



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225026

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 C 1/02

(22) Prihlášené 21 12 81
(21) (PV 9593-81)

(40) Zverejnené 25 03 83

(45) Vydané 15 02 86

(75)
Autor vynálezu

DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA, ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE,
TOMIS BOŘIVOJ ing. CSc., MILICHOVSKÝ MILOSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
LIPKA RADISLAV, MICHALOVCE, KELLNER MICHAL ing., HUMENNÉ,
FERENČÍK JÁN ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby priemyselných hnojív so zníženou spekavosťou

Vynález rieši spôsob výroby priemyselných hnojív so zníženou spekavosťou, pričom podmienky sa volia tak, že v podstatnej miere zlepšujú stálosť sypkosti a kvalitu produktu bez ovplyvnenia ekonomiky.

V posledných rokoch sa venovala nemalá pozornosť inhibícii spekania priemyselných hnojív, ktoré sú schopné prijímať vlhkosť z okolitej atmosféry počas skladovania až do vysokého stupňa za nasledujúcej aglomerácie. Priemyselné hnojivá po ich výrobe a pred použitím sa obvykle skladujú na hromadách, vo vreciach, prípadne v sudoch alebo kontajnéroch. V priebehu takéhoto skladovania je pozorovaná aglomerácia, alebo spekanie sa takým spôsobom, že skladované hnojivo konvertuje na relatívne tuhú masu, napr. vo forme aglomerovaných hrúd, oproti požadovanému sypkému stavu.

Táto nežiaduca vlastnosť spôsobuje rôzne ťažkosti pri mechanických operáciách s priemyselnými hnojivami. Stupeň spečenia je podmienený rôznymi faktormi, najčastejšie však obsahom vlhkosti (vnútorná, vonkajšia) skladovacou teplotou a jej kolísaním, tlakom, pod ktorým sa produkt skladuje, dobou skladovania, veľkosťou častíc (kryštálov, granúl) a ich tvarom a podobne.

Za najdôležitejší faktor sa považuje vnútorná a vonkajšia vlhkosť. Získané hnojivo má po odchode z výroby vnútornú vlhkosť, ktorej obsah je závislý na použitej technológii, respektívne finálnych operáciách ako je napr. sušenie. Po vystúpení voľnej vody na povrch kryštálov alebo granúl, hnojivo poskytuje roztoky solí, ktoré sú buď v prvej fáze príčinou premostenia častíc alebo pôsobia na kapilárnu adhéziu. Vonkajšia vlhkosť sa prejavuje pri prekročení kritickej relatívnej vlhkosti, kedy dochádza k absorpcii vlhkosti, čo je spojené s rozpúšťaním povrchových vrstiev častíc hnojiva za vzniku nasýteného roztoku a neskôr, pri

poklese vlhkosti ovzdušia, dochádza k jej odpareniu a spečeniu častíc, t. j. k hrudkovataniu hnojiva. Potrebne je uviesť, že rýchlosť pohlcovania vody závisí od viacerých podmienok, ako napríklad od veľkosti povrchu častíc a ich zloženia, difúzných a adsorpčných pochodov, na výmene vzduchu v systéme a pod.

Skladovacia teplota má vplyv na aglomeráciu aspoň z dôvodu, že jej stúpnutím sa zvýši podiel, resp. rýchlosť celého radu chemických reakcií, ktoré prispievajú na aglomeráciu.

Tlak, pod ktorým sa hnojivo skladuje, prispieva k aglomerácii vzhľadom k zlepšeniu dokonalého styku povrchov, resp. pri prípadnej deformácii častíc sa zvýši styková plocha.

Doba skladovania je spojená, ako je zjavné, s rozkladnými reakciami, ktorých rýchlosť korešponduje s hodnotou skladovacej teploty a v pomerne krátkej dobe, do 10 dní, dochádza k aglomerácii. Oproti tomu rozpúšťacie a rekryštalizačné cykly vyžadujú dlhšiu dobu pre spôsobenie aglomerácie, ale prejavujú sa v priebehu celej doby skladovania. Na druhej strane sa môžu rýchle vytvoriť priťažlivé kapilárne sily. K nasýteniu roztokov dochádza veľmi rýchlo, len výmenou vlhkosti a ovzduším. Dĺžkou času, zvlášť vplyvom tlaku, stykové plochy častíc sú modifikované ako už bolo uvedené.

Nezanedbateľným faktorom je aj veľkosť častíc, zvlášť keď produkt obsahuje podiel jemných častíc je evidentne podporená aglomerácia.

Navrhnutie vhodného mechanizmu spekania hnojív je veľmi obtiažne vzhľadom k existencii širokej variácie fyzikálnych a chemických vlastností povrchov, čo je zjavné z predchádzajúceho výkladu.

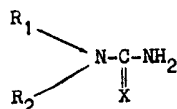
Zjednodušené vysvetlenie mechanizmu je také, že vplyvom adsorbovanej vlhkosti sa vytvorí na povrchu častíc nasýtený roztok, ktorý sa v dôsledku kapilárnych síl hromadí na miestach styku častíc. Kvapalinové mostíky, ktoré takto vznikajú, späť kapilárnymi silami priťahujú k sebe ďalšie častice, čím vznikajú väčšie zhľuky. Pod vplyvom vonkajších podmienok výhodných pre kryštalizáciu solí hnojiva z nasýtených roztokov tvoriacich kvapalinové mostíky, dochádza k rekryštalizácii a k aglomerácii, resp. k "spekaniu" utvorených aglomerátov. Tento dualitný pohľad je postavený na základe teórie premostenia kryštálov a kapilárnej adhézie, ktoré prežili mnoho diskuzií a kritik.

Veľa je možné urobiť pre zabránenie spekovosti pri konštruovaní výrobných jednotiek. Dôležitý je tiež výber surovín a pomocných látok, ako aj metódy ich spracovania.

Jedným zo zrejmych postupov pre zabránenie spekovosti je balenie vysušeného hnojiva v suchej atmosfére a zamedzenie prístupu vonkajšieho vzduchu k produktu počas skladovania. Tento stav sa v prevádzkových podmienkach ťažko uskutočňuje. Ďalším postupom, ktorým je možné manipulačne potlačiť spekovosť, je rýchle ochladenie suchého horúceho produktu pred jeho zabalením.

V praxi v prípade priemyselných hnojív je však vždy nutné použiť určitý druh aditíva pre konečnú ochranu. Z výskumov použitia rôznych prísad je tieto možné rozdeliť na dve skupiny. Do prvej skupiny patria látky, ktoré sú schopné adsorbovať zároveň znižovať počet kontaktov medzi časticami hnojiva. Ide hlavne o inertné typy antiaglomeračných práškov, ktoré sa vyznačujú jemnosťou a vysokou mernou plochou povrchu. Po ich aplikácii v potrebnom množstve pokryjú jednotlivé častice hnojiva. Keďže netvorí spojitý inertný film okolo kryštálu, preto procesy vedúce k aglomerácii môžu ďalej pokračovať. Napriek tomu modifikujú štruktúru medzikryštalického spojenia vzniklého v priebehu rozpúšťaco-rekryštalizačného cyklu, čo sa prejaví krehkosťou vzniklého spojenia. V priebehu toho tiež v mnohých prípadoch absorbujú veľké množstvo nasýtených roztokov a takto oslabujú kapilárne sily. Ďalej do určitej miery môžu pôsobiť ako regulátory vlhkosti a brzdiť jej výmenu. Najdôležitejšími fyzikálnymi vlastnosťami protispekavých činidiel tejto skupiny je granulometria, tvar

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby priemyselných hnojív so zníženou spekavosťou spojený s modifikáciou antipekavou prísadou uskutočňuje tak, že na hnojivo alebo jeho zložky sa pôsobí reakčnými produktami sulfonovaných zlúčenín lignínu s reaktívnymi kondenzátmi, pripravenými kondenzáciou aspoň jedného amidu, tioamidu alebo amidínu obecného vzorca



Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je jednak technicky ľahká dostupnosť antisepekavej prísady, najmä však krycia schopnosť, ktorá umožňuje dosiahnutie výrazného ochranného účinku i pri nízkej spotrebe prísady. Na základe výsledkov je možné konštatovať, že v priebehu skladovania nie sú hnojivá s obsahom antisepekavej prísady náchylné aglomerovať alebo spekať sa takým spôsobom, žeby aspoň časť hnojiva konvertovala na relatívne aglomerované tvrdé hruďdy. Úprava spôsobu na výrobu nespekavého hnojiva si vyžaduje náročnejšie prídavné zariadenie. Hnojivo sa navyše obohatí o humusotvorné látky a pri aplikácii sulfonovaných zlúčenín lignínu v podobe sulfitového výluhu popri dusíku aj stopovými prvkami. Ďalším významným prínosom pri nástreku kvapalnej zmesi je zníženie rozpustnosti samotného hnojiva. Nezanedbateľným prínosom antisepekavých aditív podľa vynálezu vedľa ich nízkej ceny v porovnaní s aditívami rovnako pôsobiacimi je šetrenie, vzhľadom na živné zložky, nákladov spojených s transportom hnojív.

Zdrojom sulfonovaných zlúčenín lignínu pre výrobu antisepekavých prírad je najmä výroba buničín. Pri týchto výrobných dochádza k chemickým reakciám lignínu s varnými chemikáliami. Podstatou týchto reakcií je rozštiepenie lignín-celulóзовého komplexu a makromolekuly lignínu, pričom sa zvyšuje jeho rozpustnosť vplyvom vzniklých hydrofilných skupín. Kyseliny lignosulfonové reagujú ešte vnútri bunečnej steny s kationmi varných roztokov za vzniku lignosulfonátov, ktoré potom difundujú do varného média. Materiál výluhu z kyslých varných postupov je spravidla hnedožltý vodný roztok anorganických a organických zlúčenín o sušine 8 až 16 % hmot., z ktorej je 15 až 20 % anorganickej a 80 až 85 % organickej povahy. Organický podiel tvoria lignínové zlúčeniny a sacharidické podiely, medzi ktoré patria jednoduché pentózy a hexózy, kyseliny aldonové a alduronové, hemicelulózy. Anorganický podiel tvoria zlúčeniny ako sú oxid siričitý, siričitany a sírany sodné, horečnaté, vápenaté, amonné a pod. Vo výluhu je nepatrné množstvo železa a hliníku, výnimočne selén, rôzne soli ťažkých kovov zo súčiastok aparatury, najmä meď, arzén a olovo.

K príprave reaktívnych kondenzátov ako zložky zo skupiny amidu, tioamidu alebo amidínu je možné použiť napríklad močovinu, tiomočovinu, guanidín, dikyandiamid, melamín a pod. Ako kondenzačný prostriedok aldehyd je potrebné uviesť formaldehyd, glyoxal, furfural, krotónaldehyd, izobutylaldehyd a pod.

K praktickému využitiu v súčasnosti majú najbližšie močovinoformaldehydové predkondenzáty z dôvodu surovinovej zaistenosti a cenovej výhodnosti.

Spôsobom podľa nášho vynálezu je možné aplikovať široký rozsah množstva pridaného antispekavého činidla do hnojiva. Množstvo antispekavého činidla sa mení s charakterom čiastočky látky a charakteristikou antiaglomeračného aditíva. Vhodným výberom podmienok a pomerov zložiek je možné použiť akékoľvek požadované množstvo antispekavého prostriedku.

Väčšinou pri aplikácii 0,1 až 15 % hmot. antispekavého činidla sú výsledky uspokojivé, podľa potreby je možné použiť aj väčší podiel. Typické množstvo v rozmedzí 0,5 až 5 % hmot. dáva dobré protispekavé vlastnosti hnojiva.

Fyzikálna forma častíc hnojiva, ktorá sa môže upraviť, nie je tak kritická. Preto je možné proces podľa vynálezu použiť na úpravu všetkých druhov hnojív vo forme kryštálov, šupín, prachových častí, guľôčok, perličiek a granulí, respektíve pri tvorbe niektorých uvedených foriem.

Ďalšie podrobnosti, nijak však obmedzené, sú zrejmé z nasledujúcich príkladov.

P r í k l a d 1

320 g 38 % formaldehydu obsahujúceho 2 % metanolu sa zalkalizuje 0,1 N NaOH na pH = 8,5. Za miešania sa potom v tejto reakčnej zmesi rozpustí 120 g močoviny za nasledujúceho ohriatia na 90 °C a udržiavania pri tejto teplote za stáleho miešania po dobu 1 h. Nasleduje ochladenie zmesi, jej okyslenie 0,1 N HCl na pH = 5,2. Opätovne sa zahreje až do dosiahnutia viskozity zmesi 2,7 mPas pri teplote 70 °C (obvykle to trvá 3,5 h). Po skončení reakcie a ochladení sa pH zmesi upraví opäť pôsobením NaOH na pH = 7,0. Zmiešaním takto pripravennej živice so zahusteným sulfitovým výluhom (55 % suš.) v objemovom pomere 1:1 vypadáva nepriehľadná vysoko viskózna hmota, ktorá sa zahrievaním pri teplote 50 až 60 °C vyčereje a stekucuje na nahnedlú kvapalinu.

Použitím zriedeného sulfitového výluhu (25 % sušiny) a zmiešaním s močovinoformaldehydovým predkondenzátom v pomere 2:1 (objemovo sulfitový výluh : močovinoformaldehydový predkondenzát) sa ihneď vylúči hustá nahnedlá suspenzia, ktorá zahriatím na 60 až 70 °C úplne sa vyčereje a ochladením opäť ireverzibilne vylúči. Táto zmes je použitá k antispekavej úprave.

P r í k l a d 2

Dusičnan amónny vo forme kryštálov sa umiestni vo valcovom homogenizátore vybavenom topným plášťom, odťahom a postrikovačom. Homogenizátor sa vyhreje na teplotu 78 °C a na kryštály vo forme rotujúceho lôžka v priebehu dvoch minút sa pôsobí zmesou pripravenou podľa príkladu 1. Valtový homogenizátor je poháňaný ďalších 15 minút pri teplote 78 °C. Kryštály po úprave sa ochladia na teplotu okolia. Odoberie sa reprezentatívna vzorka k analýze.

Skúška spekavosti sa robí podľa SAI tak, že 300 g upraveného dusičnanu amónneho v malom plastickom sáčku vo valci 178 mm dlhom a s vnútorným priemerom 63,5 mm sa zataží hmotnosťou 22,7 kg za dobu jedného týždňa.

Takto vzniklá hmota sa skúša rukou, či sa rozpadá a podľa toho sa určuje stupeň spečenia v rozsahu stupnice 0 až 10, kde 0 znamená žiaden náznak spečenia, 3 spečená hmota, ktorá sa rozpadá aplikáciou mierneho tlaku, 7 spečená hmota, ktorá je možné droliť rukou a 10 spečená hmota, ktorá vzdoruje všetkému okrem prudkého mechanického nárazu.

Prípravené vzorky dusičnanu amónneho s rôznym obsahom aditíva sú skúšané na spekavosť uvedeným spôsobom, získané výsledky prezentuje tabuľka č. 1.

Tabuľka č. 1

Množstvo antispekavého aditíva (% hmot.)	Bez aditíva (referenčný)	0,14	0,53	5,1	15,2
Stupeň spečenia (podľa SAI)	7	3	1	0	0

Príklad 3

Prípraví sa predkondenzát podľa postupu ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že 38 %-ný formaldehyd obsahuje 5 % metanolu. Viskozita zmesi po skončení reakcie v kyslej oblasti je 2,5 mPas pri 70 °C. Po ochladení a neutralizácii takto pripraveného predkondenzátu sa zmieša so zahusteným výluhom (55 % suš.) v objemovom pomere 1:1 za vzniku čirej nahnedlej viskózne kvapaliny, ktorá zatuhne ochladením na -5 °C. Zriedením tejto kvapaliny vodou (v objemovom pomere 1:1) sa vylúči hustá zrazenina, ktorá zahriatím na 60 °C sa úplne vyčerí a ochladením opäť reverzibilne vylúči. Táto suspenzia sa po zahriatí na 75 °C použije k nástreku do sušiarne fluidnej granulácie taveniny 95 % NH_4NO_3 . Získajú sa pevné granule s obsahom 0,6 % H_2O . Prípravené vzorky granulovaného dusičnanu amónneho s rôznym obsahom aditíva sú skúšané na spekavosť uvedeným spôsobom ako v príklade 2, získané výsledky prezentuje tabuľka č. 2.

Tabuľka č. 2

Množstvo antispekavého aditíva (% hmot.)	Bez aditíva	0,18	0,49	3
Stupeň spečenia (podľa SAI)	3	2	1	0

Príklad 4

Močovinoformaldehýdový predkondenzát sa pripraví podľa postupu ako v príklade 1, a pridá sa do zriedeného sulfitového výluhu (11 % suš.), v pomere na 5 dielov zriedeného výluhu. Vytvorená suspenzia sa stekutí zahriatím na 80 °C a rozprašuje v rotačnom bubnovom granulátore, tvoreným horizontálne uloženým železným bubnom s rýchlosťou otáčania 10 ot/min. Rozstrekovanie sa robí cez tri trubky umiestnené v pozdĺžnej ose granulátora. Ku granulácii sa použije vyzretý, čerstvo vyrezaný superfosfát. Ovlhčený superfosfát sa otáčavým pohybom bubna zbaľuje v kusky, ktoré prevaľovaním prechádzajú na formu guľatých granúl. Veľkosť granúl a obsah antispekavého aditíva sa reguluje množstvom suspenzie a čistej vody. Vytriedené granule v granulometrickom spektre 2 až 4 mm z rôznych šarží s rôznym obsahom antispekavého aditíva sú skúšané na spekavosť uvedeným spôsobom ako v príklade 2, získané výsledky prezentuje tabuľka č. 3.

T a b u l k a č. 3

Množstvo antispekavého aditíva (% hmot.)	Bez aditíva (referenčný)	0,11	2,0	3,4
Stupeň spečenia (podľa SAI)	5	3	1	0

P r í k l a d 5

Predkondenzát močoviny a formaldehydu pripravený postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 206 636 sa zmieša so sulfitovým výluhom s Ca^{2+} varnou zásadou o sušine 12,6 % v objemovom pomere 1:15. Vzniklá suspenzia sa suší v rozprašovacej sušiarňi a izolovaný suchý produkt sa použije k antispekavej úprave pudrovaním.

V pudrovacom bubne sa upraví zložky hnojív, ktoré majú tendenciu aglomerovať a skúšajú sa na spekavosť uvedeným spôsobom ako v príklade 2, získané výsledky prezentuje tabuľka č. 4.

T a b u l k a č. 4

Skúšaná zložka	Množstvo aditíva (% hmot.)	Stupeň spečenia (podľa SAI)
dusičnan amónny	bez aditíva (referenčný)	7
	0,74	2
dusičnan sodný	bez aditíva (referenčný)	7
	1,08	1
hexametyléntetramín	bez aditíva (referenčný)	10
	0,24	3

P r í k l a d 6

Predkondenzát močoviny a formaldehydu pripravený postupom podľa čs. autorského osvedčenia č. 206 636 sa zmieša so sulfitovým výluhom s Mg^{2+} bázou o sušine 30 %. Vzniklá suspenzia sa suší v rozprašovacej sušiarňi a izolovaný suchý produkt sa použije k antispekavej úprave pudrovaním.

K 703 hmot. dielom granulovaného hnojiva NPK sa pridá v pudrovacom bubne 50 hmot. dielov aditíva. Po 15minútovej homogenizácii sa nenabalené podiely aditíva odstránia preosiatím na site s veľkosťou ôk 0,63 mesh (hnojivo týmto sitom neprepadlo). Späť sa získa 40 hmot. dielov aditíva, teda nabaľovacia schopnosť aditíva na hnojivo je 14 hmot. dielov na 1 000 hmot. dielov rezultujúceho hnojiva (teda obsah 1,4 % hmot. aditíva). Takto upravené hnojivo NPK je skúšané na spekavosť uvedeným spôsobom ako v príklade 2. Stupeň spečenia podľa SAI je 0.

Pr í k l a d 7

Postupuje sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1, ale s tým rozdielom, že sa nahradí močovina rovnocenným množstvom dikyanamidu (1), guanidínu (2), semikarbazidu (3) a tiomočoviny (4). Získané povahou podobné produkty sa použijú na úpravu dusičnanu amónneho spôsobom ako v príklade 2. Získané upravené produkty sa hodnotia podľa SAI. Výsledky hodnotenia prezentuje tabuľka č. 5.

T a b u ľ k a č. 5

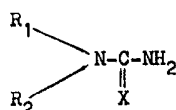
Druh antisepekavého aditíva	Množstvo antisepekavého aditíva (% hmot.)	Stupeň spečenia (podľa SAI)
1	2,1	2
2	2,2	2
3	1,9	3
4	1,9	1

Pr í k l a d 8.

1 mol močoviny a 0,8 molu glyoxalu sa rozpustí v 150 ml H_2O . Roztok sa upraví na pH = 10 a H_2O sa odparuje pri atmosférickom tlaku. Pri teplote $145^{\circ}C$ sa získaný viskózný roztok pridá k výluhu (80 g na liter). Po okyslení na pH = 5 sa zmes ponechá pri teplote $80^{\circ}C$ po dobu 2 hodín. Reakčný produkt sa rozprašuje v rotačnom bubnovom granulátore ako v príklade 4. Hodnotený superfosfát s obsahom 1,5 % hmot. antisepekavého aditíva má stupeň podľa SAI 1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1, Spôsob výroby priemyselných hnojív so zníženou spekavosťou spojený s modifikáciou antisepekavou prísadou, vyznačujúci sa tým, že na hnojivo alebo jeho zložky sa pôsobí reakčnými produktami sulfonovaných zlúčenín lignínu s reaktívnymi kondenzátmi, pripravenými kondenzáciou aspoň jedného amidu, tioamidu alebo amidínu obecného vzorca



kde X je kyslík, síra alebo NH, R_1 je vodík a R_2 znamená vodík, NH_2 alebo CN alebo tiež X spolu s R_1 a R_2 je zbytok aminosubstituovaného triazínového prstenca, s kondenzačným prostriedkom obsahujúcim aldehyd s 1 až 5 atómami uhlíka, s výhodou formaldehydu alebo glyoxalu, v množstve 0,1 až 15 % hmot., s výhodou 0,5 až 5 % hmot.

2. Spôsob výroby priemyselných hnojív podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako suroviny sulfonovaných zlúčenín lignínu sa použije sulfitový výluh zo sulfitového spracovania dreva ako surový produkt alebo upravený v podobe prášku, suspenzie a/alebo zahusteného roztoku.