

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202597  
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 05 05 78  
(21) (PV 2901-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 01 03 78  
(TA-1439) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 05 B 21/00

(72)  
Autor vynálezu

ENTZMANN KARL dr. dipl. ing., ST. KATHREIN (Rakousko),  
KÁLMÁN GYÖRGY dipl. ing., TATABÁNYA, VARGA JÁNOS dr.,  
MOSONMAGYARÓVÁR, VECSEI MIKLÓS dipl. ing., KOMÁROM,  
JANKOVICH GÁBOR ing. a KOZICZ LÁSZLÓNE ing., TATABÁNYA (MLR)

(73)  
Majitel patentu

TATABÁNYAI SZÉNBÁNYÁK, TATABÁNYA (MLR)

## (54) Způsob výroby průmyslových hnojiv obsahujících sekundární fosforečnan vápenatý

1

Vynález se týká způsobu výroby průmyslových hnojiv obsahujících sekundární fosforečnan vápenatý z durových fosfátů mechanickou aktivací.

Fosforečná hnojiva obsahují  $P_2O_5$  rozpustný v půdě, který mohou rostliny využít. Surovinou těchto průmyslových hnojiv jsou minerální fosfáty (apatit, fosforit, apod.). Minerální fosfáty však obsahují fosfor ve formě nerozpustné ve vodě a v půdě. Proto se musí během výroby fosforečných hnojiv upravit surový fosfát takovým způsobem, aby se fosfor přeměnil na v půdě rozpustnou formu a tím se stal přístupným pro rostliny.

Pro výrobu fosforečných hnojiv je známa již řada způsobů. Konečným produktem těchto způsobů je superfosfát popřípadě takzvaný dvojitý superfosfát, trojitý superfosfát. Společným znakem známých způsobů je rozklad kyselinou. Při výrobě superfosfátu se pro tento účel používá kyselina sírová, při výrobě dvojitého superfosfátu naproti tomu kyselina fosforečná. Průměrný obsah účinné látky ( $P_2O_5$ ) konečných produktů závisí na jakosti suroviny a činí u superfosfátu 18 až 21 % hmot., u dvojitého superfosfátu 43 až 50 % hmot.

Z pat. spisu USA 3 928 016 je znám způsob výroby fosforečných hnojiv, u něhož je ko-

2

nečný produkt vyráběn ve vodném prostředí zahříváním a v přítomnosti různých solí kovů jako katalyzátoru. K úspěšnému provádění reakce je třeba fosfát rozemlít na jemnost pod 200 ok a je zapotřebí velké množství soli kovu jako katalyzátoru (1 až 3 kg katalyzátoru na tunu minerálního fosfátu). Vyrobený produkt je třeba vysušit, dokonce se má před sušením vysrážet koloidní látka tepelnou úpravou.

Podle jiného způsobu se k fosforečnanové surovině přidává například kyselina křemičitá a zahřívá se v přítomnosti alkalické látky při vysokých teplotách (1200 °C a výše).

Při výrobě uvedených fosforečných hnojiv vzniká v převážném množství ve vodě rozpustný prim. fosforečnan vápenatý, popřípadě značně méně rozpustný fosforečnan vápenatý, který se rozpouští v citranu amonném, dále zůstává v hnojivu kromě jiných složek jako vedlejší produkt rozkladu fosforečnan vápenatý, který snižuje obsah  $P_2O_5$ .

O složce primárního ortofosforečnanu vápenatého v superfosfátovém hnojivu je známo, že se po rozmetání přeměňuje na fosforečnan vápenatý rozpustný v citranu, je-li v půdě dostatek vápna popřípadě půda neobsahuje žádné látky, které prim. ortofos-

forečnan vápenatý vysrážejí a tím nepřeměňují na látku, kterou již rostlina nemůže asimilovat. Přeměnou se odstraňuje nebezpečí vyluhování hnojiva. Je vhodné, není-li uvedená přeměna závislá na složení půdy, nýbrž se hnojivo převede již napočátku na sek.fosforečnan vápenatý rozpustný v citranu.

Pro výrobu čistého sek.fosforečnanu vápenatého byla již vypracována řada způsobů, sestávajících z řady nepohodlných srážecích, filtračních a sušicích operací, a proto jsou podstatně složitější a nákladnější než výrobní technologie superfosfátu. Uvedené technologické potíže a ekonomické důvody jsou příčinou, že se v zemědělství používá popřípadě vyrábí superfosfát méně využitelný rostlinou popřípadě omezeně využitelný.

Společným znakem všech známých způsobů je, že jejich provádění je nákladné a potřeba surovina zařízení je poměrně vysoká. Provádění technologií je složité a časově náročné. Řada způsobů vyžaduje použití minerálních kyselin a zásad, popřípadě reakce probíhá jen za vyšších teplot, následkem čehož se mohou používat pouze složité technologie a nákladné konstrukční materiály. Způsoby, vyžadující složitá a speciální opatření, jsou realizovatelná v příslušně vybavených zvláštních provozovnách v průmyslovém měřítku.

Úkolem vynálezu je vyrobit z minerálních fosfátů mechanickou aktivací hnojiva obsahující sek.fosforečnan vápenatý, která jsou rostlinou asimilovatelná bezprostředně a rozpustná v citranu a tedy po hnojení vykazují prodloužený účinek a současně vyšší obsah účinné látky. Způsob nemá nedostatky známých způsobů, je jednodušší, levnější, neboť přeměňuje fosfor obsažený v surových fosfátech bez rozkladu kyselinou suchou cestou na formu asimilovatelnou rostlinami.

Způsob výroby průmyslového hnojiva obsahujícího sek.fosforečnan vápenatý z fosfátů minerálního původu v přítomnosti primárního ortofosforečnanu vápenatého se vyznačuje tím, že se po případném třídění surového fosfátu částice nad 5 mm rozmělní na velikost zrna 1 až 4 mm, zejména 2 až 3 mm, poté se surový fosfát smísí nebo homogenizuje s primárním fosforečnanem vápenatým a krystaly fosfátu se aktivují vzájemným narážením částic směsí jejich uvedením do pohybu rychlostí 70 až 120 m.s<sup>-1</sup>, zejména 80 až 100 m.s<sup>-1</sup>.

Podle dalšího významu způsobu se aktivace suroviny k přeměně terc.fosforečnanu vápenatého na sek.fosforečnan vápenatý provádí v přítomnosti stechiometrického množství prim.fosforečnanu vápenatého. Aktivace se provádí kombinovaným účinkem smyku a/nebo tlaku nebo rázu. Aktivace se provádí v mlýnu v úderovými kladivy, výhodně v desintegrátoru. Jako prim. fosforeč-

nanu vápenatého se používá superfosfát libovolné obchodní jakosti.

Průmyslové hnojivo obsahující sek.fosforečnan vápenatý lze přidavkem dusíkatých a/nebo draselných hnojiv a popřípadě vody přeměnit na kombinované suspenzní průmyslové hnojivo.

Způsob podle vynálezu je mezi jiným založen na poznatku, že sek.fosforečnan vápenatý použitelný výhodněji jako hnojivo lze vyrobit mechanickou aktivací bezprostředně ze surového fosfátu, přidá-li se k surovému fosfátu před aktivací určité množství primárního fosforečnanu vápenatého. Za tím účelem je vhodné dodržet poměr podle stechiometrické rovnice terc. fosforečnan vápenatý + prim. fosforečnan vápenatý = sek. fosforečnan vápenatý.

Při aktivaci vzrůstu obsah energie směsi surového fosfátu a prim. fosforečnanu vápenatého mechanickou energií přivedenou do částic. Tím se mění nejen tepelný obsah směsi, nýbrž směs se rovněž přeměňuje, to znamená, že v krystalové mřížce vzniká defekt. Defekt se neomezuje pouze na povrch zrn, nýbrž proniká do jejich hloubky. Změna krystalické struktury vede též ke změně fyzikálních vlastností.

Aktivace se provádí tím způsobem, že předem připravená směs přivede do silového pole, kde se nechají jednotlivé částice o sebe narážet velkou energií. Má se zato, že dochází k uvolnění do té míry, že může probíhat chemická reakce.

Prim. fosforečnan vápenatý nejen že z počátku katalyzuje přeměnu minerálního fosfátu na sek.fosforečnan vápenatý, nýbrž se sám vestavuje do vznikajícího sek.fosforečnanu vápenatého.

Energií potřebnou pro chemickou přeměnu zajišťuje též již náraz částic. V zařízení použitým pro aktivaci narážející částice do sebe v praxi i účelně mnohokrát. Doba mezi následujícími rázy je tak krátká, že se aktivací vlivy sčítají, takže mezi dvěma rázy není možný návrat do původního stavu. Tím se dostávají zrna vzdalující se nárazového pásma silového pole do ustáleného stavu, odpovídajícího změněnému chemickému složení, a v něm setrvávají. Působením rázu se dostávají zrna na vyšší energetickou hladinu, která způsobuje snazší asimilovatelnost fosforu rostlinami a činí ji účinnější.

Nedodrží-li se stechiometrický poměr mezi surovým fosfátem a prim. fosforečnanem vápenatým, nebrání to vzniku sek.fosforečnanu vápenatého během aktivacího pochodu. Aktivací pochod proběhne, pouze složka přidaná oproti stechiometrickému poměru v přebytku (prim. fosforečnan vápenatý nebo surový fosfát) zůstane po aktivaci nepřeměněna. Stav vyšší energetické hladiny surového fosfátu se ustaví vlastně též bez působení prim. fosforečnanu vápenatého jako katalyzátoru, avšak přeměna na sek.fos-

forečnan vápenatý nemůže proběhnout úplně.

Bylo zjištěno, že aktivace začíná již při nárazové rychlosti nad  $40 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , z hlediska aktivace je však účelné dodržovat rozsah nárazových rychlostí mezi  $70$  a  $140 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , kdy mechanická energie předaná částicím je tak velká, že může vznikat stabilní sek.-fosforečnan vápenatý. Četné pokusy však potvrdily, že se nad určitou nárazovou rychlostí rozbíhají sekundární pochody (například vznikají amorfní částice) a ty pak brzdí při rychlostech nad  $140 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  vznik sek.-fosforečnanu vápenatého. Přeměna na stabilní sek. fosforečnan vápenatý je prokazatelná rentgenograficky.

Neočekávaná je skutečnost, že se sek.fosforečnan vápenatý aktivovaný nárazovou rychlostí  $80$  až  $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  nachází na optimální energetické hladině. Zjistilo se to z různých pokusů z účinku, že rostliny přijaly z takto aktivovaného sek.fosforečnanu vápenatého o  $6\%$  více  $\text{P}_2\text{O}_5$ , než z referenčního superfosfátu se stejným obsahem účinné látky. Sek.fosforečnan vápenatý aktivovaný na optimální energetickou hladinu mohou tedy rostliny snadněji a účinněji asimilovat.

Technické a ekonomické výhody způsobu podle vynálezu tedy spočívají jak v technologii, tak v aplikaci produktu, a jsou značné jakož i pozoruhodné.

#### a) Technologické výhody:

1. Pro zpracování surového fosfátu není zapotřebí složitý a nákladný rozklad kyselinou a následující zrání, pouze v té míře, jaká odpovídá výrobně primárního fosforečnanu vápenatého. Během výroby nevznikají žádné plyny znečišťující prostředí. Pochod probíhá při teplotě okolí. Výchozí suroviny jsou na trhu dostupné.

2. Jako primárního fosforečnanu vápenatého lze použít libovolného superfosfátu obchodní jakosti.

3. Mechanickou aktivací se též aktivuje kalcit obsažený v surovém fosfátu. Aktivovaný kalcit je u kyselých půd vysloveně výhodný, u nekyselých půd je pak inertní látkou a jeho přítomnost není na závalu.

4. Spoří se podstatné množství kyseliny sírové, neboť pouze výroba primárního fosforečnanu vápenatého probíhá kyselinovým pochodem. Tím lze dosáhnout značných úspor výrobních a dopravních nákladů.

5. Kromě nezměněné výrobní kapacity superfosfátu se zdvojnásobí mechanickou aktivací vyrobitelné množství fosforečného průmyslového dvojiva.

6. Použitím způsobu odpadá doprava surového fosfátu u tradičního způsobu do zpracovatelského závodu, pak výrobu ke spotřebitelům, neboť průmyslové hnojivo obsahující sek.fosforečnan vápenatý lze vyrábět bezprostředně ve velkých spotřebitelských oblastech.

#### b) Aplikační výhody:

1. Sekundární fosforečnan vápenatý vyro-

bitelný mechanickou aktivací je neutrální sůl, není hygroskopický, během skladování se nerozkládá, je v podstatě ve vodě nerozpustný, proto se v půdě nevyluhuje. Toto průmyslové hnojivo zajišťuje tedy prodloužený účinek hnojení. Nemá tixotropní vlastnosti. Jeho obsah účinné látky ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) činí  $27$  až  $30\%$ , tedy je o  $9$  až  $12\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  vyšší než obsah účinné látky než u tradičního a obecně používaného superfosfátu.

2. Výrobní náklady průmyslového hnojiva jsou značně nižší než výrobní náklady superfosfátu.

3. Průmyslové hnojivo obsahující sek.fosforečnan vápenatý s vyšším obsahem účinné látky vyžaduje vyjma stejného požadavku hnojení — úpravu a pohyb o cca.  $35$  až  $40\%$  menšího množství průmyslového hnojiva.

4. Průmyslové hnojivo vyrobené mechanickou aktivací obsahuje sek.fosforečnan vápenatý bezprostředně využitelný rostlinou. Toto průmyslové hnojivo je totiž prostřednictvím rostlinou vyráběných huminových kyselin snadno asimilovatelné. Obsah fosforu sek.fosforečnanu vápenatého není chemicky vázán půdou, naproti tomu je velká část obsahu fosforu superfosfátu, reagujícího se sloučeninami v půdě, rostlinou nevyužitelná. Jinak probíhá vestavba fosforu ze sek. fosforečnanu vápenatého do organismu rostliny stejným pochodem jako u superfosfátu.

5. Vztaženo na stejný obsah účinné látky mohou rostliny přijmout z průmyslového hnojiva aktivovaného optimální nárazovou rychlostí asi o  $6\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$  více než ze superfosfátu vyrobeného tradičním způsobem.

6. Průmyslové hnojivo vyrobené způsobem podle vynálezu lze rozmetat bezprostředně na půdní plochy samotné nebo s jinými průmyslovými hnojivy popřípadě jinými látkami organického původu.

7. Ze sek.fosforečnanu vápenatého vyrobeného aktivací lze přidavkem dusíkatých nebo draselných hnojiv a popřípadě vody kombinované suspenzní průmyslové hnojivo s libovolným poměrem živin.

8. Agronomickou a další agrotechnickou výhodou znamená skutečnost, že s plnou mechanizací lze zajistit rovnoměrný rozhoz, což souhlasí s technickými a biologickými výhodami kapalných průmyslových hnojiv.

Způsob podle vynálezu je blíže objasněn následujícími příklady.

#### Příklad 1

Výchozí surovinou je apatit z Koly, jehož obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  činí  $37,0\%$  a prim. fosforečnan vápenatý (superfosfát obchodní jakosti) s obsahem  $\text{P}_2\text{O}_5$   $21,0\%$ .

Homogenizace se provádí za dodržení stochiometrického poměru.

Při aktivaci narážejí zrna homogenizované směsi v desintegrátoru na sebe různými předem nastavenými rychlostmi ( $40, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140$  a  $180 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Obsah  $P_2O_5$  výsledného průmyslového hnojiva obsahujícího sek.fosforečnan vápenatý činí 30 %. Během aktivace byla stabilita vzniklého produktu kontrolována rentgenograficky. Zkoušky ukázaly i po několika měsících, že se produkt přetvořil stabilně.

Na různých půdách byly provedeny za stejných okolností se stejnou rostlinou sériové pokusy. Na jednom kontrolním honu nebylo do půdy vpraveno žádné fosforečné průmyslové hnojivo. Na druhém honu byl použit superfosfát obsahující prim.fosforečnan vápenatý obchodní jakosti, na třetím honu bylo použito průmyslové hnojivo obsahující sek.fosforečnan vápenatý vyrobený způsobem podle vynálezu. U obou posléze uvedených půd bylo množství účinné látky ( $P_2O_5$ ) aplikované při hnojení stejné.

Ze sériových porovnávacích pokusů a z jejich výsledků vyplynuly následující skutečnosti: Výnos a jakost rostliny vypěstované na prvním honu byly podstatně slabší než stejné parametry výpěstku na honu ošetřeném průmyslovým hnojivem vyrobeným způsobem podle vynálezu.

Kvantitativní a kvalitativní výsledky při pěstování rostlin na honu hnojeného superfosfátem bylo možné dosáhnout s průmyslovým hnojivem obsahujícím sek.fosforečnan vápenatý. Některé výhodných výsledků bylo dosaženo s průmyslovým hnojivem aktivovaným nárazovou rychlostí 80 až 100  $m \cdot s^{-1}$  podle vynálezu.

Bylo rovněž zjištěno, že množství  $P_2O_5$  přijaté rostlinou stoupala až k jisté mezi lineárně se zvyšováním nárazové rychlosti. Ob-

sah  $P_2O_5$  přijatý rostlinou z průmyslového hnojiva aktivovaného nárazovou rychlostí řádově 70 až 80  $m \cdot s^{-1}$  popřípadě 100 až 110  $m \cdot s^{-1}$  byl téměř stejný jako množství  $P_2O_5$  přijaté ze superfosfátu. Naprotitomu přijaly rostliny z průmyslového hnojiva aktivovaného nárazovou rychlostí 80 až 100  $m \cdot s^{-1}$  o 6 % větší množství  $P_2O_5$ .

#### Příklad 2

Fosforit z Maroka byl aktivován prim.fosforečnanem vápenatým. Obsah  $P_2O_5$  fosforitu činil 33,0 %, prim.fosforečnanu vápenatého 21,0 %. Před aktivací byly obě suroviny homogenizovány ve stechiometrickém poměru.

Obsah  $P_2O_5$  výsledného průmyslového hnojiva obsahujícího sek.fosforečnan vápenatý činil 27,5 %.

Pěstitelské pokusy provedené za podmínek uvedených v příkladu 1 potvrdily, že množství  $P_2O_5$  přijaté rostlinami v rozsahu nárazových rychlostí 40 až 120  $m \cdot s^{-1}$  vzrůstalo se zvyšující se rychlostí a sice překračovalo v maximální hodnotě, množství  $P_2O_5$  přijaté z primárního fosforečnanu vápenatého brané jako 100 %, asi o 7 až 8 % hladinu 100 %.

V rychlostním pásmu nad 120  $m \cdot s^{-1}$  byl patrný pokles, avšak pokles byl menší než v příkladu 1.

Bylo možné též zjistit, že dochází k 20% nímu poklesu, (prim.fosforečnan vápenatý = 100 %).

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby průmyslového hnojiva obsahujícího sekundární fosforečnan vápenatý ze surových fosfátů v přítomnosti primárního fosforečnanu vápenatého, vyznačující se tím, že se surový fosfát minerálního původu popřípadě třídí a částice nad 5 mm rozmělní na velikost zrna 1 až 4 mm, zejména 2 až 3 mm, poté se surový fosfát smísí nebo homegenizuje s primárním fosforečnanem vápenatým, a krystaly fosfátu se aktivují vzájemným narážením částic směsí jejich uvedením do pohybu rychlostí 70 až 120  $m \cdot s^{-1}$ , zejména 80 až 100  $m \cdot s^{-1}$ .

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se aktivace k přeměně terciárního fosforečnanu vápenatého na sekundární fosforečnan vápenatý provádí v přítomnosti stechiometrického množství primárního fosforečnanu vápenatého.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačující se tím, že se smíšená a homogenizovaná směs aktivuje společným použitím smyku a/nebo tlaku nebo nárazu.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako primárního fosforečnanu vápenatého používá superfosfátu.