



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

236 370

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 31 08 83

(21) PV 6282-83

(51) Int. Cl.³

C 05 G 1/00

(40) Zverejnené 17 09 84

(45) Vydané 01 11 87

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing.CSc.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA,
DVOŘÁK JAN ing., OLMOUC,
VALENTA RUDOLF ing., BRĚCLAV

(54)

Suspenzné dusíkato-fosforečno-sírne hnojivo

Vynález sa týka suspenzného dusíkato-fosforečno-sírneho hnojiva obsahujúceho monofosforečnany amónné, lineárne kondenzované fosforečnany amónné, bentonit v sódnej forme a prípadne tiež močovinu a deriváty lignosulfónovej kyseliny. Prítomnosť síry v podnom roztoku je nevyhnutná pre zdravý vývoj mnohých poľnohospodársky významných plodín. Sira prehĺbuje tiež využiteľnosť základných rastlinných živín - predovšetkým fosforu a dusíka. Zohráva tiež nezastupiteľnú úlohu pri tvorbe rastlinných bielkovín.

Vynález sa týka suspenzného dusíkato-fosforečno-sírneho hnojiva, obsahujúceho monofosforečnany amónne, kondenzované fosforečnany amónne, síran amónny, bentonit v soľnej forme a prípadne tiež močovinu a deriváty lignosulfónovej kyseliny.

Zabezpečenie stále vyšších výnosov poľnohospodárskych plodín si okrem dodávok základných rastlinných živín vyžaduje tiež dodávky ďalších biogénnych prvkov, medzi ktorými patrí významné miesto síre.

Je už dávno známe, že síra patrí medzi dôležité rastlinné živiny, avšak správy o deficienciách síry sa častejšie vyskytujú až v posledných rokoch.

V minulosti bola síra zaraďovaná spolu s vápnikom a horčíkom do skupiny tzv. sekundárnych rastlinných živín, dnes sa však čoraz častejšie hovorí o síre ako o štvrtom základnom rastlinnom biogénnom prvku (HESTER, B. - "Sulphur-The Fourth Major Nutrient?", Solutions, Nov.-Dec. 1979). Ako hlavné dôvody zvyšovania deficiencie síry v pôdach a rastlinách sa obvykle uvádzajú tieto fakty:

- neustále sa zvyšujúce výnosy poľnohospodárskych plodín, vyžadujúce vyššie množstvá rastlinných živín,
- rastúci podiel používania vysokokoncentrovaných priemyselných hnojív prakticky neobsahujúcich síru,
- pokles používania palív obsahujúcich vyššiu koncentráciu síry a neustále sa sprísňujúce predpisy o čistote ovzdušia a životného prostredia, čo má za následok znižovanie zásob rastlinami asimilovateľných zlúčenín síry v pôdach,
- znižovanie používania fungicídov a insekticídov obsahujúcich síru a
- všeobecný pokles úrovne organického podielu v niektorých pôdach (MORTVERDT, J. J. - "Identifying and correcting sulphur deficiencies in crop plants", Crops and Soils Magazine, June-July, s. 11-14 (1981)). Zahraniční agrochemici tvrdia, že viaceré plodiny potrebujú pre svoj zdravý vývoj rovnaké množstvo síry ako fosforu, pričom u niektorých poľnohospodársky významných kultúr

sú nároky na spotrebu síry ešte vyššie (BEATON, J.D.: Tracking Down Sulphur Deficiencies - A Tricky Business. Solution, Nov./Dec.1980).

Význam hnojenia sírou bol v uplynulom období potvrdený aj v našich podmienkach. Napríklad pracovníci VŠP v Nitre zistili v poľných podmienkach (VIII. Slovenský seminár o racionálnom využívaní priemyselných hnojív - Zborník referátov, Míchalovce 27.-29.1.1982, s. 146-155), že najmä nové odrody ozimnej pšenice sú náročnejšie na výživu sírou než fosforom. Ďalej tiež zistili, že na hnojenie sírou reaguje citlivo jarný jačmeň, a to citlivejšie ako na hnojenie draslíkom. Americkí autori uvádzajú, že pri rozšírenom používaní kombinovaných hnojív sa stane veľmi potrebné a aktuálne hnojenie sírou. Veľmi vysoké nároky na síru majú hlavne leguminózy (strukoviny, ďatelínoviny), olejniny, cibulovité rastliny a tiež niektoré okopaniny.

V literatúre sa napríklad uvádza, že u lucérny sa hnojením sírou dosiahlo zvýšenie úrody o 500 až 1000 %, pričom zvýšenie výnosov tejto plodiny o 50 až 500 % pri hnojení sírou býva pomerne bežné. Pozoruhodne citlivo reaguje na hnojenie sírou aj kukurica, pšenica, cirok, ovos, ryža, sója, podzemnica olejná, slnečnica, repka, bavlna, tabak, trávky, kapusta, zemiaky, cibuľa a cesnak. Síra v priemyselných hnojivách významne prehľbuje i využiteľnosť základných rastlinných živín rastlinami. Odborná literatúra na základe rozsiahlych a dlhodobých agrochemických sledovaní napríklad uvádza, že pre dosiahnutie maximálnej účinnosti aplikovaného fosforu je vhodné dodržať hmotnostný pomer medzi P2O5 : S blízky 3:1. Najvyššiu účinnosť aplikovaného dusíka je možno zase očakávať pri dodržaní hmotnostného pomeru N/S±5 (BEATON, J.D.: Sulphur-One Key to High Yields in Small and Coarse Grains. Solution, Nov./Dec.1980).

Napriek tomu, že síra zohráva tiež nezastupiteľnú úlohu pri tvorbe rastlinných bielkovín, zabezpečeniu jej dodátku vo výžive rastlín sa veľmi často nevenuje taká pozornosť, ako by si táto

otázka právom zasluhovala (MENGEL, K.-KIRKBY, E.A.: Principles of Plant Nutrition. Ed. International Potash Institute, Worblaufen -Bern, Switzerland 1978).

Priemyselná výroba a používanie kvapalných priemyselných hnojív sa zakladá na veľkovýrobe tzv. základných beztlakových dusíkatých a dusíkato-fosforečných hnojív, ktoré neobsahujú významnejšie množstvá síry.

Teraz sa zistilo, že diskutované problémy spojené s riešením zastúpenia rastlinami asimilovateľnej síry v moderných vysokokonzentrovaných dusíkato-fosforečných suspenzných hnojivách tzv. základného typu možno veľmi účinne riešiť používaním vysokokonzentrovaných stabilných dusíkato-fosforečno-sírných suspenzných hnojív v zmysle vynálezu.

Pre suspenzné hnojivá tohoto typu je charakteristické, že obsahujú:

38,0 až 65,5 hmotnostných % taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, pozostávajúcej z 15,0 až 85,0 hmotnostných % $\text{NH}_4/\text{H}_3\text{-mPO}_4$ a z 15,0 až 85,0 hmotnostných % $\text{NH}_4/\text{H}/\text{n}+2/\text{-m}^{\text{P}}\text{n}^{\text{O}}_{3\text{n}+1}$,

2,0 až 40,5 hmotnostných % síranu amónneho,

20,0 až 60,0 hmotnostných % čpavkovej vody a prípadne tiež natrifikovaného bentonitu, nečistot vnesených do suspenzného hnojiva spracovávanými surovinami, a prípadne ďalej tiež derivátov lignosulfonovej kyseliny alebo iných aditívov vnášaných do produktu používaným natrifikovaným bentonitom.

Pre aciditu nezriedeného suspenzného hnojiva pri teplote 20°C platí, že $5 \leq \text{pH} \leq 7,5$ a jeho merná hmotnosť pri teplote 20°C je rovná $1\,250 \leq d_{20^\circ\text{C}} \leq 1\,490 \text{ kg.m}^{-3}$.

Suspenzné, natrifikovaným bentonitom (bentonitom v sodnej forme) stabilizované, dusíkato-fosforečno-sírne hnojivá v zmysle vynálezu je možno s výhodou pripravovať spôsobom podľa PV č.5615-83 - kontinuálnym rozpúšťaním a dispergovaním horúcej reakčnej zmesi pripravovanej simultánnou vysokoteplotnou neutralizáciou fosforečnej kyseliny plynným amoniakom v prítomnosti oxidov síry,

resp. v prítomnosti produktov ich polymerizačných a hydratačných reakcií.

Predmet vynálezu bližšie objasňujú, avšak neobmedzujú nasledujúce príklady.

Príklad 1.

V sklenenej kadinke objemu 600 cm³ sa za miešania a pomalého sytenia plynným amoniakom v 133,0 g destilovanej vody rozpúšťalo 150,0 g rozdrtenej taveniny kondenzovaného fosforečnanu amonného (KFA) a 58,1 g kryštalického síranu amónneho čistoty p.a. Použitá tavenina KFA bola pripravená vsádzkovou vysokoteplotnou neutralizáciou termickej H₃PO₄ plynným amoniakom v celosklenenej štvrtiprevádzkovej aparatúre a bola charakterizovaná takto:

- obsah amoniakálneho dusíka: 13,66 % N
- obsah celkového fosforu : 66,01 % P₂O₅
- obsah fosforu viazaného vo forme monofosforečnanov: 20,87 % P₂O₅
- stupeň premeny monofosforečnanov na kondenzované fosforečnany amónne, : 68,4 %.

V priebehu rozpúšťania taveniny KFA a kryštalického (NH₄)₂SO₄ bola neustále prídavkom plynného amoniaku otupovaná acidita reakčnej zmesi a jej pH bolo napokon nastavené na 6,5.

Hmotnosť sústavy bola potom prídavkom destilovanej vody upravená na celkovú hmotnosť 351,8 g. Uvedeným spôsobom pripravený opalizujúci koloidný roztok - stabilná suspenzia obsahovala:

11,53 hmot. % amoniakálneho dusíka

28,10 hmot. % celkového P₂O₅

4,0 hmot. % celkovej síry.

Stupeň premeny monofosforečnanov na kondenzované fosforečnany (α) bol v suspenzii rovný 67,1 %.

Príklad č. 2.

236 370

Analogickým spôsobom ako v príklade č. 1 sa za použitia látok rovnakého druhu a akosti pripravila stabilná NPS-suspénzia použitím:

127,0 g destilovanej vody

150,0 g taveniny KFA ($\alpha = 68,4 \%$)

40,7 g kryštalického $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ čistoty p.a.

Po nastavení pH suspenzie plynným amoniakom sa jej hmotnosť upravila prídavkom destilovanej vody na 328,4 g.

Takto sa pripravila veľmi jemnozrnná stabilná NPS-suspénzia obsahujúca:

12,20 hmot. % amoniakálneho dusíka

30,15 hmot. % celkového P2O5

3,1 hmot. % celkovej síry.

Stupeň premeny monofosforečnanov na kondenzované fosforečnany bol v produkte rovný 66,7 %. Acidita neriedenej suspenzie bola rovná pH 6,6. Suspenzia mala pri teplote 20°C hodnotu menej hmotnosti $d_{20^\circ\text{C}} = 1385 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, z čoho vyplýva, že produkt pri tejto teplote obsahoval 629,5 kg rastlinných živín (N+P2O5+S) v 1 m³.

Príklad č. 3.

V rámci kontinuálne vedeného štvrtiprevádzkového pokusu sa pripravovala stabilná NPS-suspénzia v zmysle vynálezu, typu: 13,5 - 32 - 0 - 3Š.

Vychádzalo sa z extrakčnej H₃PO₄ čierneho typu, obsahujúcej 53,62 % celk. P2O₅; technickej H₂SO₄ obsahujúcej 96,58 % HM-H₂SO₄; plynného amoniaku a z vodnej cca 15 %-nej suspenzie bentonitu v spúdnnej forme, pripravenej spôsobom podľa Čs.AO č. 218 641. Reakčná zmes - tavenina, pripravovaná vysokoteplotnou neutralizáciou zmesi kyselín (H₃PO₄ + H₂SO₄) plynným amoniakom vo výplňovom neutralizačno-dehydratačnom reaktore so súprudným tokom reakčných zložiek smerom zhora nadol, sa za chladenia a miešania kontinuálne rozpúšťala v čpavkovej vode získanej kondenzáciou paroplynnej fázy reakčnej zmesi a tiež vo vodnej suspenzii natrifikovaného bentonitu.

Do systému sa priemerne minútovo dávkovalo:

862,8 g extrakčnej H_3PO_4 čierneho typu (53,62 % celk. P2O5)

137,2 g technickej kontaktnej H_2SO_4 (96,58 % MH- H_2SO_4)

240,2 g plynného amoniaku

205,0 g cca 15 %-nej suspenzie natrifikovaného bentonitu.

Za uvedených podmienok sa minútovo získalo 1 445,2 g suspenzného NPS-hnojiva, ktoré pri teplote $20^{\circ}C$ ($d_{20^{\circ}C} = 1412,9 \text{ kg.m}^{-3}$) obsahovalo v 1 metri kubickom:

193,6 kg dusíka

452,1 kg celkového fosforu

42,4 kg asimilovateľnej síry,

z čoho vyplýva, že suspenzné hnojivo v zmysle vynálezu obsahovalo 688,1 kg rastlinných živín v 1 m³. Kvapalné hnojivo sa vyznačovalo veľmi dobrými manipulačno-skladovacími vlastnosťami a relatívne nízkou viskozitou (dynamická viskozita $\mu_{20^{\circ}C} = 0,27 \text{ Pa.s}$, $\mu_{60^{\circ}C} = 0,10 \text{ Pa.s}$).

Vzorka pripraveného hnojiva ani po mesačnom skladovaní v mrazničke pri teplote $-14^{\circ}C$ nestuhla, voľne tiekla a nevykazovala prakticky žiadne zmeny v stabilite dispergovanej tuhej fázy.

Aj za týchto podmienok skladovania hnojivo po preklopení nádoby vytieklo bezo zvyšku na dne.

Príklad č. 4.

S cieľom posúdiť miešateľnosť suspenzného dusíkato-fosforečno-sírneho hnojiva, typu 13-32-0-3S v zmysle vynálezu s dusíkatým roztokom pripraveným na báze NH_4NO_3 a $CO(NH_2)_2$, typu 30-0-0 (+0,1 % P2O5 ako inhibítor korózie), boli zmiešavaním 37,2 až 88,9 hmot. % kvapalného NPS hnojiva s 11,1 až 62,8 hmot. % komerčne vyrábaného dusíkatého roztoku DAM-390 pripravované vzorky zmesných kvapalných hnojív.

Pri použití vzorky suspenzného NPS hnojiva charakterizovaného zložením:

- obsah celkového dusíka : 11,89 % N
- obsah celkového fosforu: 31,26 % P₂O₅
- obsah fosforu viazaného vo forme monofosforečnanov: 17,42 % P₂O₅
- celkový obsah síry (viazaná v síranovej forme) : 3,66 % S
- stupeň premeny monofosforečnanov na kondenzované fosforečnany, α : 44,3 %

236 370

boli pripravené vzorky zmesných kvapalných hnojív, u ktorých sa hmotnostný pomer N/P₂O₅ plynule (po 0,1) meril od 0,5 do 2,0. Obsah čistých rastlinných živín (hmot. N + P₂O₅ + S) v pripravených zmesiach sa pritom menil od 13,9 - 27,8 - 0 - 3,25 S do 23,3 - 11,6 - 0 - 1,36 S.

Miešanie oboch kvapalných hnojív bolo v celom uvedenom rozsahu hmot. pomerov N/P₂O₅ odskúšané tak, že sa najprv do predloženej návažky suspenzie NPS pridávala návažka dusíkatého roztoku,

pri príprave druhej série vzoriek sa postupovalo opačne t.j. do návažky DAMu sa vždy vlievala návažka NPS kvapalného hnojiva. Počas prípravy vzoriek zmesných kvapalných hnojív sa nevyskytli žiadne ťažkosti a pripravené vzorky boli dobre manipulovateľné a vykazovali vysokú stabilitu i po 48 hodinách skladovania pri teplote miestnosti.

Na základe takto získaných experimentálnych výsledkov možno konštatovať, že v overovanom rozmedzí hmotnostných pomerov N/P₂O₅ sa suspenzné NPS hnojivo podľa vynálezu môže bez obmedzenia miešať s dusíkatými kvapalnými hnojivami typu DAM.

P r e d m e t v ý n á l e z u

238 370

Suspenzné dusíkato-fosforečno-sírne hnojivo, obsahujúce monofosforečnany, kondenzované fosforečnany amónne, síran amónny a prípadne tiež natrifikovaný bentonit, močovinu alebo deriváty lignosulfónovej kyseliny vyznačujúce sa tým, že obsahuje

38,0 až 65,5 hmotnostných % taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, pozostávajúcej z 15,0 až 85,0 hmotnostných % $\text{NH}_4/\text{H}_3\text{-mPO}_4$ a z 15,0 až 85,0 hmotnostných % $\text{NH}_4/\text{H}/\text{n}+2/\text{-mP}^{\text{O}}_{\text{n}3\text{n}+1}$,

2,0 až 40,5 hmotnostných % síranu amónneho,
a 20,0 až 60,0 hmotnostných % čpavkovej vody a prípadne tiež natrifikovaného bentonitu, nečistot vnesených do suspenzného hnojiva spracovávanými surovinami, a prípadne ďalej tiež derivátov lignosulfónovej kyseliny alebo iných aditívou vnášaných do produktu používaným natrifikovaným bentonitom,

pričom pre aciditu nezriedeného suspenzného hnojiva pri teplote 20°C platí, že $5 \leq \text{pH} \leq 7,5$ a jeho merná hmotnosť pri teplote 20°C je rovná $1\,250 \leq d_{20^{\circ}\text{C}} \leq 1\,490 \text{ kg.m}^{-3}$.