



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203633

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 27 12 78

[21] (PV 8925-78)

[40] Zveřejněno 30 06 80

[45] Vydáno 15 03 83

[51] Int. Cl.³

C 05 F 11/02

(75)

Autor vynálezu

MILICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc.,
TOMIS BOŘIVOJ ing. a
KADERÁBEK VLADIMÍR ing. CSc., PARDUBICE

[54] Způsob výroby dlouhodobě odbouratelných organominerálních kapalných nebo pevných hnojiv na bázi sloučenin ligninu

1

Vynález se týká způsobu výroby dlouhodobě odbouratelných organominerálních kapalných nebo pevných hnojiv na bázi sloučenin ligninu. Tato hnojiva obsahují dusík jako základní složku na jedné straně pak organickou hmotu, která zlepšuje fyzikální, chemickou a biologickou účinnost hnojiva a tím i fyzikálně-chemické, biochemické a asimilační účinky půdy.

Soustavné zvyšování výnosů je podmíněno zajištěním dostatečných dávek průmyslových hnojiv ve vhodném poměru hlavních biogenních účinných prvků. Současně je však třeba zajistit dokonalé využívání průmyslových hnojiv v půdě. Trvalých vysokých výnosů se dosáhne jedině účelnou kombinací průmyslových hnojiv s hnojivy organickými. Organickými hnojivy dodáváme do půdy vedle rostlinných živin humusotvorné látky, mikroby a látky růstové. K obohacení půdy humusovými látkami se v současné době používají humusové koncentráty (sodný, draselný a amonný), které se vyrábějí z humusoidních látek, jako jsou např. lignit, uhelné kaly, rašelina a další. Jsou známy i další možnosti přípravy humusotvorných koncentrátů, především z dalších průmyslových „odpadů“, obsahujících tyto látky. Tak např. u nás se v poslední době začínají vyrábět kapalná hnojiva na bázi zahuštěných

2

sulfitových výluhů. Tato hnojiva se převážně aplikují do půdy rozstříkem ve zředěných vodných roztocích. Neméně důležitou vlastností hnojiv při jejich velkokapacitním nasazení jsou jejich fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je rozpustnost, stálost, schopnost adsorpce s ostatními biogenními prvky atd. a s tím související i jejich další negativní vliv na přirozený ekosystém, projevující se především v znečišťování povrchových a spodních vod. Z tohoto důvodu se v poslední době začíná věnovat pozornost málo rozpustným dlouhodobě odbouratelným hnojivům, které umožňují snížit vedlejší vliv na přirozený ekosystém na minimum a mají všechny, pozitivní vlastnosti kapalných hnojiv. Rovněž hnojení některých rostlin jako lesních porostů, ozdobných stromů, keřů, ovocných stromů atd. si přímo vynucuje použití dlouhodobě odbouratelných hnojiv.

Z dostupné literatury jsou známy některé postupy umožňující přípravu dlouhodobě odbouratelných hnojiv. Jako základní složky hnojiva přitom používají močovino-formaldehydových kondenzačních produktů buď samotných nebo ve směsi s plnidly a ve vodě nerozpustných produktů připravených ze sulfitových výluhů a hexamethylentetraminu a amonofomaldehydových směsí. K těmto

hnojivům lze zařadit i různé směsi obsahující jako důležitou součást organická hnojiva využívající lidských a zvířecích odpadů.

Nevýhodou těchto postupů je buď složitost přípravy, anebo značné energetické nároky (zahřátí na 170 až 250 °C) při přípravě hnojiv. Navíc některá z těchto hnojiv založených na bázi polykondenzátů neobsahují žádnou organickou humusotvornou složku, což snižuje jejich biologickou účinnost. V případě použití sulfátových výluhů se používají zahuštěné cca 50% výluhy, což si vyžaduje zase značné energetické nároky na jejich zahuštění.

Podstata způsobu výroby dlouhodobě odbouratelných organominerálních kapalných nebo pevných hnojiv na bázi sloučenin ligninu spočívá v tom, že se na vodný roztok ligninových sloučenin, obvykle sulfátový výluh, odpadní bělňářské vody, případně odpadní sulfátové vody, o koncentraci 10^{-4} až 80 hmot. % rozpuštěných látek působí předkondenzátem formaldehydu a/nebo furfuralu a močoviny a/nebo jejich derivátů v hmotnostním poměru $1:10^{-3}$ až $1:100$ za vzniku snadno filtrovatelné jemné žluté až žlutohnědé sraženiny, která se popřípadě dále odfiltruje, vysuší při teplotě 20 až 80 °C a/nebo obohatí o humusoidní látky, stopové prvky, insekticidy nebo herbicidy v množství 0,01 až 10 hmot. % vzhledem k hmotnosti suspenze nebo v množství 10^{-3} až 10 hmot. % vzhledem k sušině odfiltrované sraženiny.

Předkondenzát formaldehydu a/nebo furfuralu a močoviny a/nebo jejich derivátů lze aplikovat do zmíněných ligninových roztoků ve formě vláknité suspenze obsahující 10^{-5} až 50 hmot. % uvedeného předkondenzátu a 10^{-3} až 300 kg m^{-3} vláken polysacharidického charakteru pocházejících z mechanického a/nebo chemického zpracování dřevné hmoty.

Výhodou řešení podle vynálezu je především možnost přípravy tuhých i kapalných hnojiv s celkovým obsahem dusíku 5 až 30 proc. z vodných roztoků sloučenin ligninu o velmi širokém rozmezí koncentrací jejich srážením opět ve velmi širokém rozmezí pH (1 až 12) pomocí výše uvedených předkondenzátů. To umožňuje i využití sloučenin ligninu z různě zředěných odpadních vod. Přitom, jak známo, je možné považovat tyto sloučeniny za hodnotný pramen humusových látek. Dále tyto látky mají příznivý vliv na půdní agregaci, zvyšují všeobecně mikrobiální aktivitu v půdě, hodnotu sorpční kapacity a celkové množství dusíku v půdě. Hnojiva vyrobená způsobem podle vynálezu se vyznačují zvýšenou odolností proti vyplavení živin z půdy, a to i u půd hlinito-písčitých, kde běžná hnojiva podléhají vysokým ztrátám vyplavením za průvodní kontaminace spodních vod. Hnojiva mají porézní strukturu se značnými sorpčními a chemisorpčními vlastnostmi, které umožňují i jejich využití jako nosičů dalších živin, zejména du-

síku, fosforu, draslíku, stopových prvků, insekticidů a dalších agrochemikálií.

Příklady přípravy některých hnojiv:

Příklad 1

Vodný roztok formaldehydu (37%), odpovídající 2 molům formaldehydu se zalkalizuje na pH 7,5 až 7,8 KOH a po přidání 1 molu močoviny se roztok ohřeje na teplotu 50 °C a nechá reagovat po dobu 3 hodin. Pak se pH roztoku upraví H_3PO_4 na pH 5,3, teplota reakční směsi se zvýší na 95 °C a udržuje se do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

600 kg takto připravené močovino-formaldehydové pryskyřice se potom za míchání přidá k 1000 kg sulfátového výluhu zahuštěného na koncentraci 50 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,5. Vypadne snadno filtrovatelná sraženina žluté až žlutohnědé barvy, kterou lze po odfiltrování a případném dosušení při 50 °C ve vakuové sušárně použít jako pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,2 % N.

Filtrátu lze po obohacení stopovými prvky přidavkem 1,5 kg chloridu manganatého a 1,2 kg chloridu kobaltnatého na každých 1000 litrů filtrátu použít jako kapalného hnojiva nebo ve směsi s kompostem, rašelinou, uhelnými kaly k dalšímu hnojení.

Příklad 2

K 1000 kg sulfátového výluhu o koncentraci 10 % sušiny a upraveného KOH na pH 8 se přidá za míchání 80 kg močovino-formaldehydového předkondenzátu připraveného podle příkl. 1. Vzniklá suspenze se může používat buď jako kapalné hnojivo za přidavku 1,5 kg chloridu manganatého, 1,2 kilogramu chloridu kobaltnatého nebo po odfiltrování suspenze jako tuhé, pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,4 % N, podobně jako je uvedeno v příkl. 1.

Příklad 3

1 mol dimethylolmočoviny se rozpustí v 5 ml vody a pH roztoku se upraví KOH na pH 8,1. Po 30 min. zahřívání na teplotě varu se pH roztoku upraví H_3PO_4 na pH 4,4 a v zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,1 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

600 kg takto připravené močovino-formaldehydové pryskyřice se potom za míchání přidá k 1000 kg sulfátového výluhu po fermentativním nebo vegetativním zkvašování, zahuštěného na koncentraci 50 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,5. Vypadne snadno filtrovatelná sraženina žluté až žlutohnědé barvy, kterou lze po odfiltrování a případném dosušení při 50 °C ve vakuové sušárně použít jako pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,1 % N.

Filtrátu lze po obohacení stopovými prvky použít jako kapalného hnojiva nebo ve směsi s kompostem, rašelinou, uhelnými kaly, lignitu a ostatních zvířecích, případně lidských odpadů k dalšímu hnojení.

Příklad 4

K 1000 kg sulfitového výluhu po fermentativním nebo vegetativním zkvašování o koncentraci 10 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,0 se přidá za míchání 80 kg močovino-formaldehydového předkondenzátu připraveného podle příkl. 3. Vzniklá suspenze se může používat buď jako kapalné hnojivo, jehož biologickou účinnost lze dále zvýšit přidávkou stopových prvků, nebo po odfiltrování suspenze jako tuhé pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,0 % N podobně jako je uvedeno v příkl. 3.

Příklad 5

1 mol guanidinu se rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37%) odpovídajícího 2 molům formaldehydu a pH roztoku se upraví KOH na pH 3. Po 1 hod. zahřívání na teplotě varu se pH roztoku upraví H_3PO_4 na pH 3,5 a v zahřívání se pokračuje až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

600 kg takto připraveného produktu se potom za míchání přidá k 1000 kg sulfitového výluhu po fermentativním nebo vegetativním zkvašování zahuštěného na koncentraci 50 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,0. Vypadne snadno filtrovatelná sraženina, kterou lze po odfiltrování a případném dosušení ve vakuové sušárně při 50 °C použít jako pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 12 % N.

Filtrátu lze po obohacení stopovými prvky, podobně jak je uvedeno v příkl. 1 použít buď jako kapalné hnojivo nebo ve směsi s rašelinou, lignitem, kompostem atd. k dalšímu hnojení.

Příklad 6

K 1000 kg sulfitového výluhu o koncentraci 10 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,5 se přidá za míchání 80 kg produktu připraveného podle příkl. 5. Vzniklá suspenze se může používat buď jako kapalné hnojivo za přidavku stopových prvků nebo po odfiltrování suspenze jako tuhé, pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 12,3 % N, podobně jak je uvedeno v příkl. 5.

Příklad 7

0,2 mol dimethylolmočoviny se roztaví při 80 °C a pH taveniny se upraví H_3PO_4 na pH 5,7. Po 10 min. zahřívání na teplotě 80 °C se přidá 0,05 molu diethylentriaminu a zahřívá se dalších 10 minut. Ochlazením se

získá žlutá viskózní kapalina, jejíž viskozita při 70 °C je $\eta = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

600 kg takto připraveného produktu se potom za míchání přidá k 1000 kg sulfitového výluhu po fermentativním nebo vegetativním zkvašování, zahuštěného na koncentraci 50 hmot. % sušiny a upraveného KOH na pH 8,0. Vypadne snadno filtrovatelná sraženina, kterou lze po odfiltrování a případné usušení ve vakuové sušárně při 50 °C použít jako pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,4 % N.

Filtrátu lze po obohacení stopovými prvky, podobně jak je uvedeno v příkl. 1, použít buď jako kapalné hnojivo nebo ve směsi s rašelinou, lignitem, zvířecími nebo lidskými odpady apod. k dalšímu hnojení.

Příklad 8

K 1000 kg sulfitového výluhu o koncentraci 10 % sušiny a upraveného KOH na pH 8,0 se přidá za míchání 80 kg produktu připraveného podle příkl. 7. Vzniklá suspenze se může používat buď jako kapalné hnojivo za přidavku stopových prvků, nebo po odfiltrování suspenze jako tuhé, pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 10,4 % N, podobně, jak je uvedeno v příkl. 7.

Příklad 9

1 mol dikyandiamidu se zahřátím rozpustí ve vodném roztoku formaldehydu (37 %) odpovídajícího 1,8 molu formaldehydu a pH roztoku se upraví KOH na pH 9,0. Po 45 min. zahřívání na teplotě varu se pH upraví H_3PO_4 na pH 6,3 a v zahřívání se pokračuje při teplotě 80 °C až do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

50 kg takto připraveného produktu se okyslí H_3PO_4 na pH 4,4 a pak se přidá za míchání k 1000 kg sulfitového výluhu o koncentraci 10 % sušiny. Vzniklá suspenze se může použít buď jako kapalné hnojivo po přidavku stopových prvků nebo po odfiltrování sraženiny a případném usušení jako tuhé, pomalu odbouratelné hnojivo, obsahující 13,8 % N.

Příklad 10

20 kg produktu připraveného kondenzací močoviny a formaldehydu podle příkl. 1 se přidá za míchání k 1 m³ odpadní vody odtekající z bělírny sulfátové celulózky. Z roztoku vypadnou ligninové sloučeniny s daným předkondenzátem, které lze po odfiltrování a případném usušení ve vakuové sušárně při 50 °C použít jako pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 11,4 % N.

Příklad 11

K 1000 kg sulfitového výluhu o koncentraci 10 % sušiny obsahující 350 mg/l od-

padních vláken z výroby buničiny o pH 6,0 se přidá za míchání 50 kg močovino-formaldehydového předkondenzátu připraveného podle příkl. 1 a 0,8 kg chloridu mangnatého, 1 kg chloridu kobaltnatého a 0,4 kg síranu železnatého. Vzniklá suspenze obsahující 1,2 % N a vnesená množství stopových prvků lze použít jako kapalné, pomalu odbouratelné hnojivo, nebo po filtraci suspenze a případném dosušení při 50 °C ve vakuové sušárně jako tuhé, pomalu odbouratelné hnojivo obsahující 9,6 % N a ve formě komplexu zachycené vnesené stopové prvky.

Příklad 12

1 mol močoviny a 2 moly furfuralu se

rozpuští ve 30 ml vody, pH roztoku se upraví na pH 9,7 a zahřívá se při 80 °C po dobu 45 min. Potom se pH roztoku upraví na pH 6,0 a v zahřívání se pokračuje do dosažení viskozity produktu při 70 °C $\eta = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s.

1 kg takto připraveného předkondenzátu se přidá do 15 kg sulfitového výluhu po fermentativním zkvašování o koncentraci 7,5 proc. sušiny. Do 1000 kg takto vzniklé suspenze se dále přidá 10 kg herbicidu Fenuron (N,N-dimethylfenylmočovina), směs se promíchá a použije jako pomalu odbouratelné kapalné hnojivo s universálnějšími účinky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby dlouhodobě odbouratelných organominerálních kapalných nebo pevných hnojiv na bázi sloučenin ligninu, vyznačený tím, že se na vodný roztok ligninových sloučenin, obvykle sulfitový výluh, odpadní bělírnské vody, případně odpadní sulfátové vody, o koncentraci 10^{-4} — 80 hmot. % rozpuštěných látek působí předkondenzátem formaldehydu a/nebo furfuralu a močoviny a/nebo jejich derivátů v hmot. poměru $1:10^{-3}$ až 1:100 za vzniku snadno filtrovatelné jemné žluté až žlutohnědé sraženiny, která se popřípadě dále odfiltruje, vysuší při teplotě 20 až 80 °C a/nebo obohatí o humusoidní látky, stopové prvky, in-

sekticidy nebo herbicidy v množství 0,01 až 10 hmot. % vzhledem k hmotnosti suspenze nebo v množství 10^{-3} až 10 hmot. % vzhledem k sušině odfiltrované sraženiny.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že předkondenzát formaldehydu a/nebo furfuralu a močoviny a/nebo jejich derivátů se aplikuje do zmíněných ligninových roztoků ve formě vláknité suspenze obsahující 10^{-5} až 50 hmot. % uvedeného předkondenzátu a 10^{-3} až 300 kg m^{-3} vláken polysacharidického charakteru pocházejících z mechanického a/nebo z chemického zpracování dřevné hmoty.