



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105175029 A

(43) 申请公布日 2015.12.23

(21) 申请号 201510577840.9

(22) 申请日 2015.09.11

(71) 申请人 云南云天化股份有限公司

地址 650228 云南省昆明市滇池路 1417 号

(72) 发明人 杨先 师永林 匡家灵 孙玉翠

曾琳钧 张应虎 杨跃华

(74) 专利代理机构 昆明协立知识产权代理事务

所(普通合伙) 53108

代理人 谢嘉

(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

湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷(钾)肥的方法

(57) 摘要

本发明公开了湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷(钾)肥的方法。按照一定的 P_2O_5/N 比将硝酸或硝酸铵加入湿法磷酸淤渣酸中,通入氨气,经反应、造粒、干燥后得到硝酸磷肥;或是在料浆中添加钾盐制备得到硝酸磷钾肥。该方法实现了对湿法磷酸淤渣的充分高效利用,拓宽了硝酸磷钾肥和硝酸磷肥的产品结构。所制得的硝酸磷(钾)肥符合 GB/T10510-2007 标准,且制备工艺简单,可操作性强,反应过程环保,不会产生难以处理的废弃物。

1. 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,包括以下步骤:

(1) 按照 P_2O_5/N 比为 $1:0.3 \sim 1$ 的质量比将硝酸加入淤渣酸中,或是按照 P_2O_5/N 比为 $1:0.5 \sim 2$ 的质量比将硝酸铵加入淤渣酸中,得到料浆 A;

(2) 向料浆 A 中通入氨气,然后在 $40 \sim 110^\circ\text{C}$ 下反应,至反应体系的 $\text{pH} = 5 \sim 8$,得到料浆 B;

(3) 料浆 B 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

(4) 将硝酸磷肥初产品在 $70^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥,即得到硝酸磷肥;

(5) 或者,在步骤 (2) 得到的料浆 B 中按质量比加入 $20\% \sim 25\%$ 钾盐,然后重复步骤 (3) 和步骤 (4) 即得到硝酸磷钾肥。

2. 根据权利要求 1 所述的利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,其特征在于:步骤 (1) 中所述的硝酸的质量浓度为 $53\% \sim 98\%$ 。

3. 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,包括以下步骤:

(1) 将氨气通入淤渣酸中,在 $40 \sim 110^\circ\text{C}$ 下搅拌反应,至反应体系的 $\text{pH} = 5 \sim 8$,得到料浆 C;

(2) 将硝酸铵按照 P_2O_5/N 质量比为 $1:0.5 \sim 2$ 的比例加入料浆 C 中,得到料浆 D;

(3) 料浆 D 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

(4) 将硝酸磷肥初产品在 $70^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥,即得到硝酸磷肥;

(5) 或者,在步骤 (2) 得到的料浆 D 中按质量比加入 $20\% \sim 25\%$ 钾盐,然后重复步骤 (3) 和步骤 (4) 即得到硝酸磷钾肥。

4. 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,包括以下步骤:

(1) 将氨气通入淤渣酸中,在 $40 \sim 110^\circ\text{C}$ 下搅拌反应,至反应体系的 $\text{pH} = 5 \sim 8$,得到料浆 E;

(2) 先对料浆 E 进行干燥,然后按照 P_2O_5/N 质量比为 $1:1 \sim 2$ 的比例加入固体硝酸铵进行干混,得到硝酸磷肥初产品;

(3) 硝酸磷肥初产品再经造粒干燥,即得到硝酸磷肥;

(4) 或者,在硝酸磷肥初产品中按照质量比加入 $20\% \sim 25\%$ 钾盐,然后经造粒干燥得到硝酸磷钾肥。

5. 根据权利要求 1、3 或 4 所述的利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,其特征在于:所述的钾盐为硫酸钾或氯化钾中的一种。

6. 根据权利要求 1、3 或 4 所述的利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,其特征在于:所述淤渣酸的固含量为 $15\% \sim 45\%$, P_2O_5 含量为 $20\% \sim 45\%$ 。

湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷（钾）肥的方法

技术领域

[0001] 本发明属于湿法磷酸生产技术领域，涉及湿法磷酸淤渣酸的再利用，具体是涉及一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法。

背景技术

[0002] 湿法磷酸淤渣酸的来源主要包括：(1) 过滤酸澄清后留下来的底酸；(2) 采用两级浓缩流程时，第一级浓缩后 40% P_2O_5 左右的磷酸澄清后的底流；(3) 浓缩磷酸沉降澄清后的底流，这是湿法磷酸淤渣酸的主要来源；(4) 浓缩磷酸沉降槽底流压滤后的压滤渣；(5) 浓缩磷酸沉降槽底流压滤并洗涤后的压滤渣；(6) 磷酸氨化除杂后剩余的渣；(7) 湿法磷酸溶剂萃取萃余酸等。

[0003] 一般情况下，当市场行情好时，淤渣酸可用于生产 55-MAP、57-DAP、TSP 等产品。但当前化肥市场低迷，产能过剩，供大于求，利用淤渣酸生产出来的等级较低、附加值较低的粉状 MAP、TSP、DAP 没有市场，导致湿法磷酸加工企业不得不将淤渣酸返回磷酸反应槽。淤渣酸返回磷酸反应槽虽然为反应提供了部分品种， P_2O_5 得到回收利用，但是可溶性盐最终在澄清槽或酸槽中因过饱和而析出，再返回，再沉淀，如此反复，形成恶性循环。酸中的可溶性盐长期处于饱和状态，对管道堵塞、设备结垢埋下了隐患；由于可溶性盐的超量，料浆的物理性能恶化，料浆发粘、结晶变得细长，给过滤、浓缩造成一定难度，生产能力下降；同时，对产品酸的粘度、 P_2O_5 浓度、含固量均会造成不良影响。因此，如何有效利用湿法磷酸淤渣酸就成为当前湿法磷酸生产企业亟待解决的技术问题。

[0004] 目前，冷冻法是生产硝酸磷肥使用最广、建厂规模最大的一种方法，它是用物理冷冻方法除去可溶性 CaO，亦称 Odda 法。其过程为：在不锈钢制的酸解槽内，用 $HNO_3 \geq 53\%$ 的硝酸分解磷矿；酸解液分离酸不溶物后，送至不锈钢制的多台结晶槽内，用温度为 $-15^\circ C$ 的冷却剂（20% NH_3 水或 35% $Ca(NO_3)_2$ 溶液）进行间接冷却，使酸解液温度降到 $-5^\circ C$ 左右；此时 CaO 就以 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 形式结晶析出，然后，在过滤机上分离，并用冷硝酸与冷水洗涤，洗酸与洗水返回酸解槽内，分离结晶后的母液主要组成为 H_3PO_4 、 HNO_3 和未结晶的 $Ca(NO_3)_2$ 等。冷冻法的缺点在于：1. 工艺流程长、装置投资高，操作复杂。2. 对原料磷矿要求高，一般要求磷矿的 $P_2O_5 > 32\%$ 。而目前高品位的磷矿来源存在困难。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法，提高淤渣酸的利用率，扩宽硝酸磷（钾）肥的产品结构。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案予以实现。

[0007] 除非另有说明，本发明所采用的百分数均为质量百分数。

[0008] 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法，包括以下步骤：

[0009] (1) 按照 P_2O_5/N 比为 1:0.3 ~ 1 的质量比将硝酸加入淤渣酸中，或是按照 P_2O_5/N 比为 1:0.5 ~ 2 的质量比将硝酸铵加入淤渣酸中，得到料浆 A；

[0010] (2) 向料浆 A 中通入氨气,然后在 40 ~ 110℃ 下反应,至反应体系的 pH = 5 ~ 8,得到料浆 B;

[0011] (3) 料浆 B 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

[0012] (4) 将硝酸磷肥初产品在 70℃ ~ 100℃ 下干燥,即得到硝酸磷肥;

[0013] (5) 或者,在步骤 (2) 得到的料浆 B 中按质量比加入 20% ~ 25% 钾盐,然后重复步骤 (3) 和步骤 (4) 即得到硝酸磷钾肥。

[0014] 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 将氨气通入淤渣酸中,在 40 ~ 110℃ 下搅拌反应,至反应体系的 pH = 5 ~ 8,得到料浆 C;

[0016] (2) 将硝酸铵按照 P_2O_5/N 质量比为 1:0.5 ~ 2 的比例加入料浆 C 中,得到料浆 D;

[0017] (3) 料浆 D 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

[0018] (4) 将硝酸磷肥初产品在 70℃ ~ 100℃ 下干燥,即得到硝酸磷肥;

[0019] (5) 或者,在步骤 (2) 得到的料浆 D 中按质量比加入 20% ~ 25% 钾盐,然后重复步骤 (3) 和步骤 (4) 即得到硝酸磷钾肥。

[0020] 一种利用湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥或硝酸磷钾肥的方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 将氨气通入淤渣酸中,在 40 ~ 110℃ 下搅拌反应,至反应体系的 pH = 5 ~ 8,得到料浆 E;

[0022] (2) 先对料浆 E 进行干燥,然后按照 P_2O_5/N 质量比为 1:1 ~ 2 的比例加入固体硝酸铵进行干混,得到硝酸磷肥初产品;

[0023] (3) 硝酸磷肥初产品再经造粒干燥,即得到硝酸磷肥;

[0024] (4) 或者,在硝酸磷肥初产品中按照质量比加入 20% ~ 25% 钾盐,然后经造粒干燥得到硝酸磷钾肥。

[0025] 作为优化,所述的钾盐为硫酸钾或氯化钾中的一种。

[0026] 作为优化,所述淤渣酸的固含量为 15% ~ 45%, P_2O_5 含量为 20% ~ 45%

[0027] 作为优化,所述硝酸的质量浓度为 53% ~ 98%。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0029] 1、本发明生产的硝酸磷(钾)肥是一种含铵态氮、硝态氮、有效磷等的高浓度复合肥,与传统复合肥相比,肥效快、吸收率高,还具有抗土壤板结的特点。具有易溶于水,易被作物吸收(主动吸收),不被土壤胶体吸附,易随水流失,易发生反硝化作用,能促进钙、镁、钾等的吸收等特点。硝态氮肥能广泛用于各种作物的基肥和追肥,适用于各种类型的土壤。

[0030] 2、本发明所使用的淤渣酸含固量 15% ~ 45%, P_2O_5 含量为 20% ~ 45%,其中还含有 S、Ca、Mg、Fe 等具有农业价值的中、微量元素,以及适宜植物生长的高效营养元素。用其制得的硝酸磷(钾)肥符合 GB/T10510-2007 标准,且制备工艺简单,可操作性强,反应过程环保,不会产生难以处理的废弃物。

[0031] 3、本发明实现了对湿法磷酸淤渣的充分高效利用,拓宽了硝酸磷钾肥和硝酸磷肥的产品结构,在优化提升传统产品的同时,另辟利用新途径,达到产品升级换代的目的。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 至 5 的工艺流程示意图；
图 2 是本发明实施例 6 至 8 的工艺流程示意图；
图 3 是本发明实施例 9 和 10 的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0032] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的详细说明,但附图和实施例并不是对本发明技术方案的限定。

[0033] 实施例 1:

[0034] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥,包括以下制备步骤:

[0035] S1:在反应器中按 P_2O_5/N 比 1:0.3 加入含固量为 15% 的淤渣酸和浓度为 53% 的硝酸,充分搅拌溶解,得到料浆 A;

[0036] S2:向步骤 S1 得到的料浆 A 中通入氨气,控制反应温度 $90^{\circ}C$,至反应体系的 $pH = 6$,得到料浆 B;

[0037] S3:将步骤 S2 得到的料浆 B 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

[0038] S4:将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥,即得到硝酸磷肥,其产品规格:23-23-0,总养分为 46。

[0039] 实施例 2:

[0040] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥,包括以下制备步骤:

[0041] S1:在反应器中按 P_2O_5/N 比 1:0.5 加入含固量为 30% 的淤渣酸和浓度为 60% 的硝酸,充分搅拌溶解,得到料浆 A;

[0042] S2:向步骤 S1 得到的料浆 A 中通入氨气,控制反应温度 $100^{\circ}C$,至反应体系的 $pH = 6$,得到料浆 B;

[0043] S3:将步骤 S2 得到的料浆 B 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

[0044] S4:将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥,即得到硝酸磷肥,其产品规格:20-20-0,总养分为 40。

[0045] 实施例 3:

[0046] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥,包括以下制备步骤:

[0047] S1:在反应器中按 P_2O_5/N 比 1:1 加入含固量为 45% 的淤渣酸和浓度为 68% 的硝酸,充分搅拌溶解,得到料浆 A;

[0048] S2:向步骤 S1 得到的料浆 A 中通入氨气,控制反应温度 $110^{\circ}C$,至反应体系的 $pH = 7$,得到料浆 B;

[0049] S3:将步骤 S2 得到的料浆 B 进行喷浆造粒,得到硝酸磷肥初产品;

[0050] S4:将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥,即得到硝酸磷肥,其产品规格:27-13.5-0,总养分为 41。

[0051] 实施例 4:

[0052] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥,包括以下制备步骤:

[0053] S1:在反应器中按 P_2O_5/N 比 1:0.7 加入含固量为 15% 的淤渣酸以及硝酸铵,充分搅拌溶解,得到料浆 A;

[0054] S2:向步骤 S1 得到的料浆 A 中通入氨气,控制反应温度 $40^{\circ}C$,至反应体系的 $pH =$

6, 得到料浆 B ;

[0055] S3 :将步骤 S2 得到的料浆 B 进行喷浆造粒, 得到硝酸磷肥初产品 ;

[0056] S4 :将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥, 即得到硝酸磷肥, 其产品规格 : 23-23-0, 总养分为 41。

[0057] 实施例 5 :

[0058] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷钾肥, 包括以下制备步骤 :

[0059] S1 :在反应器中按 P_2O_5/N 比为 1:2 加入含固量为 30% 的淤渣酸以及硝酸铵, 充分搅拌溶解, 得到料浆 A ;

[0060] S2 :向步骤 S1 得到的料浆 A 中通入氨气, 控制反应温度 $60^{\circ}C$, 至反应体系的 $pH = 8$, 得到料浆 B ;

[0061] S3 :将步骤 S2 得到的料浆 B 中按质量比加入 20% 硫酸钾, 进行喷浆造粒, 得到硝酸磷钾肥初产品 ;

[0062] S4 :将步骤 S3 得到的硝酸磷钾肥初产品进行干燥, 即得到硝酸磷钾肥, 其产品规格 : 22-10-10, 总养分为 42。

[0063] 实施例 6 :

[0064] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥, 包括以下步骤 :

[0065] S1 :在反应器中加入固含量为 15% 的淤渣酸, 通入氨气控制反应温度 $40^{\circ}C$, 至反应体系的 $pH = 5$, 得到料浆 C ;

[0066] S2 :在料浆 C 中按 P_2O_5/N 比 1:0.5 加入硝酸铵固体, 得到料浆 D ;

[0067] S3 :将步骤 S2 得到的料浆 D 进行喷浆造粒, 得到硝酸磷肥初产品 ;

[0068] S4 :将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥, 即得到硝酸磷肥, 其产品规格 : 23-23-0, 总养分为 46。

[0069] 实施例 7 :

[0070] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥的方法, 包括以下步骤 :

[0071] S1 :在反应器中加入固含量为 30% 的淤渣酸, 通入氨气控制反应温度 $70^{\circ}C$, 至反应体系的 $pH = 6$, 得到料浆 C ;

[0072] S2 :在料浆 C 中按 P_2O_5/N 比 1:0.9 加入硝酸铵固体, 得到料浆 D ;

[0073] S3 :将步骤 S2 得到的料浆 D 进行喷浆造粒, 得到硝酸磷肥初产品 ;

[0074] S4 :将步骤 S3 得到的硝酸磷肥初产品进行干燥, 即得到硝酸磷肥, 其产品规格 : 20-20-0, 总养分为 40。

[0075] 实施例 8 :

[0076] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷钾肥, 包括以下步骤 :

[0077] S1 :在反应器中加入固含量为 45% 的淤渣酸, 通入氨气控制反应温度 $100^{\circ}C$, 至反应体系的 $pH = 7$, 得到料浆 C ;

[0078] S2 :在料浆 C 中按 P_2O_5/N 比 1:2 加入硝酸铵固体, 得到料浆 D ;

[0079] S3 :将步骤 S2 得到的料浆 D 中按质量比加入 25% 氯化钾, 进行喷浆造粒, 得到硝酸磷钾肥初产品 ;

[0080] S4 :将步骤 S3 得到的硝酸磷钾肥初产品进行干燥, 即得到硝酸磷钾肥, 其产品规格 : 20-10-10, 总养分为 40。

[0081] 实施例 9 :

[0082] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷肥,包括以下步骤 :

[0083] S1 :取固含量在 15%的淤渣酸在反应器中,通入氨气控制反应温度 60℃,至反应体系的 pH = 5,得到料浆 E ;

[0084] S2 :将料浆 E 进行干燥,得到产品 F ;

[0085] S3 :按照 P_2O_5/N 比 1:1 加入硝酸铵固体,搅拌均匀再经造粒干燥得到硝酸磷肥产品,其产品规格 :20-20-0,总养分为 40。

[0086] 实施例 10 :

[0087] 湿法磷酸淤渣酸制备硝酸磷钾肥,包括以下步骤 :

[0088] S1 :取固含量在 30%的淤渣酸在反应器中,通入氨气控制反应温度 100℃,至反应体系的 pH = 6,得到料浆 E ;

[0089] S2 :将料浆 E 进行干燥,得到产品 F ;

[0090] S3 :按照 P_2O_5/N 比 1:2 加入硝酸铵固体,并按照质量比加入 20%氢氧化钾,搅拌均匀后造粒干燥得到硝酸磷钾肥产品,其产品规格 :22-10-10,总养分为 42。

[0091] 上述实施例仅仅是为说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其他不同形式的变化。这里无法对所有的实施方式予以穷举。凡是属于本发明的技术方案所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之列。

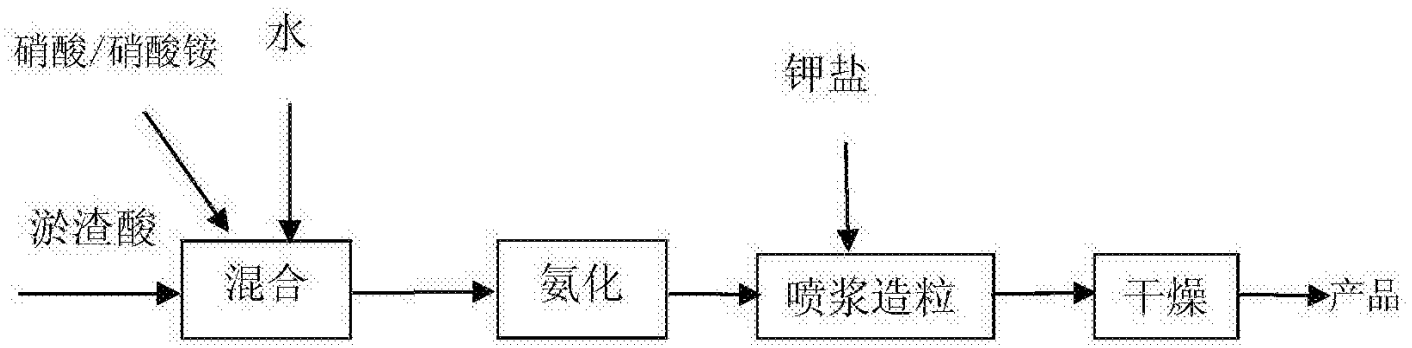


图 1

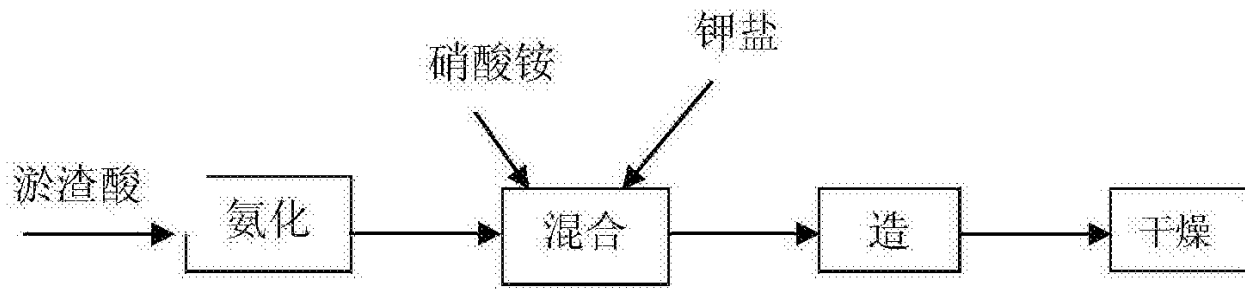


图 2

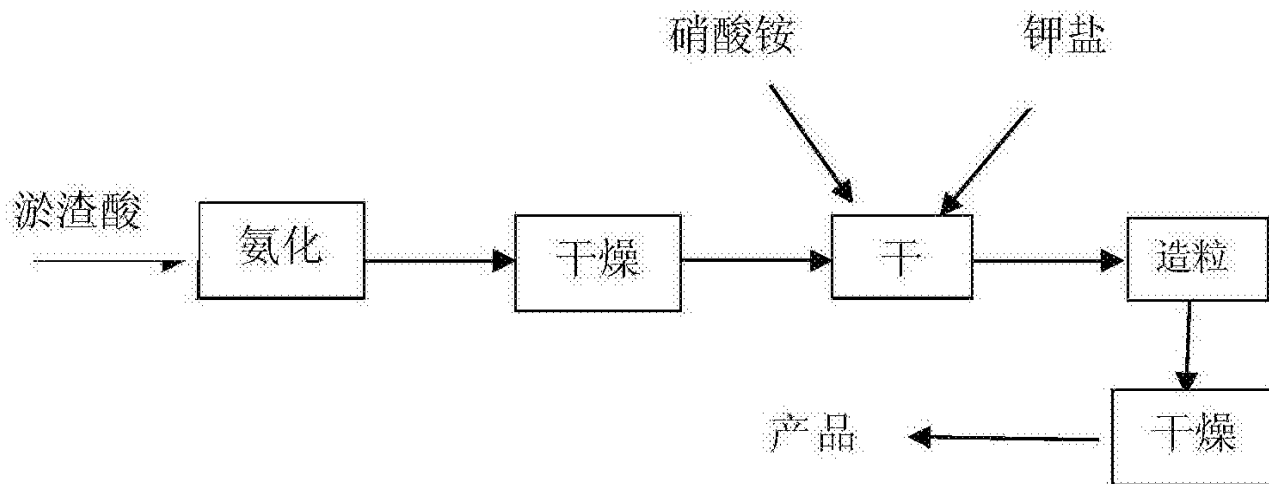


图 3