2.0
279	100	621	16.0	32.3	5	3.195	0.5
272.8	120	607.2	15.7	31.6	6	3.524	0.5
266.6	140	593.4	15.3	30.9	7	3.853	0.5
260.4	160	579.6	15.0	30.1	8	4.182	0.5
254.2	180	565.8	14.6	29.4	9	4.511	0.5
248	200	552	14.3	28.7	10	4.84	0.5
241.8	220	538.2	13.9	28.0	11	5.169	0.5
235.6	240	524.4	13.5	27.3	12	5.498	0.5
229.4	260	510.6	13.2	26.6	13	5.827	0.5
223.2	280	496.8	12.8	25.8	14	6.156	0.5
217	300	483	12.5	25.1	15	6.485	0.5
210.8	320	469.2	12.1	24.4	16	6.814	0.5
204.6	340	455.4	11.8	23.7	17	7.143	0.5
198.4	360	441.6	11.4	23.0	18	7.472	0.5
192.2	380	427.8	11.0	22.2	19	7.801	0.5
186	400	414	10.7	21.5	20	8.13	0.5

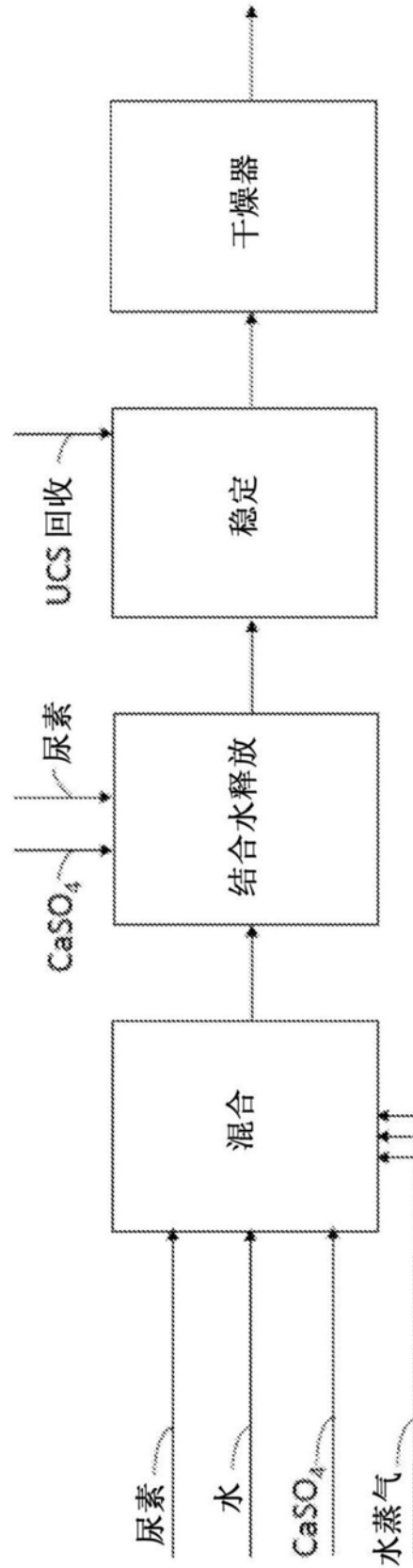


图1A

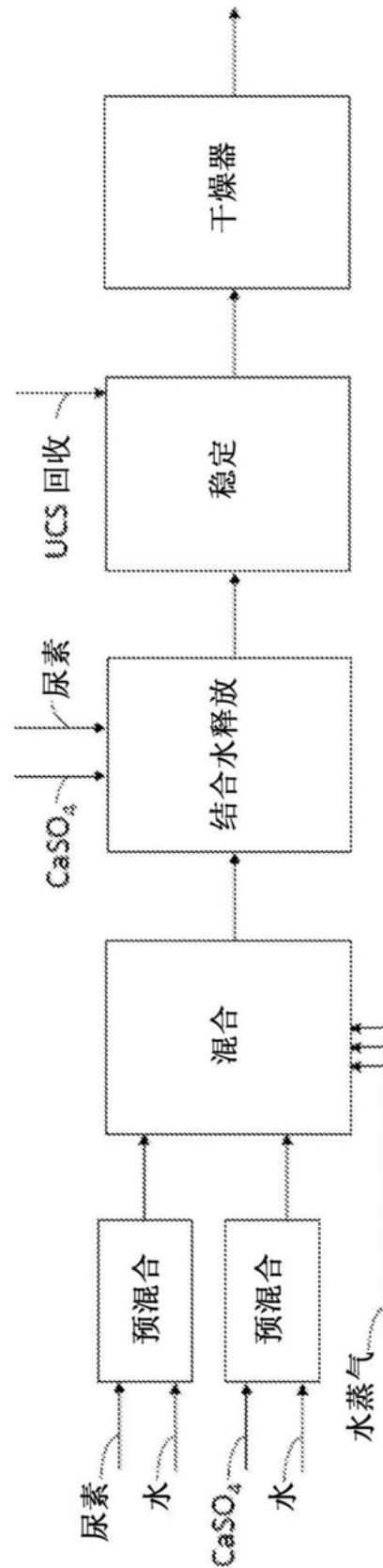


图1B

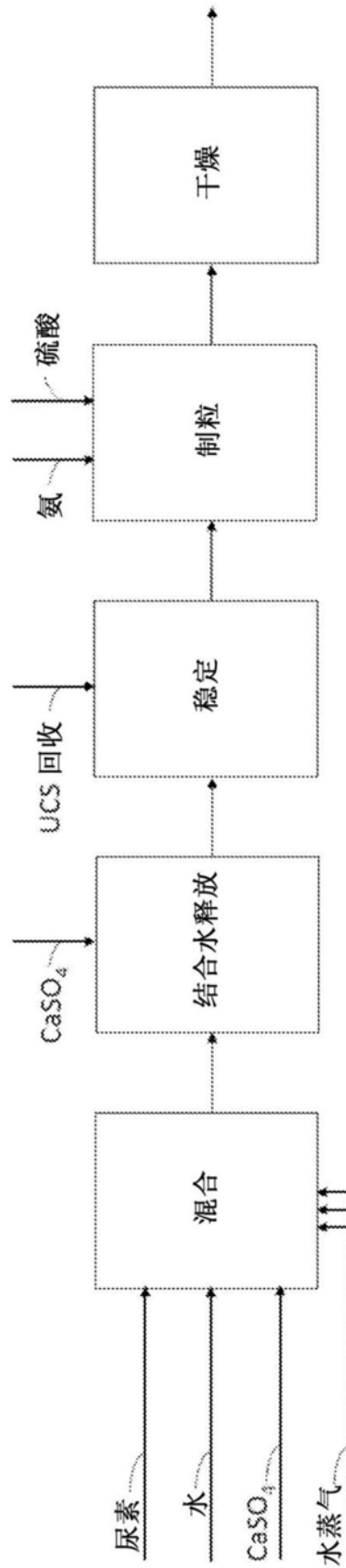


图1C