

《实用技术专辑》·上·

复合、混合肥料生产技术



中国专利局文献中心发行科北京金桥专利事务所

目 录

粒状混合肥料及制造方法.....	(1)
尿素——过磷酸钙系粉状混合肥料的制作技术.....	(12)
尿素过磷酸钙系粒状混合肥料的制造技术.....	(18)
腐植酸氮磷钾复合肥料试验研究.....	(22)
钙镁磷肥造粒制混肥的研究.....	(29)
尿素和磷矿粉混合造粒.....	(33)
缓效性氮磷钾肥料.....	(37)
长效颗粒肥料的生产方法.....	(40)
缓效性肥料生产方法.....	(44)
高浓度颗粒复合肥料的生产方法.....	(52)
农业和园艺用高级肥料.....	(56)

过磷酸钙中的游离酸会与硝酸铵反应生成硝酸蒸汽或氮的氧化物，因此此制造该体系产品前，须预先加中和剂或氨将游离酸中和然后进行混合造粒。此品种在苏联生产和应用得较早，美国和西欧国家一般不采用加中和剂的普钙—硝酸混合肥料，除非采用氨化过程。美国 TVA 在 60 年代初曾采用盘式造粒机进行硝酸—过磷酸钙产品的造粒试验。

该体系常用的产量规格有 10.5—10.5—10.5 和 10.8—10.8—10.8。

此外也可用氨合物（氨溶液）来生产该体系的混合—复合肥料。

由于硝酸吸湿性较强，因此上述产品需经干燥（热油拌粉）后，才能有良好物理性能。其 P_2O_5 水溶性可达 85—90%，以普钙

为基础制得的三元肥料，其养分物质的含量可达 30—35%，而以重钙为基础的三元肥料，其氮磷钾含量可达 43%。

2. 磷酸和硫酸体系的混肥

磷酸和硫酸之间并不发生化学反应，

采用不同的工艺加工方法，

法分别将 98—99% 的浓硝酸液和

需要较高的原料消耗量，

如果在磷酸盐浆中加入硝酸就可以增加

其溶解度，这样就可以用两种不同的原料

混合物进行操作，而其流动性仍可保持在允

许范围，借此可降低返料系数。

根据这一特征，于是就发展了“混合液法”和“共中和、蒸发法”，后者是将硝酸系统一起与中和，生成的料浆经过蒸发；

这样水含量可进一步降低，另外硝酸含量高的配料，由于料浆具有较高的热含量和低水含量，因而可以达到自然干燥，即在生产过程中可以不需消耗燃料而达到干燥的要求。

含硝酸低于 45—50% 的混合物没有爆炸危险，因此控制 AN/AP 比不超过 40:60 以保证系统安全。氯化物对硝酸分解的催化作用，可以在反应器中保持碱性条件加以抑制，同时控制反应器中水含量不小于 4—5% 作为安全措施，因水分可吸收分解热，从而

粒状混合肥料及制造方法

近年来, 国外含多种元素的复合、混合肥料的应用日趋普遍。据报导, 复肥、混肥占化肥的比重, 英国为79%, 日本为78%, 美国为67%, 法国为61%, 西德为51%, 苏联约为40%。使用含多种元素的粒状混合肥料, 可使粮食增产10—13%, 化肥的有效成分可提高10%, 贮运和包装费可减少20—25%。本文着重介绍粒状混合肥料的制造方法。

一、各种体系的混合肥料

(一) 以硝铵为基础(包括硝酸磷肥)的混合肥料

早期的混合肥料大多是由硫铵、普钙和氯化钾制造的, 其养分物质的总含量不到30%, 如8—8—5规格的产品, 为了提高养分浓度就需要用硝铵或尿素来代替硫铵。

1、硝铵和过磷酸钙体系的混合肥料

过磷酸钙中的游离酸会与硝酸铵反应生成硝酸蒸汽或氮的氧化物, 因在此制造该体系产品前, 须预先加中和剂或氨将游离酸中和然后进行混合造粒。此品种在苏联生产和应用得较早, 美国和西欧国家一般不采用加中和剂的普钙—硝铵混合肥料, 除非采用氨化过程。美国TVA在60年代初曾采用盘式造粒机进行硝铵—过磷酸钙产品的造粒试验。

该体系常用的产品规格有10.5—10.5—10.5和10.8—10.8—10.8。

此外也可用氨合物(氨溶液)来生产该体系的混合—复合肥料。

由于硝铵吸湿性较强, 因此上述产品需经调解(擦油扑粉)后, 才能有良好的物性, 其 P_2O_5 水溶性可达85—90%, 以普钙

为基础制得的三元肥料, 其养分物质的含量可达30—35%, 而以重钙为基础的三元肥料, 其氮磷钾含量可达48%。

在硝铵—过磷酸钙体系中同时加磷酸二铵和硫铵也可制得一系列混肥产品。

2、硝铵和磷铵体系的混肥料(硝磷铵和硝磷钾)

硝铵和磷铵之间并不发生化学反应, 但根据两者比例、浓度和加料方式的不同, 可采用不同的工艺加工方法。一般的料浆造粒法分别将98—99%的浓硝铵液和磷铵料浆(为了保证流动, 其含水量不能低于12%)加入混合造粒机。由于后者浓度较低, 因此需要较高的返料倍数(一般为4—5:1)。

如果在磷铵料浆中加入硝铵就可以增加其溶解度, 这样就可以用两种盐的低水含量混合物进行操作, 而其流动性仍可保持在允许范围。借此可降低返料倍数。

根据这一特征, 于是就发展了“混合液法”和“共中和、蒸发性”, 后者是将硝酸磷酸一起与中和, 生成的料浆经过蒸发, 这样水含量可进一步降低。另外硝铵含量高的配料, 由于料浆具有高的热含量和低水含量, 因而可以达到自热干燥, 即在生产过程中可以不需消耗燃料而达到干燥的要求。

含硝铵低于45—50%的混合料没有爆炸危险, 因此控制AN/AP比不超过40:60以保证系统安全。氯化物对硝铵分解的催化作用, 可以在反应器中保持碱性条件加以抑制, 同时控制反应器中水含量不小于4—5%作为安全措施, 因水分可吸收分解热, 从而

可使温升滞后。

硝磷铵体系的产品由于氨化中和度的不同又可分为二铵硝磷钾和一铵硝磷钾，其典型产品规格有下列几种：17—17—17，24—24—0，28—14—0，30—10—0，23—11—11，15—15—23，20—14—14，10—20—20，18—14—18。

关于硝铵体系肥料（17—17—17）的干燥过程的特性将与尿磷铵体系肥料一起讨论，以资比较。

经过调理后的二硝铵磷钾具有良好的物理性质，在长期贮存中不结块，其产品临界湿度约为50%。

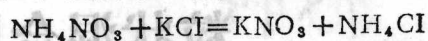
国外已有不少国家建立了不同类型的硝磷铵和硝磷铵钾工厂，如英国ICI公司的别林翰厂，法国的鲁昂厂，英国的休斯特厂，南斯拉夫的Zorkasabao厂，罗马巴亚的C.I.C厂，瑞典的Supra厂以及比利时的Carbochimipue厂等。据报导意大利蒙卡梯尼公司已研制成18—18—18规格的产品，日本“Sogo Boeki Kaicha公司制成1：1：1产品，其营养物质总含量可达70%以上。

3、硝酸磷肥

这是以硝酸分解磷矿，将其中钙分离或固定后，料浆用氨中和浓缩再加钾盐（或不加）造粒所得的产品。实质上它也属于硝磷铵或硝磷铵钾体系，所不同的只是其中含有一定数量的磷酸二钙（有时还有硫酸钙），因而所含营养物质浓度较低而已，关于这一品种通常归为复合肥料一类，而且已有专书和文章进行述评，因此本文不在赘述。

关于硝磷铵钾体系肥料贮存过程的稳定性问题，近年来已引起人们的重视，并开始进行研究。某些工厂由于贮存肥料的“缓慢燃烧”而发生火灾，肥料分解时会放出大量有毒气体。这些情况大多发生于1：1：1的硝磷钾肥料（如10：10：10或12：12：12

规格的产品）。在生产过程中硝磷铵与氯化钾反应，生成部分硝酸钾和氯化铵：



硝磷钾类型的肥料发生“缓慢燃烧”或叫“雪茄燃烧”是由于其热不稳定而引起自发分解所致。已经证明在肥料中存在氯化钾（即使是少量）时，由于其催化作用，会显著地增加肥料的不稳定性。其它物质如铬、钴、锰、镍和铜等的盐类也对硝铵的分解起催化作用，因此在添加微量元素生产混合肥料时应加以注意。“缓慢燃烧”的趋势和速度并不随肥料中硝铵和氯化钾含量的增加而上升。如含80%硝铵和20%氯化钾的混合物是不燃烧的，但含30%硅藻土、55%硝铵和15%氯化钾混的合物却会发生强烈的“缓慢燃烧”。研究发现，不同比例 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 对产品稳定性有影响，试验结果表明，产品 P_2O_5 水溶率越高（即 $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比越小），稳定区域越大， $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 比可以容许增大些，反之则稳定区域小，产品较易自热分解。

（二）、以尿素为基础的混合肥料

含尿素的混合肥料可分为两个体系：尿素—过磷酸钙；尿素—磷铵。由于尿素、磷铵（过磷酸钙）和氯化钾三组分体系特性，因而在生产这类肥料时会出现一些技术困难，其中包括：（1）高的吸湿性；（2）低的软化点；（3）在混肥加工过程中尿素的解和过磷酸钙中 P_2O_5 的退化；（4）在加工过程中生成加合物；（5）生产过程中缩二脲的生成。如果把上述二个体系进行比较，则制造尿素—过磷酸钙混肥比尿素—磷铵肥料更困难，这是由于（1）尿素会和过磷酸钙反应生成过量的液相而使造粒操作难以控制；（2）在较高温度下，尿素会水解成氨和二氧化碳，当存在过磷酸钙时，就会发生内在的氨化而使水溶性 P_2O_5 显著

下降。当水解厉害时，有部分氨还逸损于大气中，因而降低了产品的含氮量。

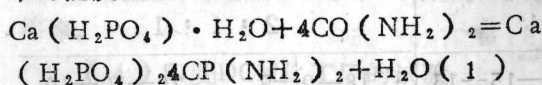
含有尿素的混合肥料在干燥和冷却工序中的操作应特别注意。干燥产品的温度不能过高，干燥时间不能过长，以避免熔融的可能性。为了在贮存中能保持良好的防结块性，要求成品的水含量控制在0.5—1%，产品在贮存前应先冷却到35—40℃，以限制料堆中尿素的水解作用。

1、尿素—过磷酸钙体系

普钙生产具有投资省、操作简单和含有中量营养元素（硫和钙）等优点，它是最早的磷肥产品，已有好多老厂在生产，有些国家还占有庞大的普钙工厂，但由于其养分（ P_2O_5 ）含量太低，因此除部分产品就地使用（以减少运输费用）外，为解决其出路问题，可与尿素混合制成粒状混肥，借以提高养分含量和扩大应用范围。对大部分土壤缺硫的国家，如热带和亚热带地区，这种肥料具有特殊价值，因此很受欢迎。

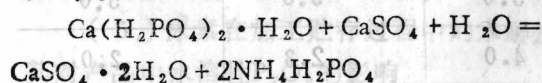
（1）化学反应

尿素—过磷酸钙体系混合料在造粒过程中可能发生下列反应：



由于尿素和磷酸一钙反应生成了加合物并释放出结晶水，使混合物变成湿的泥浆状，造粒操作难以控制。为了防止加合物的生成，可先将过磷酸钙预先加以氨化，氨化量为1—3.5磅 NH_3 /20磅 P_2O_5 （普钙，1磅 NH_3 /20磅 P_2O_5 （重钙））。

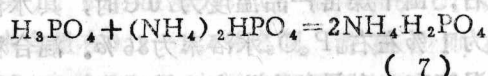
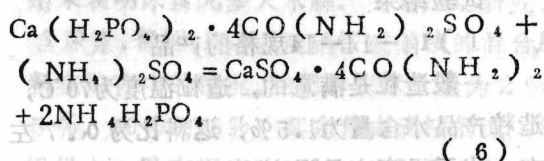
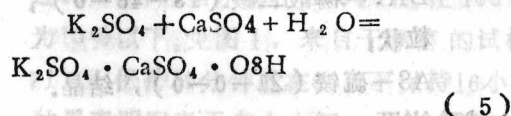
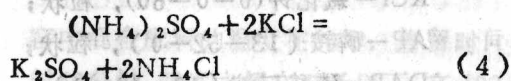
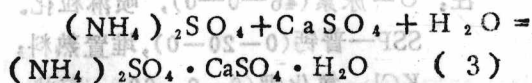
此外，在混合料中加入硫铵和钾盐后，可发生其他各种反应，其中有一些要比反应（1）快得多。



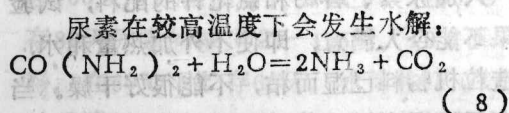
研究指出，在干燥器中尿素水

钙继续氨化并增加 P_2O_5 的退化。当尿素水

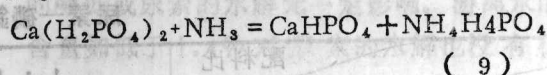
解达到12—15%时，才会有氨的损失。在



反应（3）和（5）生成铵石膏和钾石膏，都需要吸收水，这可以用来说明在过磷酸钙中加入硫铵后何以发现干燥和变硬。



反应（8）（或配料磷酸二铵分解）所产生的 NH_3 会与过磷酸钙中的磷酸一钙反应。



结果降低了 P_2O_5 水溶率。 P_2O_5 退化程度取决于温度、时间和产品的酸度。

在贮存过程中发现颗粒表面有尿素—氯化铵的加合物 $[CO(NH_2)_2 \cdot NH_4Cl]$ 结晶长大。据报导，这种结晶长大现象可能是引起这类产品结块的原因。

（2）美国TVA的试验数据

进行了三种规格产品的试验

I、14—14—14—含有U、SSP、KCl和AP、AS。

II、11—11—11(a)—含有U、SSP、KCl
11—11—11(d)含有U、SSP、KCl和AS、DAP

III、12—12—2—含有U、SSP、KCl和DAP

注：U—尿素(46—0—0)，喷淋粒化。

SSP—普钙(0—20—0)，堆置熟料；

KCl—氯化钾(0—0—60)，粒状；

AP—磷铵(13—52—0)，粒状；

DAP—磷酸二铵(18—46—0)，

粒状；

AS—硫铵(21—0—0)，结晶。

试验结果

I) 14—14—14规格的产品

一般造粒是满意的，造粒温度为70℃，造粒产品水含量为1.5%，返料比为0.7左右，出干燥窑产品温度为70℃时，其水含量为1%左右。 P_2O_5 水溶率为86%。混合料对温度和水含量的变化十分敏感，干燥过程中仍继续在造粒，因此操作须特别注意。

II) 11—11—11(a)规格的产品

只加尿素、普钙和氯化钾的配料，试验结果不能令人满意，即使不外加热量和水，出造粒机物料已湿而粘，不能很好干燥。当提高干燥温度时，物料即过度聚结。出干燥窑产品的水含量约为2%，这种物料太粘，

不能输送、过筛和破碎。物相分析表说产品的晶相中存在 $CaSO_4$ 、 $Ca_2K H_7(PO)_4 \cdot 2H_2O$ 和KCl。

11—11—11(d)规格的产品

配料中加足量的DAP(每吨产品约30公斤)以铵化普钙中的游离酸和AS(每公吨产品约134公斤)，可改进操作，造粒是满意的，造粒温度79℃，造粒料含水1.5%，返料为0.8左右，产品中的结晶相鉴定为尿素、KCl、 $CaSO_4$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $Ca_2(NH_4, K) H_7(PO_4)_4 \cdot 2H_2O$ 及少量石英和磷铵。

III) 12—12—12规格的产品

从11—11—11(b)中省去AS，在返料为1.2时操作较好，造粒温度54℃，水含量1.4%。但在干燥时，即使水份降到1%，物料仍有些过度聚结。物相分析表明有少量尿素—磷酸—钙加合物生成。这也说明在配料中添加硫铵有助于阻止这种加合物的形成，

(3) 英国费森斯公司试验数据

试验所用尿素—磷铵分析和配比见表1

尿素—磷铵系肥料分析和配比

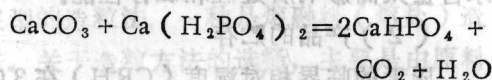
原料组分%	产品规格	1 : 1 : 1		2 : 1 : 1	
		11—11—11	15—15—15	18—9—9	20—10—10
尿 素 46%氮，破碎粒化料		23.9	28.4	38.0	41.7
普 钙 P_2O_5 20.1%，游离酸 3%， 水分 9%		50.7	24.7	40.2	27.8
磷 铵 11.5—54.7—0粉状磷铵		—	16.9	—	7.0
氯 化 钾		18.3	25.0	14.5	16.7
白 垩		4.8	3.0	5.0	5.0
产品包裹剂和水		2.2	4.0	2.3	2.0

试验结果

I) 在配料造粒过程中控制PH非常重要, 以11—11—11的试验结果看, 用白垩中和的PH值达4.6时, 才能获得良好的造粒和干燥操作。

II) 求得四个规格产品的造粒和干燥曲线。

III) 11—11—11和18—9—9规格的造粒产品, 其水溶性 P_2O_5 损失较大, 而含磷铵的产品15—15—15和20—10—10, 则水溶性 P_2O_5 损失要小得多。 P_2O_5 水溶率下降, 主要是由于配料中加入白垩所致。



造粒前后测量尿素含量表明水解并未发生。

IV) 干燥试验数据表明, 在通常的回转干燥窑中, 产品的水含量可以达到1%以下, 但干燥产品的最高温度不超过85—90℃。如温度太高, 干燥窑内要发生结料, 同时尿素发生水解而损失氮, 降低 P_2O_5 水溶率。

(4) 印度DCM化工厂的试验

R·K·CuPta等人在实验室规模的装置中, 进行了8种含最大普钙量的配料试验, 造粒的液相由水蒸汽提供。据报导当采用堆置熟料普钙时, 只要尿素比例不超过12%, 就无生成粘性物质的问题。如普钙在混合前先进行干燥, 则可以任何比例与尿素混合而不会发生什么问题。有磷酸二铵存在时, 会使原来的水溶性 P_2O_5 含量降低36%, 其退化率正比于混合料中DAP的含量。

(5) 尿素在加工贮存过程中的水解及其对产品中水溶性 P_2O_5 的影响

研究指出, 在干燥窑中尿素水解导致普钙继续氨化并增加 P_2O_5 的退化。当尿素水解达到12—15%时, 才会有氨的损失。在燥

窑中混合肥料的温度在90℃, 停留时间不超过40分钟, 尿素水解在5%以下, 在100℃时为10%以下。见图1。来自于干燥窑的试样在71℃下保持30分钟或在60℃下保持16小时, 结果表明尿素无多大水解。另外, 还研究了含尿素, 普钙, KCl以及硝铵或硝铵的混合肥料在贮存中的情况。混肥中尿素含量为2%, 5%, 10%和15% (其余氮由硫酸铵或硝铵提供)。贮存温度为35℃, 45℃和60℃。游离水含量在0.2—1.4%之间, 游离酸则在0.02—1.2% P_2O_5 之间 (普钙预先氨化)。混合料中普钙含量约为45%。产品的规格为10—10—18。当水含量为1%时在35℃下贮存100天, 尿素没有什么减少; 在60℃下贮存80天尿素约减少2—4.5磅/100磅混合料。在60℃下贮存60天, 水溶性 P_2O_5 从95%降至50—25%。以硝铵作为补充氮的混肥, 其水溶性 P_2O_5 的下降要比采用硫酸铵的稍多些。在试验范围内, 游离酸对水溶性 P_2O_5 的降低或尿素的水解无一定影响。游离水的含量如低于1.4%对尿素的水解也没有什么影响。水含量高的产品, 尿素水解较快。

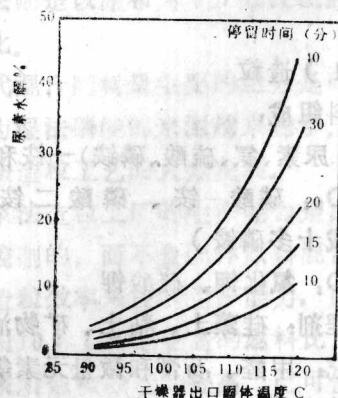


图1 干燥时间和温度对混合肥料中尿素水解的影响

在前述费斯公司的研究中也曾报导了各

试样在85℃和65℃下的干燥试验和30℃和50℃恒温条件下的肥料贮存性能,观察肥料水溶性 P_2O_5 和尿素氮的变化情况。试验结果可归纳为:①含有粉状磷酸一铵的产品,干燥过程中水溶性 P_2O_5 降低比不含的产品要少。就18—9—9—规格产品而言,在85℃下干燥,尿素基本上不水解,水溶性 P_2O_5 降低也比较缓慢,当固体最高温度升到95℃时,尿素水解和 P_2O_5 水溶率的下降比较显著。②18—9—9产品试样在贮存的开始两周中 P_2O_5 水溶率下降较快。以后逐渐变慢,其它试样获得了相似的结果。但含有粉状磷酸铵试样如15—15—15规格产品,其水溶性 P_2O_5 的损失是极微的,肥料贮存中尿素氮的损失也是不大的。

费森斯公司又进行了上述四种规格试样的吸湿性试验并与以硝铵为基础的17—17—17混肥进行对比。结果表明,在25℃和相对湿度64%下,这四种试样的吸湿速率要比含硝铵的17—17—17品种肥料高得多。

2、尿素—磷铵体系

尿素—磷铵体系肥料的生产不象尿素—过磷酸钙体系那样复杂,尿素和磷铵间无化学反应,在高温下尿素发生水解逸出的氨可被磷铵组分吸收,且不会降低 P_2O_5 的水溶率。

(1) 造粒

配料组成:

N: 尿素、氨、硫酸、磷铵)一铵和二铵)

P_2O_5 : 磷酸一铵、磷酸二铵、磷铵(一铵或十多磷铵)

K_2O : 氯化钾、硫酸钾

调理剂: 硅藻土、粘土、矿物油等

其它: 甲醛、石膏和微量元素等

特殊成分: I) 氮的硝化抑制剂, 如

AM, ST等

I) 杀虫剂, 如IPSP204等

造粒过程中最重要的控制因素为固体物料水含量和温度。该体系优惠的造粒温度范围较狭窄, 因此在操作中应严加控制。在一定温度下造粒时, 尿磷铵物料的水含量要比硝磷体系少得多。

尿素—磷铵体系肥料的干燥, 需采用较低的物料温度和炉气温度, 而且要用并流法, 以防止物料在干燥窑中熔融结料, 甚至引起尿素水解、缩二脲的生成和磷铵的分解, 但干燥温度过低也是不合适的, 会使产品水含量太高影响后处理和贮存性能。

(2) 产品的贮存

尿素的临界相对湿度(CRH)在30℃虽达75%, 但以其为基础的尿磷铵混合肥料大多吸湿性较强, 在25℃时, 其临界相对湿度一般为40—50% (随配料不同而异)。然而大部分地区的大气湿度一般为40—50%, 因此需要考虑肥料的吸湿问题。肥料中含有杂质(如KCl中常含有5%的NaCl), 常常使CRH降低。所以高K含量的NPK混肥的CRH只有40—45%, 属于特别吸湿肥料。

以尿素为基础的肥料, 建议不散堆贮存, 除非有空气调节, 即使要临时堆放, 也仅限于数小时, 一般产品均得袋装, 聚乙烯为优良的袋装材料。

(3) 产品规格和典型的产品性能

尿磷铵体系的产品繁多, 主要的有以下一些: 28—28—0, 19—19—19, 26—13—13, 15—30—15, 17—17—17, 14—28—14, 24—24—0, 16—16—16—5MgO, 10—20—15—1MgO, 24—12—12, 12—24—12等。

表 5

典型的产品特性

产品来源	规 格	粒 度	压碎强度kg/颗	pH	临界相对湿度%	休止角	水含量%
Dorrco 料 浆 法	17-17-17	1.5~4.0 mm 59%	1.45	7.65 (20:1)	55		
Fisons 尿素磷酸一	19-19-19	2~4.0mm 85%	2	5.2		320	0.5

二、混合肥料的造粒工艺和设备

(一) 混合肥料的造粒工艺

混合肥料的造粒工艺一般可分为三种类型：一种是固体原料的混合造粒法，一种是料浆型的造粒法，一种是熔融料（熔盐）造粒法。关于造粒方法的选择，主要是由原料来源的不同所决定的，这三种造粒方法所采用的设备大部分是相同的。

1、固体原料混合造粒法

这种造粒过程的机理主要靠造粒的附聚（聚结）作用。通过加水蒸汽（或水）提供少量液相，在造粒机转动的条件下进行造粒。至于固体原料的来源，过去采用硫酸，现已被尿素或硝酸所代替。普钙则为磷酸和重钙所代替。特别是粉状磷酸一尿越来越受重视，这是因为它的物理性质较好，可以散装运输，而且溶解度也较小，可以降低造粒过程的返料量。图2为生产含尿素的粒状混肥的试验厂流程。

用这种工艺造粒，所需的返料量是很少的（甚至可以不用返料），但由于聚结作用形成的造粒，液相吸入造粒内部的深度可达1.5和4毫米，因此所需要干燥时间要长些。

2、料浆型造粒法

料浆法造粒就是将料浆涂布在返料颗粒表面上，然后进行干燥。通过料浆连续涂层而使颗粒增大（类似葱皮），从而得到坚硬

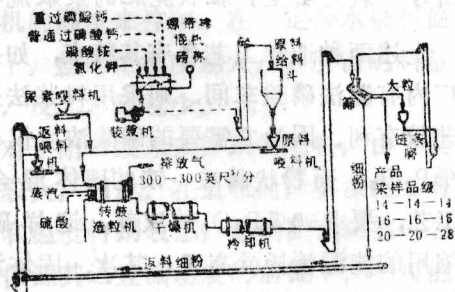


图2 生产含尿素粒状混合肥料的造粒试验厂流程图

而流动良好的粒状产品。在实际生产中，返料颗粒粒度分布范围较宽，所以涂布和粘结作用总是同时发生的。但对一定的物料和造粒机，总是以一种成粒方式为主导的。料浆型造粒法则是以涂布为主，这往往需要较大的返料比。

现代混合肥料最主要的组分是磷酸铵，这是因为湿法磷酸的来源越来越多，从而导致料浆法造粒工艺的大力发展。

料浆法造粒工厂的生产能力是由过程的水平衡控制的，而不象固体原料混合造粒法那样由造粒效率来控制生产能力。原始的料浆法采用10:1甚至更高的返料比，近年来随着料浆质量和浓度的提高，已可使之降低至2:1到4:1。图3为料浆法生产粒状混肥基本流程。

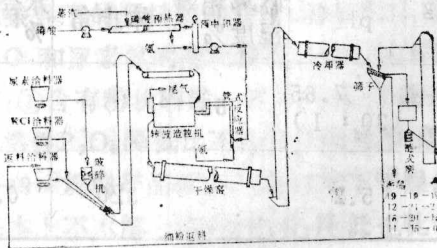


图3 料浆法生产粒状混肥的基本流程

上述两种造粒工艺各有其特点。如果混肥厂内有湿法磷酸车间，则采用料浆法造粒工艺较有利，因为它需要的磷酸浓度仅42—45% P_2O_5 。而粉状磷酸一铵的固体混合造粒工艺，要求50% P_2O_5 的浓度，这样磷酸浓缩用的能源消耗就高了；其次，固体混合造粒法的灵活性没有料浆造粒法大。另外，料浆造粒混肥中的磷铵是磷酸二铵，需用氨量大，而氨是最便宜的氮的来源。用尿素作为补充氮来源的料浆造粒，制造的1:1:1产品，其规格为19—19—19，而用粉状一铵和尿素为原料，以固体混合造粒法制造的产品，其规格一般为18—18—18。

料浆法能充分利用反应热蒸发水分、固体混合造粒法要先加水，后又去水，逻辑上似乎不太合理。

如果厂内没有磷酸车间，则运粉状磷铵比运湿法磷酸方便得多，而且使用一铵代替料浆可使返料比显著降低。总之这两种方法各有优点，其经济性相差不大，可因地制宜加以选用。

3、熔盐造粒法

把上述两种工艺结合起来就发展了熔盐（熔融料）造粒法。料浆造粒法的最大缺点是返料量大，因为要保证料浆的流动性，必须使料浆中的水分不小于12%，而熔盐造粒法可克服这一缺点。这种方法的开展是根据

两种无水混盐具有最低共熔点这一物理特性为基础。

据报道目前熔盐造粒法已采用简单的T形管反应器，一个进口加入50% P_2O_5 的磷酸，一个进口加入氨，使流程大为简化。美国有一个厂，英国有一个厂，西班牙有三个厂采用此法。这些工厂运转都很正常。T形管反应器的结垢并不严重，而且很易停车用蒸汽清洗。

此外，熔盐也可以采用无返料的喷淋粒化法。

图4为TVA管式反应器双轴造粒机生产尿磷铵的熔盐流程。

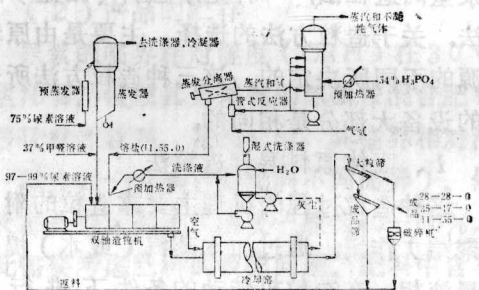


图4 TVA管式反应器双轴造粒机生产尿磷铵流程

评价造粒过程的好坏一般有下列几项指标：

(1) 造粒效率：所谓造粒效率是指制得的合格产品造粒的物料占出造粒机物料的重量百分率。通常以造粒过程的温度作为造粒造粒水含量的函数绘制造粒曲线，借以评价造粒质量和控制的难易。

(2) 造粒机操作稳定可靠、简单、清理周期长且易于清理。

(3) 造粒机生产能力大，投资省，成本低。

(4) 造粒机对各种原料适应性强。

造粒过程的控制方法可分两类：即基本

控制和操作控制,基本控制是预先制定的。它不受控制变量的支配,如配料的选择,造粒机的设计或选型等;而操作控制是操作人员为了维持良好的选择条件可以随时调节和改变的,如加水(或蒸汽)量,温度和返料比等。

在造粒过程中“液相理论”这一概念是十分重要的。固体造粒的附聚作用不只是靠体系中所含的水分,而是靠可溶性盐溶解于水生成的整个液相所造成的。这些液相能使固体物料的各个粉粒湿润,在造粒机内由于机械作用的挤压或物料的滚动互相接触、碰撞,借液相的表面张力使之粘结在一起,有些料浆则在增湿粒子表面生产涂布的作用。颗粒粘结所需的液相量取决于颗粒物料的堆积密度,也就是液体充满颗粒的孔隙度。由于表面张力的作用,液体从颗粒外部拉向内部间隙,致使外部的粉粒只有靠最里面的一边被液相包围。如图5所示。因此从液体与固体之比来看,细颗粒含液量比粗颗粒少。(因细颗粒的比表面大,空隙度小)。研究表明,加到造粒机中的液相容积越大,平均颗粒度也越大。当液相超过16—18%(容积比)左右,颗粒平均直径增长很快。因此要得到所需的粒度,就必须严格控制液相量。

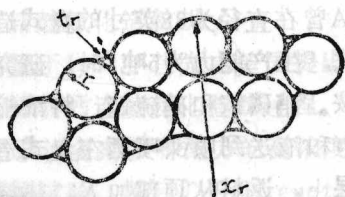


图5 理想粒度

图5为附聚造粒的理想造粒模型,液相从表面抽向中心,从几何关系可导出下列关系式:

$$Y = K(1 - 3t\beta)$$

式中:Y—液相与固相的容积比;

K—空隙容积与固体容积比,也称孔度参数;

t—颗粒空隙内所含液体界面大小;

β —进料颗粒(晶粒)和成粒颗粒平均大小之比。

上式表明造粒颗粒越大以及颗粒空隙内所含液体界面越小,则液相容积和固相容积之比也越高。

造粒料中液相量多少与固相盐的溶解度有很大关系,通常用料浆含水量、返料量料造粒机的温度来控制。在一定含水量和温度条件下,盐的溶解度越大,则所需返料量也越多,反之,则越少。

对于硝酸或尿素体系的肥料,由于其溶解度较大,因此,在造粒时,其液相量对含水量和温度特别敏感,这就要求料浆的含水量在保证其适宜流动度的前提下,尽可能降低,也就是尽可能获得浓度高,粘度合适的料浆,这样就可相应减少返料比。

多年来“液相理论”的应用只限于定性的解水,定量的应用也只有在对体系相图建立的基础上才有可能实现。目前造粒过程更多的还是凭经验进行操作。

W.F.Sheldrick认为为了预计造粒过程和工厂运转情况,必须定量地知道造粒机中温度和水分之间的关系及整个造粒过程的热平衡。因此在实验室研究了下列基本关系:

(1) 温度与水分的关系。

(2) 粒度的影响。

(3) 化学反应的影响。

(4) 造粒机型式的影响。

(二) 混合肥料主要造粒设备及其操作参数造粒方法和设备如按物料成粒和脱水过程的先后分可分为:①先脱水后造粒,如喷淋粒化塔;②脱水和成粒在一个设备中同时进行,如喷浆造粒器;③先成粒后脱水,一般的返料造粒设备均属此类

型。如果按成粒方法来分则可分为：①返料造粒，②喷淋造粒，③沸腾造粒，④挤压造粒等。在返料造粒设备中又可分为双轴造粒机、转鼓造粒机、盘式造粒机和喷浆造粒机等。但在固体混合料造料过程中最常用的为双轴卧式造粒机、盘式造粒机和转鼓氨化造粒机三种。

以下就这三种造粒机的结构、操作参数和优缺点加以评述：

1、双轴卧式造粒机

这种造粒机广泛的应用于混合肥料和复合肥料的造粒过程。由于双轴造粒机构简单，灵活性大，能够适应工艺操作条件较大的变动，因此尽管它使用历史很久，但目前仍为许多国家所采用。

双轴造粒机造粒过程同时兼有涂布和粘结两种作用，可以认为涂布是主要的，而粘

结只占25—30%。但在特定条件下，如返料量少，含液量大，可产生过大颗粒，这时粘结成粒就占主导地位。这种情况应尽量避免。

除料浆性质外，影响双轴造粒机操作的还有下列因素：

(1) 返料的粒度组成。

(2) 返料比，直接影响造粒物料的含水量。

(3) 桨叶的形状、安装角度和转速。

双轴造粒机也可喷酸和通氨进行氨化。在国外它已定型化，因此放大设计可参照大厂造粒机的几何尺寸，其结构参数也可以通过计算来确定。挪威Norsk-Hydro公司硝酸磷肥一厂采用的双轴造粒机的规格如下表2。

表 2 双 轴 造 粒 机 规 格

外形尺寸 宽×长mm	双轴转速 RPM	轴 矩 mm	电机功率 千瓦	生产能力 吨/天	进造粒机中和 液含水%	返料倍数
1500/6000	1500/110	600	150	500~700	5—6	2—0

2、盘式造粒机

1953年德国首先在普钙中采用了盘式造粒机，后来荷兰和其它欧洲国家也相继应用。从1956年起美国TVA对这种造粒设备进行了大量的研究工作。开始以常用的肥料品种与转鼓氨化造粒机进行比较，发现盘式造粒机不适用于带有氨化的造粒过程，无法与转鼓氨化造粒机相竞争。但后来深入研究发现，盘式造粒机能处理转鼓造粒机难以应用的物料，例如硝酸铵和硝磷铵。试验证明盘式造粒机特别适用于这些物料，且对尿素磷铵和尿素也是适用的。这些物料在进入造粒机前已经完成了氨化，并借反应热已将溶液浓缩到很低的水含量，这样热的浓溶液很

容易喷洒在盘式造粒机上，并均匀地涂布在细颗粒和返料的表面形成很圆的颗粒。

TVA曾在直径为38英寸的盘式造粒机上进行中试，生产能力为5吨/时，研究主要品种有硝铵、硝磷铵和硝硫铵。将浓缩到95—96%的中和液送到喷头喷洒在盘式造粒机的细颗粒层上，返料从顶部加入。热溶液喷洒的位置恰好是使返料能充分冷却溶液的地方。盘的倾角为60—65°，转速30PRM，溶液温度330—360°F，床层温度210—220°F，适宜的转速可按下式计算：

$$n = (1 - \cos\theta) \frac{76.5}{\sqrt{D}} \text{ 转/分}$$

式中：θ—盘的倾角

D—盘的直径(英尺)

所得颗粒一般为6—9目均匀小球。

在英国,盘式造粒机也广泛应用于普钙和混合肥料的生产。在挪威Rjukai厂中有一盘式造粒装置,日产300吨,圆盘 ϕ 3.5米,堰高0.6米。

盘式造粒机优点:

(1)本身具有良好的分级作用,能控制溶液使其喷洒在细颗粒上,因此成粒率高,生成粗粒较少。

(2)对同一品种,要求的返料倍数比转鼓或双轴造粒机要低。

(3)全部操作能观察到,能较快地发现操作控制中的问题,做到及时调节。

(4)投资省(与喷浆造粒机相比较)。

(5)生产各种产品有较灵活性,粒度控制范围较宽。

与转鼓造粒机比较,有下列缺点:

(1)不能有效地进行氨化。

(2)粉尘和烟雾的收集较困难。

(3)只限于使用粘度不大的料浆或熔料进行造粒,因此采用料浆的 N/P_2O_5 必须大于1甚至等于2,对尿素或硝铵熔料的造粒无疑是可行的。

3、转鼓氨化造粒机

该装置于1953年首先由美国提出,开始应用于过磷酸钙连续氨化造粒过程。1956年TVA又用该设备对多种配方的高浓度混合肥料进行中间试验。其后T.P.Hignett等又进行以磷铵为基础的粒状复合肥料的研究。1975年Hignett开始对磷酸硝铵以及含有尿素和硝铵溶液的配料在氨化器内制造高水溶性粒状混合肥料的研究。1958年又把该设备应用于硫磷混酸或硝磷混酸处理磷矿生产磷酸肥的中间试验中。1986年R.S.Meline等报导了TVA在粒状尿素—磷铵肥料方面的发

展。同年C.H.Davis报导了TVA混酸法硝酸磷肥的生产流程,该厂生产能力为15吨/时,产品规格20—20—0,采用的氨化造粒机,直径3.1米,长6.2米,转速10转/分,用150马力的电机驱动。

近年来苏联N.L.Lpnmaeb等在转鼓氨化造粒机中进行硝磷铵钾肥料造粒机理的研究。目前这项技术在美国、日本和欧洲诸国的磷肥和复肥生产中已获得广泛的应用。我国在1965年曾开展转鼓氨化造粒机制磷铵的中间试验,而后在南京磷肥厂建了一台3万 t/a 磷铵配套的转鼓氨化造粒机,已正常生产。

TVA型转鼓氨化器原设计是一直径和长度相等的卧式滚筒,与造粒机分成两部分,后来将两者合并成一个设备即TVA氨化造粒机。其长度与直径比为2:1。如生产能力为20吨/时的装置,其直径为8英尺长度为16英尺。转鼓的临界转速与筒体直径的关系: $n_{\text{临}} = 42.2/\sqrt{D}$ 。式中D为转鼓直径[米]。

当通氨时,一种方式为将氨和液体分布器装在固体料层之内,采用管状分布器,管上开有朝一个方向按螺旋形排列的许多小孔。这种分布器优点是分布均匀,较易安排各部位的通氨量,其缺点是对流化床层有阻碍作用。此外,当一处损坏时,整个分布器就要拆换。氨分布器离杭壁应保持一定距离,太近会妨碍筒壁对料层的提升作用,减弱流化质量,影响氨的吸收。另一种氨分布器是自上而下插入式的,可分若干支管,支管下端制成扁平鱼尾状,效果最好,这种分布器对物料阻力小,且易修理。

料浆的分布与其性质有较大的关系,在设计料浆分布器时,必须考虑结构简单,不易堵塞和便于清理,而且布料效果良好。TVA所用的分布器有二种:一种是靠力重的锯齿形

分布器,一种是用压缩空气吹散的简单喷嘴。

转鼓对水平面有一斜度,借助于两端挡圈,使其维持一定的料面高度。为了清理转鼓内壁,必须安装刮刀,刮刀,5—10次/分的速度在筒内作往复运动。

为了及时排除造粒机内蒸发水分,防止水分在机内冷凝,需安装排气系统。

美国TVA年产40万吨磷铵装置中采用的氨化造机,直径3.85米,长8.2米,转速7.6RFM,装机功率320千瓦,返料倍数4.5倍,料层厚度600—700mm,斜度 $3^{\circ}30'$,每小时物料通过量350吨。器内壁衬一软胶板,籍以清理筒壁结料。

近年来各国为了使料浆分散均匀、减少结料和提高造粒效率,有些工厂采用种混合造粒机串联的方法。如双轴混合机和氨化造

粒机串联,移鼓和盘式造粒机相组合等。

粒状肥料的主要优点是:品资均匀,颗粒所含的营养物质基本相同,而且不会发生离析现象;外观好,具有一定的机械强度和流动性,便于机械施肥和航空施肥,而且采用不同粒度或使用包裹剂,可改善养分物质在土壤中的溶解速度,从而改善肥效;便于干燥和输送,产生粉粒少,有利于环境保护,并可节省装运和田间施用的劳动力;有利于改进产品物性,减少肥料的吸收湿性和结块性。

我省化肥企业有150家(四川省情1685年统计)多数属小型企业,由于原料和技术的关系,尚无能力生产复合肥料。但有条件的地方,可利用我省的磷矿资源,生产粒状混合肥料,为我省粮食增产作贡献。

尿素—过磷酸钙系粉状混合肥料的制作技术

对粉状混合肥料的主要技术要求是:

(1)产品中各种营养份的分布基本均匀;(2)混合物贮存和使用中化学性质稳定,不发生养份的分解和损失;(3)不结块,松散易流动而粉尘不飞扬。

粉状混合肥料的生产过程一般包括:

(1)原料的预处理——配料的干燥、破碎、过筛和过磷酸钙的氨化;(2)配料的称量和混合;(3)混合物的堆置熟化,使可能发生的反应终止稳定;(4)翻堆,松散可能形成的结块;(5)取样分析,包装贮存。

配料间往往会发生化学反应,有些生成

物的物理性很差(有强吸湿性和结块性)、甚至会生成性质不稳定的化合物,导致有效成份的逸出(氨损失或氧化氮损失)和退化(有效 P_2O_5 变成无效 P_2O_5)。图3示出肥料物料间的相合性。

尿素和过磷酸钙的相合性很差。因此,研究工作的重点就在于采取措施改变过磷酸钙配料的化学组成,使之能与尿素共存而不发生物理性不良的情况。

试验部份

(1)原料

①普通过磷酸钙 南京磷肥厂产品
化学组成:

项目	全 P_2O_5	水溶性 P_2O_5	枸溶性 P_2O_5	游离酸	游离水	P_2O_5 水溶率	P_2O_5 有效率
%	16.63	13.39	2.81	4.00	10.84	80.52	97.41

细度 100%—2毫米筛孔

②钙镁磷肥 扬州磷肥厂产品

化学组成:

项目	全 P_2O_5	有效 P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	水溶MgO	水份	P_2O_5 有效率
%	14.83	14.32	28.59	15.20	2.15	0.04	0.04	96.56



图 3 肥料物料间的相合性

细度 100%—100目筛

③尿素 肥料级喷淋粒化尿素

含N 46.10%

细度 磨碎至90%—1毫米筛孔

④氯化钾

含 K_2O 61.66%

细度 90%—0.9毫米筛孔

⑤碳酸氢铵

N17.34% 水份<3%

⑥液氨

含氮 99.5%

(2) 试验设备和方法

粉状混合肥料实验室试验是分批间歇操作的。除了过磷酸钙的高温脱水试验外，过磷酸钙的一般干燥、氨化、配料混合操作都是一个在回转鼓内进行的。转鼓是一只3000毫升圆底大口烧瓶，用两个半探形的网架夹住，装置在一根转轴上。轴心与水平的夹角约45°，转轴是用调速电动机经减速机驱动

的。常用的转速约在40转/分。转鼓下面有可调功率的电热器。供氨系统由液氨钢瓶、稳压管、锐孔流量计组成。

根据预定试验条件和产品规格计算所需的各种配料。先把称取的过磷酸钙装入转鼓，加热干燥至指定的水份含量。稍冷片刻，进行通氨或加碳酸氢氨的氨化操作。氨化后向转鼓内加入其它配料，混合数分钟，停止运转，取下烧瓶，称量取样，把混合物倒入塑料袋内，进行陈化稳定并定期取样分析。每次试验的物料量约1公斤。

(3) 试验内容和主要结果

①过磷酸钙的干燥和高温脱水试验

目前，国内生产的过磷酸钙一般含游离水10—15%，游离酸4—6%。这种含水份高的过磷酸钙没有合适的破碎机来把它破碎成小于2毫米的粉粒。把过磷酸钙干燥至含游离水5—6%，破碎性能明显改善。关于过磷酸钙的干燥，国内外已有成熟的方法和设计条件。一般采用直接加热的回转干燥炉。并流干燥时烟道气的温度可在500℃左右。但干燥炉出口物料温度应控制在不超过85℃，以防水性磷酸盐转变为水不溶的焦磷酸钙或偏磷酸钙。按此条件在江苏宜兴县化肥厂建造的混肥试生产车间里，过磷酸钙干燥操作能获得满意的结果。

在实验室也作了过磷酸钙的高温脱水试验和差热分析。主要目的是验证过磷酸钙高温脱水有效 P_2O_5 的变化趋势。试验结果表

明在80℃至200℃的温度范围内，过磷酸钙中的有效P₂O₅随着脱水温度的增高明显降低。这说明过磷酸钙干燥操作应遵守上述物料的温度指标，确保在加工时，不发生人为的过磷酸钙有效P₂O₅退化现象。

②过磷酸钙的中和试验
结合国情，在过磷酸钙的中和试验中选择了碳酸氢氨，钙镁磷肥和气氨三种中和剂，试验结果分别列于表1、2、3。

表 1 碳酸氢铵作普钙中和剂的试验结果

实验编号	中和程度	配 比		混 合 物 组 成 (%)					
				总N	总P ₂ O ₅	水溶性 P ₂ O ₅	枸溶性 P ₂ O ₅	P ₂ O ₅ 水溶率	P ₂ O ₅ 有效率
宜一5	中和游离酸	普钙600份	一 天	0.77	16.17	12.64	3.21	78.17	98.02
		碳铵22.74份	二 天	0.77	16.43	12.74	3.22	77.97	96.68
宜一6	氨化度100%	普钙500份	一 天	1.64	15.72	9.57	5.75	60.88	97.46
		碳铵49.15份	三 天	1.64	15.72	9.70	5.67	61.70	97.77
宜一7	有效P ₂ O ₅ 转 变成磷酸三钙	普钙500份	一 天	5.10	13.58	1.41	9.74	10.38	82.10
		碳铵174份	三 天	5.03	13.90	0.60	8.70	4.31	66.91

试验结果表明：
a.以碳酸氢铵为中和剂，在表1的三种中和度下，只中和游离酸时过磷酸钙中磷酸盐溶解性质变化微小。第二种中和度时，除游离酸被中和外，大部份磷酸一钙转变成磷酸二钙和磷酸一铵。P₂O₅水溶率下降，但P₂O₅有效率变化不大。当碳酸氢铵用量为第三种氨化度时，水溶性P₂O₅的退化率已高达95%，P₂O₅有效率也显著降低。由此可见，碳酸氢铵为中和剂时，其用量是过磷酸钙重量的10%左右较为合适。
b.钙镁磷肥是碱性磷肥，它的主要成份是α磷酸三钙和硅酸钙镁。当它和普钙混和

时，发生化学反应比较复杂，本文中不准备详述。表2中所列为钙镁磷肥与过磷酸钙按30：70、40：60、50：50的重量比混合的结果。结果表明混合物的水溶性P₂O₅随钙镁磷肥增加而明显下降。从30：70的配比看，一天、一周、一月的混合物水溶率分别为43.44%、26.25%、21.15%，说明这两种物料间的反应进行得相当缓慢。并且P₂O₅的有效率随着钙镁磷肥比例的增高而有所降低。从混合肥料应保持一部份水溶性P₂O₅出发，我们认为用钙镁磷肥作过磷酸钙的中和剂时，钙镁磷肥和过磷酸钙的配比以低于30：70为宜。

表2

钙镁磷肥作中和剂的试验结果

试验编号	配 比		混 合 物 组 成 (%)					pH
			全 P_2O_5	水溶性 P_2O_5	枸溶性※ P_2O_5	P_2O_5 水溶率※※	P_2O_5 有效率	
Ca—S—3	30 : 70	当 天	16.32	7.06	8.65	43.44	96.45	4.72
		一月后	16.22	3.43	12.09	21.15	95.50	—
Ca—S—2	40 : 60	当 天	16.22	5.18	9.81	31.94	92.42	4.96
		一月后	16.19	3.23	11.97	19.95	93.89	—
Ca—S—1	50 : 50	当 天	15.87	2.56	12.09	16.13	92.31	5.58
		一周后	—	—	—	—	—	—

※指中性柠檬酸铵溶性的 P_2O_5 。

※※普钙中 P_2O_5 水溶率=80.52%。当30 : 70配料中, 如果普钙水溶性 P_2O_5 不发生退化作用, 则配料中 P_2O_5 的水溶率应为56.36%, 40 : 60的配料中 P_2O_5 水溶率应为48.31%; 50 : 50的配料中 P_2O_5 水溶率应为40.26%。

C. 中以气氨为中和剂时, 所得结果(表3)与碳酸氢铵作中和剂的结果是一致的。在100% 气氨为氨化度时, P_2O_5 的水溶率从81.68%降低至62.96%, P_2O_5 有效率变化很小。用氨中和剂时操作最为方便, 反应均匀, 是最理想的中和剂。

表3

气氨作为中和剂的试验结果

试验编号	氨化度 (%)	pH	氨 化 普 钙 的 养 分 含 量 (%) ※※					
			总 N	全 P_2O_5	水溶性 P_2O_5	枸溶性 P_2O_5 ※	P_2O_5 水溶率	P_2O_5 有效率
SP—22—1	47.56	3.28	0.72	16.79	13.30	2.87	79.21	96.30
SP—22—2	58.05	4.02	1.019	16.58	12.89	3.22	77.74	97.16
SP—22—3	68.53	4.17	1.02	16.56	12.82	3.27	77.29	97.04
SP—22—4	79.02	4.65	1.32	16.71	11.92	4.10	71.33	95.87
SP—22—5	89.51	4.73	1.41	13.87	11.69	4.37	69.29	95.17
SP—22—6	100	5.33	1.74	16.77	10.58	5.43	62.96	95.34

※指碱性柠檬酸铵溶性

※※未经氨化的普钙PH=2.20, P_2O_5 水溶性81.68%, P_2O_5 有效率97.83%。

③混合肥料配制试验

经过干燥、氨化预处理的过磷酸钙, 按所定的N : P_2O_5 : K_2O 比例计算所需的各种配料的数量, 把称取的配料加入混合器, 混

合20分钟后卸出混合物。混合物用塑料袋包装, 放置三天, 使反应稳定, 取样分析。试验结果列于表4。