



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260191
(11) (B1)

(22) Prihlášené 21 04 87
(21) (PV 2793-87.C)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 C 11/00
C 05 D 5/00

(40) Zverejnené 15 03 88

(45) Vydané 15 04 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Priemyselné dusíkato-horečnato-sírne alebo dusíkato-horečnato- -vápenato-sírne kompaktované hnojivo a spôsob jeho výroby

1

Vynález sa týka priemyselného dusíkato-horečnato-sírneho, alebo dusíkato-horečnato-vápenato-sírneho kompaktovaného hnojiva na báze síranu amónneho a spôsobu jeho výroby.

Priemyselné hnojivá predstavujú dôležitý intenzifikačný faktor rastlinnej výroby a v pomere k ostatným faktorom ovplyvňujú na 30 % rastlinnú produkciu. Vysoká intenzita hnojenia je spojená s nutnosťou efektívneho vynakladania prostriedkov v tejto oblasti, preto predovšetkým z ekonomického hľadiska nedôjde v budúcnosti k zvyšovaniu objemu dodávok priemyselných hnojív.

Vážnym limitujúcim faktorom je aj nevyhnutná ochrana životného prostredia. Z hľadiska energetickej a devízovej náročnosti sú pre našu ekonomiku najväčšou záťažou dusíkaté a fosforečné hnojivá, pretože všetky východiskové suroviny pre ich výrobu dovážame (ropné produkty, zemný plyn, fosfáty, kyselina fosforečná, síra).

Z domácich zdrojov máme v dusíkatých hnojivách dostatok síranu amónneho, ktorý je vedľajším produktom predovšetkým z výroby kaprolaktamu. Jeho efektívnejšie využitie často podmieňuje celospoločensky požadovaný nárast výroby hlavného reakčného produktu (kaprolaktam, metakryláty, železnaté pigmenty a podobne).

2

Napriek vhodnosti síranu amónneho pre niektoré plodiny, a to predovšetkým v predsejbovej príprave a na zásaditých pôdach je oň v poľnohospodárskej praxi nižší záujem ako je ponuka. Je to spôsobené predovšetkým nižším obsahom živín (21 % N), z hľadiska aplikácie nie najvhodnejšou kryštalickou formou a predovšetkým vysokou fyziologickou kyslosťou. Jeho dlhodobjšie používanie pri nedostatočnom vápnení zvyšuje kyslosť a tým zhoršuje fyzikálochemické vlastnosti pôd. Vzhľadom na vyššie uvedené je potrebné hľadať také formy a spôsoby využitia síranu amónneho, ktoré minimalizujú jeho negatívne vlastnosti.

Rastliny obsahujú priemerne okolo 0,5 % horčíka. Je viazaný vo forme šfavelanov, fytiny, prakticky bezvýznamné sú anorganické zlúčeniny, ale prvoradý význam majú jeho chelátové väzby vo fyziologicky významných zlúčeninách. V jadre chlorofylu je napr. viazaných 15 až 20 % z celkového obsahu mg v rastlinách, značný obsah je tiež v mitochondriách a bunkových stenách. Významnú funkciu plní horčík i pri aktivácii enzymatických pochodov a jeho prítomnosť ovplyvňuje tiež metabolizmus glycidov, lipidov a nukleových kyselín. Pri nedostatku mg klesá intenzita fotosyntézy, keďže horčík je potrebný nielen k tvorbe chloro-

tylu, ale i pre fosforylačné procesy a tiež pre znovuvytváranie ribulozodifosfátu. Obmedzená tvorba glycidov má za následok i zníženú tvorbu bielkovín a hromadenie dusíka a voľných aminokyselín.

Nároky rastlín na horčík závisia predovšetkým na druhu pestovaných plodín. Obilniny úrodou odčerpávajú z hektára 15 až 30 kg, náročnejšie sú ďatelínoviny, strukoviny, cukrová repa a tabák, ktoré priemerne spotrebujú 30 až 60 kg mg/ha. Vzhľadom k tomu, že stálym zvyšovaním koncentrácie dusíka, fosforu a draslíka v priemyselných hnojivách má v nich horčík neustále nižšie zastúpenie, je potrebné s horčíkom počítať ako s jednou z významných rastlinných živín a je potrebné jeho spotrebu eliminovať hnojením.

Ak posúdime obsah horčíka v pôde, zistíme, že materská hornina obsahuje necelých 1 % tohoto prvku. Najchudobnejšie na horčík sú kyslé podzolované pôdy.

Horčík v prítomnosti vápnika, priaznivo ovplyvňuje tiež pH pôdy, ako aj tvorbu humusu.

Význam horčíka pre správnu výživu rastlín v našich podmienkach zdôraznili PRŮŠA, V. (Agrochémia, 13, 1973, s. 285), NOVÁK, M. (Chemický průmysl, 23, 1973, s. 276), TEREN, J. a kol. (Agrochémia, 16, 1976, s. 344) a predovšetkým FECENKO, J. („Optimalizácia výživy rastlín horčíkom v podmienkach vysokej intenzity hnojenia“, VEDA — Bratislava 1986; XXIX. dni novej techniky v chemizácii rastlinnej výroby, CHZJD n.p. Bratislava, 5. až 6. 11. 1985).

SSR má bohatú základňu surovín s obsahom horčíka, najmä magnezit a dolomit. Podľa výsledkov geologického prieskumu v oblasti Lučenec—Košice v dĺžke 160 km predstavuje magnezit zásobu asi 100 mil. ton a z dolomitov sú vytvorené celé pohoria. Ak prihliadneme k tejto skutočnosti a súčasne k nedostatku horčíka v pôdach niektorých oblastí ČSSR, hlavne vo východných a južných oblastiach ČSR, musíme konštatovať, že využívanie týchto domácich horečnatých surovín a výroba hnojív s obsahom horčíka sú celkom nedostatočné.

Magnezit sa spracováva dekarbonizáciou na technický oxid horečnatý, ktorý sa dodáva ako tzv. tehliarska alebo oceliarska múčka. Vysokým obsahom horčíka sa vyznačuje tiež zachytený úlet z dekarbonizačných magnezitových pecí, známy pod komerčným názvom ROMAG.

Teraz sa zistilo, že nevýhody použitia síranu amónneho ako dusíkatého hnojiva a problém zabezpečenia horečnatých agrochemicky účinných priemyselných hnojív vo výhodnej manipulačno-aplikačnej forme rieši vynález.

Podstatou vynálezu je priemyselné dusíkato-horečnato-sírne, alebo dusíkato-horečnato-vápenato-sírne kompaktné hnojivo na báze síranu amónneho.

Kompaktné hnojivo podľa vynálezu ob-

sahuje 15 až 85 hmot. % síranu amónneho a 10 až 80 hmot. % oxidu horečnatého (MgO), uhličitanu horečnatého (MgCO₃, resp. Mg/HCO₃/2), alebo uhličitanu vápenato-horečnatého (MgCa/CO₃/2).

Ďalej môže ešte obsahovať i ďalšie látky zlepšujúce skladovateľnosť a zvyšujúce agrochemickú účinnosť finálneho produktu.

Ako zdroj síranu amónneho možno v súvislosti s výrobou zhutneného hnojiva podľa vynálezu s výhodou využiť vedľajší produkt z výroby kaprolaktamu a/alebo metakrylátu, alebo síran amónny vznikajúci pri výrobe špeciálnych produktov na báze zlúčenín železa (železnaté pigmenty, železnaté produkty pre magnetický záznam zvuku a obrazu a podobne).

Ako zdroj horčíka kompaktné hnojivá podľa vynálezu obsahujú oxid horečnatý pripravovaný dekarbonizáciou uhličitanu horečnatého (tzv. oceliarska, alebo tehliarska múčka; zachytený úlet z dekarbonizačných magnezitových pecí — „ROMAG“ a podobne), alebo obsahuje uhličitan horečnatý vo forme mletého prírodného magnezitu, alebo dolomitu.

Ako látky zlepšujúce skladovateľnosť finálneho priemyselného hnojiva je vhodné použiť niektorý z uhľovodíkov, alebo ich derivátov a/alebo je účelné použiť prírodný zeolit a/alebo kaolín. Z látok zvyšujúcich agrochemickú a agronomickú účinnosť je výhodné ak priemyselné hnojivo obsahuje i sekundárne, prípadne i stopové rastlinné živiny a tiež tiomočovinu alebo dikyandiamid, prítomnosť ktorých významne ovplyvňuje využitie hlavne dusíkatej zložky rastlinami. Osvedčilo sa, ak obsah tiomocoviny alebo dikyandiamidu v hnojive odpovedá cca 2 až 18 % dusíka dodávaného vo forme predmetných aditívov z celkového obsahu dusíka v tuhom, účinkom tlaku zhutnenom priemyselnom hnojive.

V prípade aplikácie sulfidu uhličitého — sírouhlika (CS₂) je účelné ak sa v súvislosti s aplikáciou kompaktného hnojiva do pôdy zapraví 0,2 až 12 kg sulfidu uhličitého sorpčne viazaného na poréznu látku (napr. prírodný zeolit, aktívne uhlie, silikagél a pod.) na hektár poľnohospodárskej pôdy.

Výhody navrhovaného riešenia sú nasledovné:

- Zníženie, resp. odstránenie vplyvu fyziologickej kyslosti síranu amónneho. Hnojivo svojim zložením je kombináciou fyziologicky kyslej zložky — (NH₄)₂SO₄ a fyziologicky zásaditej horečnatej, resp. horečnato-vápenatej zložky.

Podľa Pierra (PIERRE, W. H.: „Determination of Equivalent Acidity and Basicity of Fertilizers“, Industrial and Engineering Chemistry — Analytical Edition, 1933, Vol. 5 p. 229 až 234) je acidita (—), resp. bázicita

(+) síranu amónneho uhličitanu vápenatého a vápenato-horečnatého nasledovná:

síran amónny (21,1 % N) $\frac{\text{kg CaCO}_3/100 \text{ kg materiálu}}{-112}$

vápenec +80 až +95
dolomitický vápenec +90 až +100

resp. podľa už citovanej práce PIERRA možno aciditu, resp. bázičitu základných prvkov tvoriacich podstatu kompaktovaných hnojív podľa vynálezu hodnotiť (FERTILIZER MANUAL, Development and Transfer of Technology Series No. 13, UNIDO-UNITED Nations, New York 1980, str. 309):

Odpovedajúca acidita (—), alebo bázičita (+)
(kg CaCO₃/kg prvku)

Kyslo pôsobiace

zložky hnojiva:

N —1,79
S 3,12

Alkalický pôsobiace

zložky hnojiva:

Ca +2,50
Mg +4,12

— Dosiahnutie vyššieho účinku a využitia horečnatej zložky kompaktovaného hnojiva. Kombinácia síranu amónneho s horečnatým substrátom:
(MgO, Mg/CO₃)₂, MgCa(CO₃)₂
je výhodná, pretože síran amónny svojím kyslým fyziologickým účinkom prispieva k mobilizácii inak ťažko dostupných foriem horčíka, resp. vápnika.

— Zníženie prepravných nákladov a negatívneho pôsobenia prechodu ťažkých mechanizmov po poľnohospodárskej pôde (zhutňovanie pôdy).

— Výroba tuhých zhutnených priemyselných hnojív podľa vynálezu je energeticky i technologicky menej náročná v porovnaní s výrobou klasických granulovaných hnojív, pričom produkty pripravené zhutňovaním účinkom tlaku sa vyznačujú lepšími skladovacími i manipulačnými vlastnosťami.

Aplikačnou formou, pomerom a obsahom živín sa hnojivá v zmysle vynálezu uplatnia predovšetkým pri jesennej a jarnej aplikácii na predzásobné, alebo melioračné hnojenie vyššími dávkami, pri súčasnom zapravení organickej hmoty. Pracovne výhodná je aplikácia na strniská. Hnojivo je vhodné pre hnojenie hlavne trávnych porastov, datelínovín, strukovín, ozimnej repky, chmeľu, cibule, repy, zemiakov, raži a ovsa, predovšetkým v zemiakárskej a vlhkejšej podhorskéj oblasti. Vhodné sú tiež pre zásobné

hnojenie pred založením ovocných plantáží a vinohradov.

Tuhé, účinkom tlaku zhutnené priemyselné hnojivá v zmysle vynálezu možno vyrábať spôsobom spočívajúcim na tom, že zmes obsahujúca síran amónny a oxid horečnatý, alebo mletý magnezit alebo dolomit sa bez, alebo v prítomnosti pojidla podrobí v jednom, alebo vo viacerých stupňoch komprimácie medzi rotujúcimi valcami. Pripravený komprimát sa ďalej čiastočne dezintegruje, z produktu dezintegrácie sa separáciou oddelí frakcia komprimátu požadovanej veľkosti a tvaru. Oddelená produkčná frakcia sa prípadne povrchovo upraví.

Na zhutňovanie zmesí obsahujúcich síran amónny a horečnatý, resp. horečnato-vápenatý substrát možno použiť niektorý z komerčne dodávaných kontinuálne pracujúcich zhutňovacích zariadení — kompakťátorov (vyrábaných napr. firmami HUTT-BEPEX), alebo použiť vhodne upravený kalandrovací stroj; ktorého použitie je bežné v technológiách spracovania plastov a gumy.

Tlaková granulácia našla uplatnenie predovšetkým pri granulácii hnojivých draselných solí. V tejto súvislosti sa v súčasnosti uplatňujú predovšetkým technológie týchto zahraničných firiem:

ALLIS-CHALMERS,
KOMAREK-GREAVES,
HUMBOLDT a
VULCAN-KOPPERS.

Z nevelkého počtu odborných prác pojednávajúcich o tlakovej granulácii možno uviesť predovšetkým tieto práce:

KURTZ, B. E. — BARDUHN, A. J.: „Compacting Granular Solids“. Chemical Engineering Progress, 56 (1): 67 až 72, 1960;

Anonym: FERTILIZER MANUAL, United Industrial Development Organization, Development and Transfer of Technology Series — No. 13, str. 240 až 241, New York 1980;

KLASSEN, P. V. a kol.: Chim. prom., 1973, No. 9, str. 669 až 672;

PEICHL, R.: „Kompaktier — Granulation die zur Zeit Modernste Granulationstechnik“. Agrichem '84 — Chémia v poľnohospodárstve, jún 1984 — Bratislava;

PEICHL, R.: Kompaktier Granulation“. SC — Zeitschrift 1983, Heft 4;

BARLOY, M.: „Granulation d'engrais par

compactage — Procédé ABC". Kongres o tendenciách rozvoja priemyselných hnojív — Istanbul (Turecko), 13. až 17. máj 1985.

Výroba viaczložkových hnojív na báze síranu amónneho a oxidu horečnatého, alebo uhličitanu horečnatého, resp. horečnato-vápenatého spôsobom podľa vynálezu má v porovnaní s bežne používaným procesom granulácie nabalovaním v bubnovom, či tanierovom granulátore celý rad predností, z ktorých možno uviesť napríklad tieto:

- zníženie energetických nárokov o 40 až 70 %,
- nižšia investičná náročnosť na strojno-technologické zariadenie,
- vyššia úroveň prevádzkovej istoty pri významnom znížení vplyvu obsluhy na úroveň kvality produktu,
- zariadenie pracuje s menšou zádržou materiálu, čo umožňuje operatívne meniť vyrábaný sortiment,
- spôsob výroby umožňuje rýchle ustálenie prevádzkových parametrov,
- výroba má podstatne menší negatívny vplyv na hygienu pracovného a životného prostredia.

Ďalej uvedené príklady ozrejmuju, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V homogenizátore firmy Lödige sa zmiešalo 50 kg technického kryštalického síranu amónneho získavaného po neutralizácii kyslých síranových lúhov z výroby kaprolaktamu a metakrylátov v PCHZ n. p. Žilina so 48 kg technického oxidu horečnatého tzv. tehliarskej múčky zo SKZ n. p. Košice špecifikovanej takto:

obsah celkového horčíka a vápnika	55,4 Mg + Ca
obsah celkového horčíka	54,46 Mg
obsah železa	3,77 Fe
obsah hliníka	0,46 Al
úbytok hmotnosti sušením pri 105 °C (2 hod.)	0,04 hmot. %

Celková chemická alkalita:

223,9 cm³ 0,2 N—H₂SO₄ [1 g tehliarskej múčky, t. j. 2,196 g MH—H₂SO₄]

Za účinnej homogenizácie sa na zmes pomocou rozstrekovacej trysky pod tlakom nanieslo 4,8 kg zahustených sulfitových výpalkov, obsahujúcich cca 48 hmot. % sušiny.

Zahustené sulfitové výpalky boli v záujme zníženia viskozity, zohriate na asi 60 °C. Uvedeným spôsobom sa do zmesi vnieslo asi 2,5 kg vody.

Ďalej sa k zmesi pridalo 1,2 kg technickej tiomočoviny [CS/(NH₂)₂] v záujme zníženia strát dusíka nitrifikačnými pochodmi.

Takto pripravená zmes bola spracovaná kompaktáciou medzi hladkými proti sebe sa otáčajúcimi valcami. Pripravený komprimát hrúbky 4 mm sa čiastočne dezintegráciou rozručil do formy hrubej drte, z ktorej sa pomocou triediča vyseparovala frakcia veľkosti 2 až 4 mm. Podiel produkčnej frakcie pritom tvoril asi 40 % vzhľadom na návažku zmesi dávkovanej do kompaktátora.

Dusíkato-horečnato-sírne hnojivo pripravené uvedeným spôsobom obsahovalo 10,5 hmot. % celkového dusíka a 43,3 hmot. % MgO.

Príklad 2

V kónickom homogenizátore s pohybujúcim sa skrutkovnicovým miešadlom typu „Naltamix“ sa 70 kg technického kryštalického (NH₄)₂SO₄ zmiešalo s 25 kg zachyteného magnezitového úletu z magnezitových pecí, tzv. Romagu o špecifikácii:

40,17 hmot. % celk. Mg,
t. j. 66,6 hmot. % MgO
1,25 hmot. % celk. Ca
3,92 hmot. % celk. Fe
0,08 hmot. % celk. Al
1,67 hmot. % úbytok hmotnosti sušením pri 105 °C za 2 hod.

Celková alkalita „Romagu“:

161,5 cm³ 0,2 N—H₂SO₄/1 g t. q.
t. j. 1,584 g MH—H₂SO₄/1 g Romagu t. q.

Ďalej sa k zmesi už uvedených zložiek pridalo 5,0 kg prírodného zeolitu z lokality Nižný Hrabovec, ktorý sa po jeho termickej aktivácii (350 °C/2 hod. v prúde žiarovkárenského dusíka) sorpčne nasýtil sulfidom uhlíka — sírouhlíka tak, že tento obsahoval priemerne 5,5 hmot. % sorpčne viazaného CS₂.

Na 100 kg homogenizovanej zmesi sa v homogenizátore pomocou rozprašovacej trysky nanieslo 1,2 kg roztaveného parafínu. Takto pripravená zmes sa ďalej spracovávala analogickým spôsobom ako v príklade 1.

Uvedeným spôsobom sa získalo dusíkato-horečnato-sírne kompaktované hnojivo s pozvoľnou — biologicky, mechanicky i fyzikálne regulovanou účinnosťou dusíkatej zložky, s veľmi dobrými skladovacími a manipulačnými vlastnosťami finálneho produktu.

Príklad 3

Spôsobom zhodným s príkladom 1 sa zhomogenizovalo 60 kg technického kryštalického síranu amónneho a 38 kg dolomitu (Solatín, Ružomberok) nasledovného zloženia:

	% hmot.
obsah CaO	31,06
obsah MgO	21,00
obsah CO ₂	47,42
obsah FeO	0,21
neurčený nerozp. zvyšok	0,30
zbytok na sitách	
0,35 mm	0,30
0,25 mm	3,50
0,125 mm	18,40
0,04 mm	74,90

Pomocou rozstrekovacej trysky sa upravil obsah H₂O v zmesi na 5,4 %. Takto upravená surovinná zmes sa spracovávala tlakovou granuláciou — stláčaním medzi dvoma hladkými valcami o priemere 270 mm, dĺžke 120 milimetrov, pri 8 otáčkach/min. a sile 1 000 N/cm. Stláčaný pás materiálu o hrúbke 3,8 milimetrov sa dezintegroval v kladivkovom drtiči. Z hrubej drte sa pomocou triediča vyseparovala frakcia častíc 2 až 4 mm, ktorá predstavovala 49,3 % navážky dávkovanej do kompakťátora. Produkt dusíkato-vápenato-horečnato-sírne hnojivo obsahoval 11,48 % N, 7,60 % MgO a 11,24 % CaO.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Priemyselné dusíkato-horečnato-sírne, alebo dusíkato-horečnato-vápenato-sírne kompaktované hnojivo na báze síranu amónneho vyznačujúce sa tým, že obsahuje 15 až 85 hmot. % síranu amónneho a 10 až 80 hmot. % oxidu horečnatého, uhličitanu horečnatého, alebo uhličitanu vápenato-horečnatého, pričom obsahuje i látky zlepšujúce skladovateľnosť a zvyšujúce agrochemickú účinnosť finálneho produktu.

2. Priemyselné hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že obsahuje síran amónny vznikajúci ako vedľajší produkt pri výrobe kaprolaktamu a/alebo metakrylátu, alebo pri výrobe špeciálnych produktov na báze zlúčenín železa.

3. Priemyselné hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že obsahuje oxid horečnatý pripravený dekarbonizáciou uhličitanu horečnatého, alebo obsahuje uhličitan horečnatý vo forme mletého prírodného magnezitu, alebo dolomitu.

4. Priemyselné hnojivo podľa bodu 1 vy-

značujúce sa tým, že ako látky zlepšujúce jeho skladovateľnosť obsahuje niektorý z uhľovodíkov, alebo ich derivátov a/alebo obsahuje mletý prírodný zeolit a/alebo kaolín.

5. Priemyselné hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že ako látky zlepšujúce jeho agrochemickú účinnosť obsahuje dikyandiamid, tiomocovinu, alebo sulfid uhličitý sorbčne viazaný na poréznom nosiči.

6. Spôsob výroby priemyselného hnojiva podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zmes obsahujúca síran amónny a oxid horečnatý, uhličitan horečnatý alebo uhličitan vápenato-horečnatý sa bez, alebo v prítomnosti pojidla podrobí v jednom alebo vo viacerých stupňoch komprimácii medzi rotujúcimi valcami, pričom takto pripravený komprimát sa ďalej čiastočne dezintegruje, z produktu dezintegrácie sa separáciou oddelí frakcia komprimátu požadovanej veľkosti a tvaru a táto sa ďalej prípadne povrchovo upraví.