



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106915976 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201510988949. 1

(22) 申请日 2015. 12. 25

(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 冯军强 张凌云 任光耀
殷有忠 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.

C05C 5/04(2006. 01)

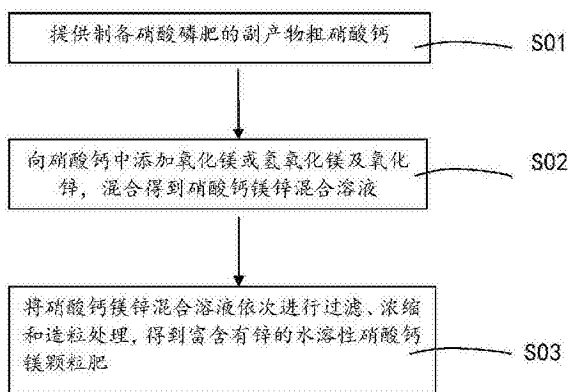
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法

(57) 摘要

本发明适用于肥料制备技术领域, 提供了一种利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法, 包括以下步骤: 提供制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙; 向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁及氧化锌, 混合得到硝酸钙镁锌混合溶液; 将所述硝酸钙镁锌混合溶液依次进行过滤、浓缩和造粒处理, 得到富含微量元素锌的水溶性硝酸钙镁颗粒肥。本发明直接使用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙作为钙源, 不需再通过外部引入钙源, 有效降低了硝酸磷肥原料成本; 同时引入氧化锌参与中和反应, 拓展了硝酸钙镁肥的使用, 补充了作物的微量元素含量, 可增加果实外观色泽和光洁度, 改善果实品质和产量, 提升果品等级。



1. 利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,包括以下步骤:

提供制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙;

向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌进行中和反应,混合得到硝酸钙镁锌混合溶液;

将所述硝酸钙镁锌混合溶液依次进行过滤、浓缩和造粒处理,得到富含有锌的水溶性硝酸钙镁颗粒肥。

2. 如权利要求1所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,以所述富锌的硝酸钙镁颗粒肥的总重为100%计,水溶性镁的重量百分比为1.0~6.5%;水溶性钙的重量百分比为10~16%;水溶性锌的重量百分比为0.002~0.02%。

3. 如权利要求1所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH为6.0~7.0。

4. 如权利要求3所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌进行中和反应的步骤后,还包括使用硝酸对所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH值进行调节处理。

5. 如权利要求4所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,在使用硝酸对所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH值进行调节处理之前及之后,分别将所述硝酸钙镁锌混合溶液进行粗滤和精滤分离处理,滤去不溶物。

6. 如权利要求1-5任一所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,所述浓缩处理的蒸发温度为150~155℃。

7. 如权利要求1-5任一所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,所述造粒处理的温度为50~90℃,压力为-100~-500Pa。

8. 如权利要求1-5任一所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,在所述造粒处理步骤后,还包括对所述硝酸钙镁颗粒肥进行过筛处理,得到粒径为1~4mm的硝酸钙镁颗粒肥。

9. 如权利要求1-5任一所述的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,其特征在于,在所述造粒处理步骤后,还包括冷却处理,所述冷却处理的温度为30~50℃,压力为-100~-500Pa,湿度≤60%。

利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法

技术领域

[0001] 本发明属于肥料制备技术领域,尤其涉及利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备一种富含锌的硝酸钙镁肥的方法。

背景技术

[0002] 硝酸钙镁肥是一种重要的水溶性肥料,其主要包括硝酸钙和硝酸镁两种水溶性盐。其中,硝酸钙镁肥中含有的硝态氮可直接被植物吸收,快速为植物补充营养;水溶性钙可以促进土壤中氮、磷、钾的吸收,增加作物的抵抗力;水溶性镁可提高作物体内叶绿素的含量,促进光合作用。

[0003] 现有制备硝酸钙镁肥的方法,通常是将钙镁硝酸盐原料进行混合后处理,如发明专利CN103833444A之硝酸钙镁复盐型复合肥的制备方法是质量比为(3.5~0.1):1的硝酸镁和硝酸钙配置成混合水溶液;然后将混合水溶液浓缩为总质量比为50~90%的浓缩液;浓缩液输送至30~110M高位槽中在85~130℃条件下连续从0.5~3.0MM的喷头喷出,经空气冷却后,制得硝酸钙镁复合肥产品。该产品特征在于复合肥中硝酸镁、硝酸钙总的质量比50~90%,结晶水的质量比为10~50%,硝酸镁与硝酸钙的质量比3.5~0.1:1。而发明专利CN104211482A提供的多功能高钙肥中,是将硝酸铵钙50~70%份、硝酸镁30~60%和硼酸1~5%混合均匀,加热烘干后,研磨成50~200目的粉末从而制得高钙肥。上述方法生产硝酸钙镁肥均采用直接将硝酸镁和钙硝酸盐混配后造粒制得硝酸钙镁肥,因此能耗和综合成本高,且自动化程度低。

[0004] 发明专利CN 104326771A中,利用磷尾矿添加石灰和氢氧化钙中和滤液中的游离酸,使PH调为6.5~7,经过滤、真空浓缩干燥等工序后制得硝酸钙镁肥产品。然而,该方法生产硝酸钙镁肥,存在以下问题:首先,由于磷尾矿中残渣多,引起设备负荷大,产量较低;其次,该法未能使尾矿中的钙盐充分活化,以致需要重新引入外部钙盐,钙利用率不足;再次,需消耗硝酸和尾矿反应,耗酸量大,成本较高。

[0005] 另外,上述制得各类硝酸钙镁肥产品,均不含有微量元素锌,然而对于有些经济作物来说,需要提高坐果率,这样要另外施加相应的肥料做补充,无疑增加了作物的生产成本。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富含微量元素锌的硝酸钙镁肥的方法,不仅可降低原料成本,而且可以提高硝酸钙镁肥的品质,增加作物的坐果率。

[0007] 本发明提供的利用硝酸磷肥副产物硝酸钙制备富锌的硝酸钙镁肥的方法,包括以下步骤:

[0008] 提供制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙;

[0009] 向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌进行中和反应,混合得到硝酸

钙镁锌混合溶液；

[0010] 将所述硝酸钙镁锌混合溶液依次进行过滤、浓缩和造粒处理，得到富含锌的水溶性硝酸钙镁颗粒肥。

[0011] 优选地，以所述富锌的硝酸钙镁颗粒肥的总重为100%计，水溶性镁的重量百分比为1.0~6.5%；水溶性钙的重量百分比为10~16%；水溶性锌的重量百分比为0.002~0.02%。

[0012] 优选地，所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH为6.0~7.0。

[0013] 进一步地，向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌进行中和反应的步骤后，还包括使用硝酸对所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH值进行调节处理。

[0014] 更进一步地，在使用硝酸对所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH值进行调节处理之前及之后，分别将所述硝酸钙镁锌混合溶液进行粗滤和精滤分离处理，滤去不溶物。

[0015] 优选地，所述浓缩处理的蒸发温度为150~155℃。

[0016] 优选地，所述造粒处理的温度为50~90℃，压力为-100~-500Pa。

[0017] 进一步地，在所述造粒处理步骤后，还包括对所述硝酸钙镁颗粒肥进行过筛处理，得到粒径为1~4mm的硝酸钙镁颗粒肥。

[0018] 进一步地，在所述造粒处理步骤后，还包括冷却处理，所述冷却处理的温度为30~50℃，压力为-100~-500Pa，湿度≤60%。

[0019] 本发明具有下列技术效果；

[0020] (1)本发明直接使用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙作为钙源，不需再通过外部引入钙源，有效降低了原料成本；

[0021] (2)采用氧化镁或氢氧化镁中和所述粗硝酸钙中的游离酸，避免了废渣的产生和排放，降低了生产设备的负荷，提高了产量，符合绿色环保理念；

[0022] (3)本发明制备的富锌的硝酸钙镁肥为水溶性产品，有利于拓展硝酸钙镁肥的使用，补充作物的微量元素含量，增加果实外观色泽和光洁度，改善果实品质和产量，提升果品等级；

[0023] (4)本发明不需要消耗硝酸原料，可使得原料成本进一步降低，且工艺流程简单易控，易于实现产业化。

附图说明

[0024] 图1是本发明提供的利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备硝酸钙镁肥的方法流程示意图；

[0025] 图2是本发明实施例提供的利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备硝酸钙镁肥的方法流程示意图。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。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。

[0027] 如图1所示，本发明提供了一种利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备富含锌的硝酸

钙镁肥的方法,包括以下步骤:

[0028] S01.提供制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙;

[0029] S02.向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌进行中和反应,混合得到硝酸钙镁锌混合溶液;

[0030] S03.将所述硝酸钙镁锌混合溶液依次进行过滤、浓缩和造粒处理,得到富含锌的水溶性硝酸钙镁颗粒肥。

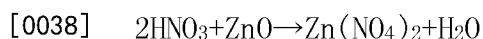
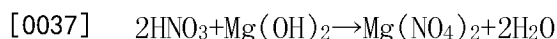
[0031] 本发明制备的富含锌的硝酸钙镁肥,补充了微量元素锌,锌是作物生长元素,参与生长素的代谢,锌能促进吲哚乙酸合成和丝氨酸合成色氨酸,而色氨酸是生长素的前身,缺锌时,农作物体内吲哚乙酸合成锐减,农作物生长发育停滞,叶片变小。在微量元素中,锌还是蛋白质合成最突出的元素,锌能促进蛋白质代谢,还是核糖和蛋白质的组成部分,而且也是保护核糖核蛋白结构完整性所必需。农作物缺锌时往往会造成开花少、结果不正常状况。补充微量元素锌能促进作物生长发育,提高产量10-30%,能显著改善作物的品质。而硝态氮可直接被植物吸收,快速为植物补充营养,水溶性钙可以促进土壤中氮、磷、钾的吸收,可增加作物的抵抗力;水溶性镁可提高作物体内叶绿素的含量,促进光合作用。上述富锌的硝酸钙镁颗粒肥主要应用于玉米、水稻、小麦、棉花、油菜、果树、蔬菜、大豆、花生、马铃薯、烟草等作物。

[0032] 上述步骤S01中,制备硝酸磷肥的过程中,会产生大量的副产物粗硝酸钙。特别是冷冻法制备硝酸磷肥的过程,每生产100吨硝酸磷肥约副产粗硝酸钙60吨。所述粗硝酸钙中,主要含有大量的四水硝酸钙晶体,此外,以所述粗硝酸钙的总重为100%计,还含有游离硝酸6%,氟硅酸和磷酸0.6%,水分32%,硝酸镁、硝酸铁和硝酸铝合计0.2%,酸不溶物0.09%。大量的粗硝酸钙若不加以处理,一方面,造成了资源的大量浪费,不利于生产成本的控制;另一方面,粗硝酸钙的大量囤积,容易增加环境的负荷,不符合绿色环保理念。本发明以制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙作为原料,为所述硝酸钙镁肥的制备提供钙源和氮源,使得所述硝酸钙镁肥的制备过程中不需要引入外部钙源和氮源,大幅度降低了生产成本。

[0033] 本发明制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙为溶液状态。作为本发明的优选,所述粗硝酸钙的温度为60~90℃,可保证所述粗硝酸钙溶液具有较好的流动性;同时所述硝酸钙不会因为温度过低形成硝酸钙结晶而造成管道堵塞。

[0034] 上述步骤S02中,向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁以及氧化锌,一方面,利用氧化镁或氢氧化镁及氧化锌,可中和所述硝酸钙中的游离酸(反应式如下所示),充分活化所述硝酸钙中的钙离子,同时,达到粗调混合溶液中的PH值的目的;另一方面,通过添加所述氧化镁或氢氧化镁,提供 Mg^{2+} 离子,为所述硝酸钙镁肥的制备提供了镁源。

[0035] 上述步骤反应方程式:



[0039] 作为本发明的优选,所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH为6.0~7.0。该优选的PH值范围,可以使得本发明实施例获得的肥料不仅适用于北方碱性土壤,也可适用南方酸性土壤,不易造成土壤板结;此外,上述PH值范围的所述硝酸钙镁肥料产品可改善土壤结构。

[0040] 所述氧化镁或氢氧化镁及氧化锌添加的量,以所述粗硝酸钙中钙离子的浓度及其最终得到的产品中水溶性钙、镁的含量来具体确定。具体地,以最终得到的所述硝酸钙镁颗粒肥的总重为100%计,所述硝酸钙镁颗粒肥中镁的重量百分含量为1.0~6.5%;钙的质量百分含量为10~16%;锌含量0.002~0.02%,所述氧化镁或氢氧化镁、氧化锌添加的量,可以依次进行计算。

[0041] 本发明具体实施中,单纯通过添加所述氧化镁或氢氧化镁及氧化锌可能还不能实现所述硝酸钙镁锌混合溶液的上述PH范围。这种情况下,作为优选,在所述添加氧化镁或氢氧化镁及氧化锌的步骤后,还包括使用硝酸对所述硝酸钙镁混合溶液的PH值进行调节处理,使得所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH为6.0~7.0。

[0042] 作为本发明的进一步,为了避免前述处理给所述硝酸钙镁锌混合溶液中各组成元素的含量造成误差或波动,影响所述硝酸钙镁肥的性能,可以采用补加氧化镁或氢氧化镁、氧化锌、粗硝酸钙的形式对所述硝酸钙镁混合溶液进行微调处理,使得各组成元素的含量更加符合所述硝酸钙镁肥的使用要求。上述步骤S03中,将所述硝酸钙镁锌混合溶液进行干燥处理,可在中和反应完成后,在使用硝酸对所述硝酸钙镁锌混合溶液的PH值进行调节处理之前,可先将硝酸钙镁锌混合溶液进行粗滤处理,分离出不溶物废渣;调节PH值后,将所述硝酸钙镁锌混合溶液再次做精滤分离处理,滤去不溶物,特别是酸不溶物。作为优选,所述干燥处理采用压滤机实现,所述压滤机中空气压力设置为0.4~0.8MPa。

[0043] 所述干燥处理后,进入强制循环蒸发器,对获得的滤液进行浓缩处理,所述浓缩处理的蒸发温度为150~155℃。作为具体的优选,所述浓缩处理的方法为:

[0044] 将所述硝酸钙镁混合溶液置于蒸发给料槽中,调整蒸发器中压蒸汽温度为190℃~220℃、压力为1.5MPa~2.5MPa;

[0045] 以中压饱和蒸汽的冷凝液作为热源进一步加热所述硝酸钙镁混合溶液,使其温度由100℃升至130℃左右,最终进入蒸发器;

[0046] 蒸发器内用中压饱和蒸汽作为热源,通过调节中压蒸汽量,将硝酸钙镁溶液加热至沸点150~155℃进行蒸发,蒸发产生的气液混合物出蒸发器进入蒸发分离器中;在蒸发分离器内膨胀闪蒸,并进行气液分离,蒸发分离器内的压力为:-0.008~-0.012MPa。蒸发分离后聚集在蒸发分离器底部的蒸发液自流入造粒给料槽中。

[0047] 本发明具体实施时,可将所述浓缩处理后得到的硝酸钙镁浓缩物进行造粒处理。所述造粒处理中,温度和压力对造粒得到的硝酸钙镁颗粒肥的性能有一定影响。具体的,温度过低成粒效果差;温度过高肥料颗粒强度低,易粉化。当压力过大时,容易造成所述硝酸钙镁颗粒肥的破碎;当压力过小时,得到的所述硝酸钙镁颗粒肥紧实度不够,容易粉化,特别是在运输过程中容易粉化。作为本发明的优选,所述造粒处理的温度为50~90℃,压力为-100~-500Pa。

[0048] 作为进一步优选,为了获得粒度均匀的所述硝酸钙镁颗粒肥,在所述造粒处理步骤后,还包括对所述硝酸钙镁颗粒肥进行过筛处理,得到粒径为1~4mm的硝酸钙镁颗粒肥。

[0049] 在所述造粒处理步骤后,还可以包括进行冷却处理,所述冷却处理的温度为30~50℃,压力为-100~-500Pa,湿度≤60%。

[0050] 进一步的,还可以对造粒得到的所述硝酸钙镁颗粒肥进行防板结处理。

[0051] 本发明提供的利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备硝酸钙镁肥的方法,直接使用硝

酸磷肥工业副产物粗硝酸钙作为钙源,不需再通过外部引入钙源,降低了原料成本;同时,采用氧化镁或氢氧化镁中和所述粗硝酸钙中的游离酸,避免了废渣的产生和排放,降低了生产设备的负荷,提高了产量,符合绿色环保理念;此外,本发明利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备硝酸钙镁肥的方法,不需要消耗硝酸原料,使得原料成本进一步降低,且工艺流程简单易控,易于实现产业化。通过本发明方法制备的硝酸钙镁肥,为全水溶性肥料产品,可提高果实外观色泽和光洁度,改善果实品质和产量,提高果品等级。

[0052] 下面结合具体实施例进行说明,应当理解的是,下述实施例仅作为一个具体实施例对本发明实施例技术方案进行说明,并不表示为本发明实施例的唯一技术方案。

[0053] 实施例:

[0054] 一种利用硝酸磷肥副产物粗硝酸钙制备钙重量百分含量为16.8%、镁重量百分含量为2.2%、锌重量百分含量为0.02%的硝酸钙镁肥的方法,包括以下步骤,如图2所示:

[0055] S11.提供制备硝酸磷肥的副产物粗硝酸钙:将硝酸磷肥冷冻结晶后粗硝酸钙,经过滤分离打至粗硝酸钙液缓冲槽,由粗硝酸钙泵输送至中和反应槽1;

[0056] S12.向所述硝酸钙中添加氧化镁或氢氧化镁和氧化锌,混合得到硝酸钙镁锌混合溶液,具体包括以下步骤:

[0057] S121.根据检测获得的粗硝酸钙浓度中钙的含量(如粗硝酸钙质量浓度为60%),设定氧化镁(或氢氧化镁)和氧化锌的添加量,调节粗硝酸钙溶液、氧化镁、氧化锌质量比为30.7:1:0.006(钙、镁、锌质量比为4.5:1:0.0033);

[0058] S122.将所述氧化镁(或氢氧化镁)从中和槽顶部料斗下至皮带秤计量后输送至中和反应槽1;

[0059] S123.氧化锌用螺旋输送机输送至中和反应槽1,氧化镁(或氢氧化镁)、氧化锌和所述粗硝酸钙中的游离酸(游离酸质量浓度约6%)发生中和反应;

[0060] S13.将所述硝酸钙镁锌混合溶液依次进行过滤、浓缩和造粒处理,得到富锌的水溶性硝酸钙镁颗粒肥,具体包括以下步骤:

[0061] S131.将中和后的滤液打入粗滤给料槽2,由粗滤给料泵输送至板框压滤机3进行压滤(粗滤)处理,分离出不溶物废渣,获得第一滤液;

[0062] S132.压滤后的所述第一滤液进入清液槽4,由清液槽泵浦输送至配比槽5,根据硝酸钙镁锌清液钙镁锌含量比、PH值,补加氧化镁(或氢氧化镁)、氧化锌、硝酸、粗硝酸钙溶液对所述第一滤液进行微调;

[0063] S133.由精滤给料泵输送所述第一滤液至压滤机6再次过滤(精滤)处理,过滤出滤渣后得到第二滤液;

[0064] S134.所述第二滤液进入蒸发给料槽7,由蒸发给料泵输送至预热器8预热,温度由90度升至110度;

[0065] S135.预热处理后的所述第二滤液滤液进入换热器9,蒸发料液温度由110度升高至140度;

[0066] S136.所述第二滤液进入强制循环蒸发器10,使所述第二滤液加热至沸点150~155℃进行蒸发,蒸发完成后进入造粒给料槽12;

[0067] S137.造粒给料槽把料液输送至转鼓造粒机13进行造粒;然后通过筛分14(筛网孔径1mm~4mm),合格尺寸的颗粒经冷却16、防板结处理17后制得硝酸钙镁产品18,筛分不合

格的颗粒经破碎机15破碎后再进入转鼓造粒机13造粒、筛分14、冷却16、、防板结处理17后制得硝酸钙镁产品18。

[0068] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

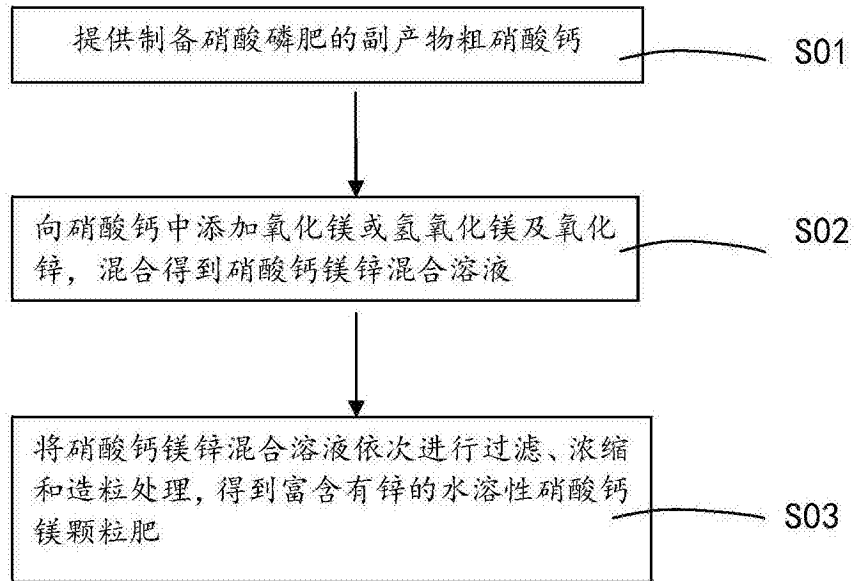


图1

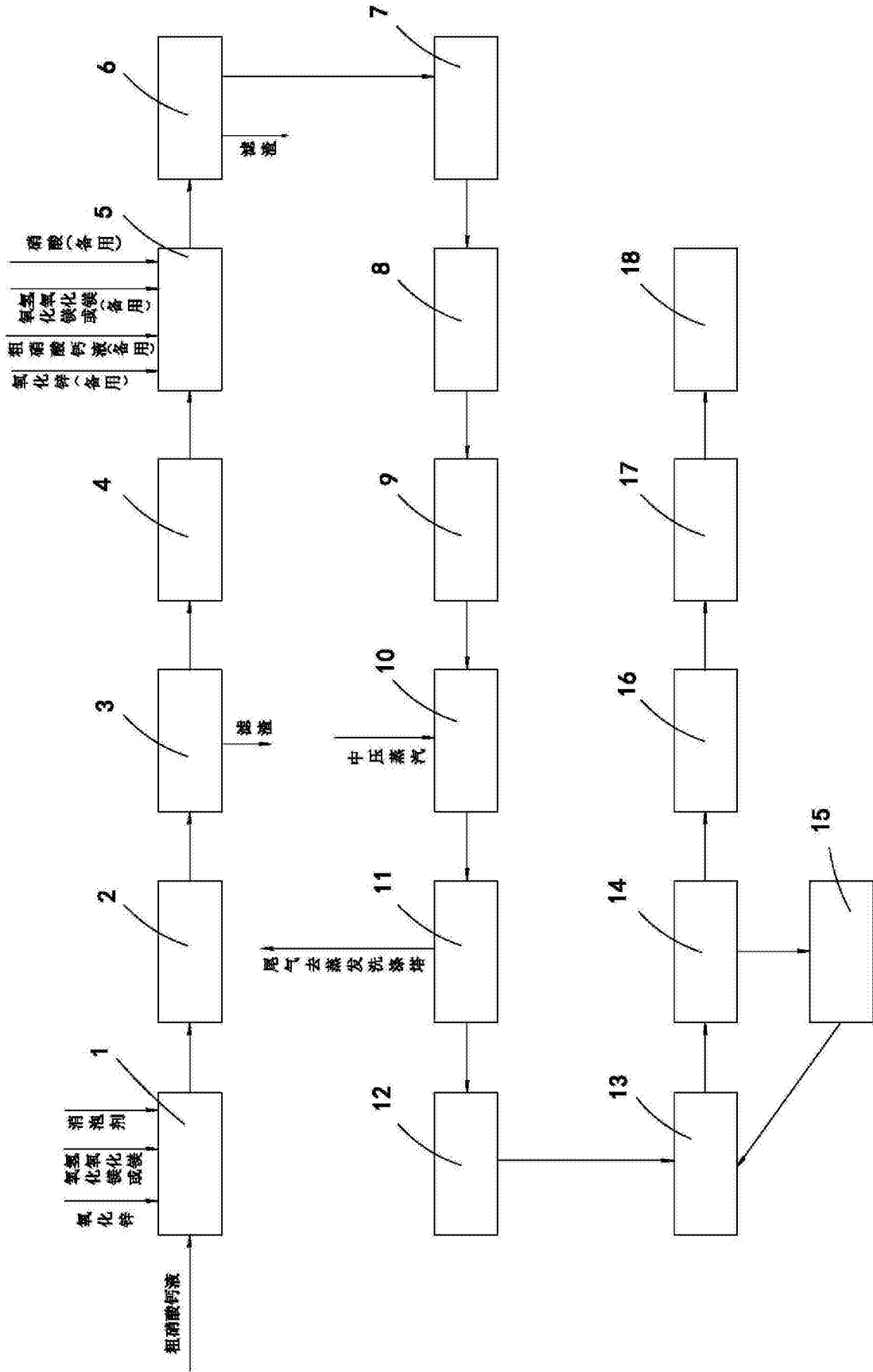


图2