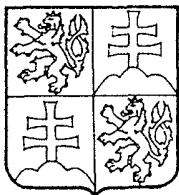


ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATÍVNA  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

271 269

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 05 B 11/10

(21) PV 607-88.C  
(22) Prihlásené 01 02 88

(40) Zverejnené 13 12 89  
(45) Vydané 25 07 91

(75) Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc., GABČO MILAN ing. CSc.,  
HUTÁR EDUARD ing., JAŠŠO IGOR doc. ing. CSc.,  
MOLNÁR ALEXANDER doc. ing. CSc.,  
ŠTEC BORIS ing., NIKU SÍNA ing. BRATISLAVA

(54)

Tuhé, účinkom tlaku granulované priemyselné  
hnojivo

(57)

Riešenie sa týka tuhého, účinkom tlaku granulovaného tzv. kompaktovaného priemyselného hnojiva, obsahujúceho fosfor v citrorozpustnej a vodorozpustnej forme. Priemyselné hnojivá predstavujú dôležitý intenzifikačný faktor rastlinnej výroby a v pomere k ostatným faktorom ovplyvňujú na 30 % výsledky rastlinnej produkcie. Vysoká intenzita hnojenia je spojená s nevyhnutnosťou efektívneho vynakladania prostriedkov v tejto oblasti, preto predovšetkým z ekonomických dôvodov nedôjde v najbližšej budúcnosti k podstatnejšiemu zvyšovaniu dávok priemyselných hnojív. Z hľadiska devízovej náročnosti sú pre našu ekonomiku značnou záťažou fosforečné hnojivá, v prípade ktorých je potrebné počítať s krytím celého množstva fosfátov - fosforitov, kyseliny fosforečnej medziproduktov, alebo hotových produktov dovozom a to predvažne z nesocialistických krajín. Preto popri hodnotení agro-biologických vlastností jednotlivých druhov fosforečných surovín a fosforečných hnojív je potrebné stále viac posudzovať tiež ich devízovú náročnosť.

Vynález sa týka tuhého, účinkom tlaku granulovaného priemyselného hnojiva, obsahujúceho fosfor v citrorozpustnej a vodorozpustnej forme.

Naliehavosť používania priemyselných hnojív s vyšším podielom fosforu v pozvoľne účinnej forme, ktorej zdrojom môžu byť mleté fosfority, vyplýva tiež zo skutočnosti, že pri aplikácii rozpustných fosforečných hnojív do pôdy sa v dôsledku zrážacích a adsorbčných procesov (SAMPLE, E.C. - SOPER, R.J. - RACZ, G.J.: "Reaction of Phosphate Fertilizers in Soils.", Chapter 11 in "The Role of Phosphorus in Agriculture" Madison, WI 53 711, USA 1980; MICHALÍK I.: "Príjem a metabolizmus fosforu v rastlinách". Poľnohospodárstvo 2/85, séria A, VEDA - vydavateľstvo SAV, Bratislava 1985) v prvom roku v závislosti od pedologickej charakteristiky pôdy, druhu pestovanej plodiny, hydro-klimatických podmienok, druhu a množstva ostatných biogénnych prvkov v pôde, v závislosti od spôsobu a kvality obrobenej pôdy a množstva organického podielu v pôde rastlinami využíva v priemere len 10 až 40 % (ENGELSTAD, D.P. - TERMAN, G.L.: "Agronomic Effectiveness of Phosphate Fertilizers", Chapter 11 in "The Role of Phosphorus in Agriculture, Madison, WI 53 711, USA 1980; Anonym: "Handbook on Phosphate Fertilisation". ISMA Ltd. 28 rue Marbeuf, 75 008 Paris).

Hlavnou nevýhodou použitia mletých fosforitov je neurčitosť ich agronomickej účinnosti predovšetkým v prvom roku po ich aplikácii a tiež ich problematická manipulácia a aplikácia jemne mletého práškovitého materiálu.

Podľa údajov uvádzaných v práci "Fertilizer Manual" (Development and Transfer of Technology, Series No.13, UNIDO, New York 1980) je v zaujmu zabezpečenia dobrej agronomickej účinnosti mletých fosforitov pri ich priamom použití potrebné zabezpečiť ich jemné zomletie a to tak, aby 90 hmot. % častíc mletého fosforitu bolo menších ako 0,147 mm, alebo s výhodou vyššej agronomickej účinnosti aby aspoň 80 hmot. % častíc bolo menších než 0,043 mm. Do ČSSR sa v obmedzenom množstve dováža mikromletý fosforit dodávaný pod komerčným označením Hyperphosphat. Jedná sa o tunický fosforit Gafsa, zomletý na jemnosť zodpovedajúcu 80 hmot. % prepadu cez sito 0,063 mm.

PECINA vo svojej kandidátskej práci (VSŽ, 1966) uvádza, že s fosforitom "Tunis" zomletým na jemnosť pod 0,06 mm možno už v prvom roku pôsobenia dosiahnuť až 90 % účinnosti fosforečnej zložky obsiahnutej v superfosfáte, pričom ako uvádza PECINA v ďalších rokoch, môže byť účinnosť fosforečnej zložky z fosforitu dokonca aj vyššia.

Granuláciou mletých fosforitov sa vyriešili problémy súvisiace s manipuláciou a aplikáciou jemného a v dôsledku toho i značne prašného materiálu, avšak takto upravený produkt sa vyznačoval menšou agronomickou účinnosťou, pretože granuláciou sa významne zredukoval styčný povrch častíc mletého fosforitu s pôdnym roztokom.

Ďalšou nevýhodou je obtiažna granulácia mletých fosforitov, ktorá nie je prakticky možná bez použitia vhodných pojív.

Podľa M.P. Thiringa (referát prednesený v VI. kongresu AGRICHEM "Chémia v poľnohospodárstve", Bratislava - jún 1984) je výhodné granuláciu mletých fosforitov realizovať v zariadení pozostávajúcom z dvoch za sebou pracujúcich častí - predbežného granulátora a tzv. zaobalovacieho granulátora. Výhodou je, že podľa autora možno takto pripraviť granule i bez použitia pojidiel, len s použitím vody a vodnej pary. Nevýhodou je, že technologický proces je potrebné uskutočňovať dvojstupňovo, za použitia špeciálnych zariadení.

Ďalšou známou možnosťou širšieho uplatnenia mletých fosforitov v poľnohospodárskej praxi je ich zapravenie do granulovaných NP a NPK hnojív procesom tzv. tanierovej granulácie. Hnojivá tohoto typu pripravované modifikovaným procesom tzv. taveninovej granulácie za použitia tzv. krížového reaktora zabudovaného do krátkého granulačného bubna väčšieho

priemeru sú tiež predmetom AO č. 254 028 a AO č. 254 029. Tieto produkty svojim charakterom a chemickým zložením eliminujú zníženie agronomickej účinnosti fosforečnej zložky z mletých fosforitov z titulu zníženia styčného povrchu častíc s pôdnym roztokom.

Obťažnosť granulácie fosforitov dokumentuje tiež skutočnosť, že ani poprední svetoví dodávatelia technológií tzv. tlakovej granulácie - kompakcie (BARLOY, M.: "Granulation d'Engrais par Compactage - Procédé ABC", Séminaire sur les tendances et l'évolution de l'industrie des engrais, Istanbul, Turquie 1985), ktorá sa v súčasnosti využíva hlavne v súvislosti s granuláciou obtiažne granulovateľných materiálov, neuvádzajú v dostupných materiáloch formulácie priemyselných hnojív s významnejším zastúpením jemne mletých fosforitov.

Obťažnosť a obmedzené možnosti granulácie jemne mletých fosforitov potvrdzujú aj výsledky vlastnej experimentálnej práce, pričom sa zistilo, že tlaková granulácia jemne mletých fosforitov je možná až po ich homogenizácii s niektorými ďalšími materiálmi (AO č. 267 910).

Aj keď riešenia v zmysle už uvedených autorských osvedčení umožňujú prípravu účinkom tlaku granulovaných, tzv. kompakovaných priemyselných hnojív obsahujúcich časť fosforečnej zložky vo forme mletých fosforitov, u ktorých sú predpoklady pre pozvoľné - racionálne uvoľňovanie fosforečnej zložky ich určitou nevýhodou je, že v prípade používania kyslo reagujúcich zložiek hnojiva, napr. odpadný síran amónny z výroby kaprolaktamu, alebo metakrylátu apod., dochádza už v dôsledku homogenizácie hnojivých zložiek k čiastočnej chemickej reakcii medzi zložkami, čo je obvykle spojené s uvoľňovaním plynných reakčných spodín. Tieto do istej miery komplikujú technológiu prípravy granulovaných hnojív a v prípade porušenia technologického postupu môžu viesť až k zhoršeniu fyzikálno-mechanických vlastností finálnych produktov.

Cieľavedomo orientovaným výskumom zameraným na eliminovanie uvedených problémov sa zistilo, že tieto nevýhody možno úplne odstrániť riešením podľa vynálezu.

Teraz sa zistilo, že tuhé účinkom tlaku granulované - tzv. kompakované hnojivá obsahujúce fosfor sa môžu principiálne líšiť od doposiaľ známych produktov tohoto typu.

Pre tuhé, účinkom tlaku granulované - tzv. kompakované hnojivá v zmysle riešenia je charakteristické, že tieto obsahujú 12 až 99 hmotnostných percent fosforečného produktu získaného reakciou mletého fosforitu s extrakčnou trihydrogénfosforečnou kyselinou v prítomnosti síranového aniónu, v ktorom pomer fosforu z fosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je rovný 0,6 : 1 až 2,3 : 1 a ktorý obsahuje 21 až 43, s výhodou 32 až 39 hmotnostných percent celkového  $P_2O_5$ , pričom podiel fosforu viazaného vo vodorozpustnej forme odpovedá 25 až 85 % z celkového obsahu fosforu obsiahnutého vo fosforečnom produkte a 1 až 88 hmotnostných percent vody a/alebo zložiek ktoré sú zdrojom základných a/alebo sekundárnych a/alebo stopových rastlinných živín a/alebo aditívov zlepšujúcich fyzikálno-chemické vlastnosti a/alebo aditívov zvyšujúcich agronomicкую účinnosť finálneho produktu.

Ako prípadný zdroj dusíkatej zložky sa ukázalo ako účelné používať síran amónny vznikajúci ako vedľajší produkt pri výrobe kaprolaktamu a/alebo metyl-metakrylátu, alebo pri výrobe špeciálnych produktov na báze síranu železnateho, čím sa dosahuje vyšší účinok a využitie fosforečnej zložky v granulovanom - kompakovanom produkte.

Účinok síranu amónného spočíva v pôsobení síranového aniónu vzniknutého v pôde jeho hydrolýzou.

Experimentálne sa potvrdilo, že ako látky zlepšujúce jeho fyzikálno-chemické vlastnosti a skladovateľnosť je vhodné pri príprave kompaktovaných hnojív podľa vynálezu používať niektorý z uhľovodíkov, alebo ich derivátov a/alebo mletý prírodný zeolit a/alebo niektorý z derivátov lignosulfónovej kyseliny.

Ako látky zvyšujúce agrochemickú činnosť tuhého kompaktovaného hnojiva podľa vynálezu, najmä v prípade, že produkt obsahuje tiež dusíkatú zložku, je z dôvodu inhibície nitrifikačných pôdných procesov a prípadne tiež inhibície enzymatickej hydrolýzy amidického dusíka vhodné ak kompaktované hnojivo obsahuje tiež kyanamid vápenatý, dikyandiamid, sorpčne viazaný sírouhľik (napr. na aktivovanom prírodnom zeolite), alebo tiomočovinu.

Tuhé, účinkom tlaku granulované - tzv. kompaktované hnojivá v zmysle vynálezu majú popri všetkých prednostiach vyplývajúcich zo zvýšeného podielu fosforitu ako zdroja fosforečnej zložky v porovnaní s kompaktovanými hnojivami porovnateľného druhu ešte tieto ďalšie prednosti:

- Pri ich výrobe odpadajú obvyklé ťažkosti s uvoľňovaním plynných zlúčenín tvoriacich sa pri homogenizácii jemne mletého fosforitu s kyslo reagujúcimi zložkami hnojivej zmesi.
- Produkty sa vyznačujú lepšími fyzikálno-chemickými vlastnosťami.
- Pri kompakťácii sa obvykle dosahuje vyšší podiel produkčného zrna granulátu.
- Homogenita fosforečnej zložky v produktoch tohoto typu je vyššia.
- V technologickom stupni kompakťacie sa dosahuje vyššia hygiena pracovného prostredia v dôsledku podstatného zníženia prašnosti a plynnej exhalácie.
- Pri výrobe kompaktovaných hnojív predmetného typu sa obvykle vystačí s jednoduchším strojno-technologickým zariadením.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú a bližšie ozrejmujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

#### P r í k l a d 1

Za účelom prípravy vzorky kompaktovaného NPS-hnojiva určeného pre poľné agronomicko-biologické skúšky sa za použitia modelového poloprevádzkového kompakťátora s hladkým dvojitým kontinúálne spracovávala homogénna zmes pozostávajúca z 68 hmot. dielov práškovitého fosforečného produktu obsahujúceho:

- 2,48 hmot. % voľnej  $P_2O_5$
- 20,61 hmot. % vodorozpustnej  $P_2O_5$
- 22,17 hmot. % citrorozpustnej  $P_2O_5$
- 36,67 hmot. % celkového  $P_2O_5$
- a 11,40 hmot. % vlhkosti, resp. úbytku hmotnosti vzorky sušením pri 105 °C,
- a z 32 hmotnostných dielov kryštalického síranu amónneho získavaného ako vedľajší produkt výroby kaprolaktamu a metylmetakrylátu.

Zmes uvedených zložiek sa pripravila účinnou homogenizáciou na radličnej miešačke fy. Lödige.

Práškovitý fosforečný produkt bol pripravený reakciou mletého fosforitu proveniencie Maroko s extrakčnou  $H_3PO_4$  komerčnej koncentrácie v prítomnosti síranového aniónu, pričom podiel oxidu fosforečného dávkaného vo forme  $H_3PO_4$  a vo forme fosforitu bol rovný cca 1,3.

Kompaktáciou pripravený zhutnený plás hnojiva sa v ďalšom stupni čiastočne dezintegroval, pričom z dezintegráciou pripravenej zmesi sa sitovaním oddelila frakcia veľkosti 2-5 mm tuhého, účinkom tlaku granulovaného - tzv. kompaktovaného hnojiva obsahujúceho 6,4 hmot. % N -  $\text{NH}_4^+$  a 24,9 hmot. % celkového  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### P r í k l a d 2

Na modelovom kompaktačnom zariadení sa kontinuálnym spôsobom do formy účinkom tlaku granulovaného fosforečného hnojiva spracovával tuhý práškovitý fosforečný produkt špecifikovaný v príklade 1.

Takto sa pri dávkovaní cca  $200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  práškového fosforečného produktu priemerne získavalo  $106 - 111 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  kompaktovaného fosforečného hnojiva obsahujúceho 37 hmot. % celkového  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pričom produkt obsahoval cca 57 % fosforečnej zložky vo vodorozpustnej forme.

#### P r í k l a d 3

12 hmotnostných dielov fosforečného produktu pripraveného rozkladom fosforitu kyselinou trihydrogénfosforečnou a síranom amónnym tak, že podiel  $\text{P}_2\text{O}_5$  v produkte z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a fosforitu bol 1,08 : 1 a množstvo síranu amónného predstavovalo 7,5 hmotnostných dielov na 100 dielov  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sa zhomogenizovalo s jemne mletým fosforitom (obchodný produkt Hyperphosphat) v množstve 50 hmotnostných dielov a so síranom amónnym v množstve 38 hmotnostných dielov. Zmes sa spracovala na modelovom kompaktačnom zariadení do formy účinkom tlaku granulovaného hnojiva s obsahom 20,12 % celkového  $\text{P}_2\text{O}_5$ , z toho 11,73 % vodorozpustného  $\text{P}_2\text{O}_5$  a 7,6 % N celkového. Produkt sa v roku 1988 použil v nádobových pokusoch pri pestovaní jačmeňa a ovsu. Dávka živín predstavovala 1,0 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  na nádobu a obsah živín v porovnaní so štandardom GVH III/5 bol doplnený vo forme liadku amónného s vápencom a draselnej soli.

Pri pestovaní jačmeňa na stredne ťažkej karbonátovej pôde (obsah  $\text{CaCO}_3 = 42\%$ ) s malým obsahom P (20 ppm) sa s použitím uvedeného produktu dosiahla úroda zrna odpovedajúca 98 % v porovnaní s hnojením granulovaných GVH III/5. Na stredne ťažkej pôde s  $\text{pH/KCl} = 6,1$  a stredným obsahom P (58 ppm) sa dosiahla srovnateľná úroda ovsu vo všetkých variantoch. Na pôde nehnojenej P 46,7 g/nádobu, na pôde hnojenej GVH III/5 45,6/nádobu a na pôde hnojenej uvedeným NP hnojivom 47,6 g/nádobu.

#### P r í k l a d 4

Fosforečný produkt nasledovnej špecifikácie:

- 2,15 hmotnostných % voľnej  $\text{P}_2\text{O}_5$
- 24,50 hmotnostných % vodorozpustného  $\text{P}_2\text{O}_5$
- 38,10 hmotnostných % celkového  $\text{P}_2\text{O}_5$

pripravený rozkladom fosforitu s extrakčnou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a roztokom síranu amónneho tak, že podiel  $\text{P}_2\text{O}_5$  v produkte z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a z fosforitu bol 1,63 : 1 a na 100 hmotnostných dielov  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sa použilo 8,5 hmotnostných dielov síranu amónneho a 15,0 hmotnostných dielov  $\text{H}_2\text{O}$ , sa na modelovom kompaktačnom zariadení spracoval do formy kompaktovaného fosforečného hnojiva, pričom sa dosiahla účinnosť produkcie frakcie 2 - 4 mm = 39,6 %. Pri spracovaní na modelovom zariadení sa nemusel upravovať pôvodný obsah vlhkosti v práškovom produkte = 12,48 %.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Tuhé, účinkom tlaku granulované priemyselné hnojivo obsahujúce fosfor vyznačujúce sa tým, že pozostáva z

12 až 99 hmotnostných percent fosforečného produktu získaného reakciou mletého fosforitu a extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny v prítomnosti síranového aniónu, v ktorom pomer fosforu z fosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je rovný 0,6 : 1 až 2,3 : 1 a ktorý obsahuje 21 až 43, s výhodou 32 až 30 hmotnostných percent celkového  $P_2O_5$ , pričom podiel fosforu viazaného vo vodorozpustnej forme odpovedá 25 až 85 % z celkového obsahu fosforu obsiahnutého vo fosforečnom produkte

a 1 až 88 hmotnostných percent vody a/alebo zložiek ktoré sú zdrojom základných a/alebo sekundárnych a/alebo stopových rastlinných živín a/alebo aditívov zlepšujúcich fyzikálno-chemické vlastnosti a/alebo aditívov zvyšujúcich agronomickú účinnosť finálneho produktu.