



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 893 A1

4(51) C 05 F 7/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 05 F / 308 758 1	(22)	06.11.87	(44)	15.03.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Zellstoff und Papier Heidenau, Pirnaer Straße 31-33, Heidenau, 8312, DD
(72)	Borchers, Bernhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Borchers, Eberhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fiedler, Hans-Joachim, Prof. Dr. habil.; Glowna, Elke, Dipl.-Forsting.; Schiene, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdünger aus Ammoniumbisulfit-Zellstoffablaugen
------	---

(55) Verfahren, Stickstoffdünger, Ammoniumbisulfit, Zellstoffablaugen, Land- und Forstwirtschaft, Rückgewinnung, Schwefeldioxid, Salpetersäure, Normaldruck, Ammoniak, Eindicken, Trocknen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdünger aus Ammoniumbisulfit-Zellstoffablaugen für den Einsatz in der Land- und Forstwirtschaft. Es soll dabei gleichzeitig eine Rückgewinnung von Schwefelbelastung des Düngers vorbeugen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der beim Ammoniumbisulfitverfahren nach der Verhefung anfallenden Abflauge, die auf einen Trockengehalt von etwa 30% eingedickt wird, 3-7% verdünnte Salpetersäure bei Normaldruck und in einem Temperaturbereich von 50 bis 100°C, zugesetzt wird. Das locker gebundene Schwefeldioxid wird als Gas freigesetzt und kann der frischen Kochsäure wieder zugesetzt werden. Das vom Schwefeldioxid befreite Reaktionsgemisch wird mit Ammoniak neutralisiert. Anschließend wird das Endprodukt auf 40 bis 50% eingedickt oder zu Pulver getrocknet.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdünger aus Ammoniumbisulfit-Zellstoffablaugen, dadurch gekennzeichnet, daß die auf 20–40 Ma.-% eingedickte Zellstoffablauge in Gegenwart von 4–7 Ma.-% verdünnter Salpetersäure während 1 bis 2 Stunden indirekt auf 70 bis 100°C unter gutem Durchmischen erhitzt wird und die so behandelte Ablauge mit wäßrigem oder gasförmigem Ammoniak neutralisiert, eingedickt oder zu Pulver getrocknet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Freiheit gesetzte Schwefeldioxidgas dem Prozeß wieder zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdünger aus Ammoniumbisulfit-Zellstoffablaugen bei gleichzeitiger Rückgewinnung von Schwefeldioxid für den Einsatz in der Land- und Forstwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung:

Im WP 133788 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die vorher verhefte und auf 10 bis 30% Trockensubstanz eingestellte Ammoniumbisulfitablauge bei einem Druck bis zu 150at sowie einer Temperatur bis 240°C in wäßrig-ammoniakalischer Lösung mit einem Oxidationsgas behandelt wird. Dabei werden aus der Sulfitablauge Produkte mit 10–20% Gesamtstickstoff erhalten (AO-Lignine).

Nach der Rückgewinnung des nicht umgesetzten Ammoniaks wird das Produkt weiter eingedickt und zu Pulver getrocknet. Das erhaltene Produkt dient als Dünger. Dieses und ähnliche international bekannte Verfahren erfordern einen hohen Invest- und Energieaufwand und wurden bisher noch nicht großtechnisch angewendet. Daher entwickelte man ein ohne Überdruck arbeitendes Verfahren der oxidativen Ammonolyse (WP 235250), wobei die Sulfitablauge, die basische Komponente und das Oxidationsgas intensiv, turbulent und unter Schaumbildung durchmischt werden. Das Produkt enthält bis zu 11% Gesamtstickstoff (NAO-Lignine). Bei beiden Verfahren wird kein Schwefeldioxid zurückgewonnen.

Bei dem Verfahren nach dem japanischen Patent 48-127776 wird durch die Behandlung von Calciumbisulfitablauge mit Salpetersäure von 5–10% bei 80°C und anschließender Ammoniakneutralisation ein Stickstoffdünger erhalten. Hierbei wird das locker gebundene Schwefeldioxid nicht als solches abgespalten, sondern zu Schwefelsäure oxidiert und anschließend durch das vorhandene Calcium fixiert.

Es erfolgt keine Rückgewinnung von Schwefeldioxid.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verwertung der beim Ammoniumbisulfitzellstoffverfahren anfallenden Ablaugen als organischer Stickstoffdünger in der Land- und Forstwirtschaft.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoffdüngern aus Ammoniumbisulfitzellstoffablaugen bei gleichzeitiger Rückgewinnung von Schwefeldioxid zu entwickeln. Durch die Entfernung des Schwefeldioxids soll gleichzeitig einer unnötigen Schwefelbelastung des Düngers vorgebeugt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der beim Ammoniumbisulfitverfahren vorzugsweise nach der Verheftung anfallenden Ablauge, die zunächst auf einen Trockengehalt von etwa 30% eingedickt wird, 3–7%, vorzugsweise 5%, Salpetersäure als verdünnte Säure (etwa 1:3) bei Normaldruck und im Temperaturbereich von 50 bis 100°C, vorzugsweise bei 80°C zugesetzt wird. Die Säure wird kontinuierlich unter ständigem Rühren im Verlauf von 1 1/2 bis 2 1/2 Stunden zugegeben. Hierbei wird das locker gebundene Schwefeldioxid als Gas freigesetzt und kann der frischen Kochsäure wieder zugesetzt werden.

Das vom Schwefeldioxid befreite Reaktionsgemisch wird mit Ammoniak (als Gas oder Ammoniakwasser) neutralisiert. Anschließend wird das Endprodukt auf 40–50% eingedickt oder zu Pulver getrocknet.

Das so erhaltene Produkt wird als Stickstoff und Humusdünger in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt.

Die Verwendung der Ammoniumbisulfit-Zellstoffablauge ist an folgende Bedingungen geknüpft:

1. In die weitgehend entschwefelte Ablaugensubstanz muß zur Erhöhung ihrer Düngewirkung möglichst viel Stickstoff eingebracht werden, und zwar vorzugsweise als Ammoniumsalz wie auch als Nitrat.
2. Die vorher verhefte, aber nicht weiter von dem locker gebundenen Schwefeldioxid befreite Zellstoffablauge ist zwar für Gräser verträglich, wirkt aber auf Nadelhölzer schädlich ein. Dieses locker gebundene Schwefeldioxid wird zwar auch bei den bekannten AO- und NAO-Verfahren der oxidativen Ammonolyse entfernt, aber nicht als Schwefeldioxidgas zurückgewonnen, sondern wie beim japanischen Verfahren zu Sulfat oxidiert. Bei der oxidativen Ammonolyse zur Gewinnung von AO-Ligninen entstehen leicht wachstumshemmende Spaltprodukte, die erst im Laufe der Vegetationsperiode abgebaut werden.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Im kleintechnischen Versuch diente die beim Ammoniumbisulfit-Verfahren aus Buchenholz nach der Verhefung anfallende Ablauge als Ausgangssubstanz. Sie wurde zunächst vor 5-7% Trockengehalt auf etwa 30% eingedickt. Das Material wurde dann im geschlossenen Gefäß mit soviel Salpetersäure versetzt, daß dieser Ansatz 5 Ma.-% HNO₃ enthielt. Die Salpetersäure wurde als 30%ige Säure zugesetzt. Anschließend wurde indirekt auf 70-85°C erhitzt, wobei nach ein bis anderthalb Stunden das locker gebundene Schwefeldioxid entwich. 6% Schwefeldioxid, bezogen auf Trockensubstanz, entwichen bei dieser Behandlung. Dieses Schwefeldioxid wurde der üblichen Kochsäurebereitung wieder zugeführt.

Beispiel 2

In einer großtechnischen, mehrstufigen Eindampfanlage erfolgte die Behandlung im Nebenschluß zu der Stufe mit 20-30% Trockensubstanz. Das dabei abgespaltene Schwefeldioxid wurde in den Kochsäureprozeß zurückgeführt. In der darauf folgenden Stufe wurde das saure Gemisch mit Ammoniakwasser neutralisiert. Zuletzt wurde das Endprodukt zu Dicklauge von 45% eingedampft und zu Pulver getrocknet. Der Einsatz des Pulvers erfolgte als Stickstoff- und Humusdünger in Gefäßversuchen mit land- und forstwirtschaftlichen Nutzpflanzen.

Der Dünger enthielt 11% Gesamtstickstoff, von dem 95% in löslicher Form als Ammonium- und Nitratstickstoff, die restlichen 5% organisch gebunden vorlagen (Verhältnis NH₄-N:NO₃-N = 7:4). Die Wirkung des Düngers wurde mit Harnstoff als Standard und einem AO-Lignin als organischem Dünger auf der Basis gleichen Gesamtstickstoffs in Gefäßversuchen mit Weidelgras und auf der Basis gleicher löslichen Stickstoffs mit Fichtensämlingen verglichen. In überraschender Weise wurden mit dem erfindungsgemäßen Dünger im Vergleich zu Harnstoff nicht nur überdürtige Erträge, sondern bei Gras bis zu 25% mehr oberirdische Trockenmasse bei vergleichbarer N-Aufnahme erzielt. Dagegen schnitt das untersuchte AO-Lignin hinsichtlich der N-Ausnutzung deutlich schlechter ab. Dies macht deutlich, daß es sich beim erfindungsgemäßen Produkt trotz gleichen Ausgangsmaterials um einen qualitativ anderen Düngertyp als beim AO-Lignin handelt. Im 1. Schnitt des Grasversuches kommt der höhere lösliche Anteil des Gesamtstickstoffs beim erfindungsgemäß hergestellten Präparat zum Tragen. Das schlechtere Wachstum der Fichtensämlinge bei der Düngung mit dem oben genannten AO-Lignin beruht unter anderem auf Begleitstoffen, die sich negativ auf den Ertrag auswirken. Da in diesem Versuch so gedüngt wurde, daß den Pflanzen bei beiden Präparaten die gleiche Menge an löslichem N zur Verfügung stand, können die niedrigeren Erträge bei dem untersuchten AO-Lignin nicht auf ungeeigneter N-Ernährung beruhen. Im langjährigen Freilandversuch dürfte das erfindungsgemäß hergestellte Präparat im Sinne einer Humuswirkung die Bodenfruchtbarkeit positiv beeinflussen.

Insgesamt kann damit das erfindungsgemäß hergestellte Präparat als organischer Dünger mit starker Mineralstickstoffkomponente charakterisiert werden, der sofort und mittel- bis langzeitig wirksam ist, keine organischen Schadstoffe enthält und die Bodenfruchtbarkeit als organische Substanz positiv beeinflusst. Es ermöglicht im Vergleich zu Harnstoff eine stärkere Bevorratung der Kulturen mit Stickstoff.

Die angefügten Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse der Gefäßversuche.

Tabelle 1

Düngungsversuch mit Fichte 1982, Mittelwerte aus vier Wiederholungen; für die oberirdische Trockenmasse, deren N-Gehalt und N-Aufnahme der lösliche N-Gehalt der Präparate diente als Berechnungsgrundlage für die N-Gabe; pH 4,0-4,2

Düngerform	Düngergabe g/Gefäß	Trockenmasse (Sproß + Nadeln) g/Sämling	N-Gehalt % der TM	N-Aufnahme mg/Sämling
Bewässerung: 60% der Wasserkapazität				
—	—	0,073	0,90	0,66
Harnstoff	0,1	0,133	1,27	1,66
Harnstoff	0,2	0,137	1,73	2,37
Harnstoff	0,3	0,157	2,17	3,41
Harnstoff	0,4	0,158	2,25	3,56
Testpräparat „Nitram-Lignin“	0,15	0,135	1,24	1,66
Testpräparat „Nitram-Lignin“	0,3	0,157	2,02	3,18
Testpräparat „Nitram-Lignin“	0,4	0,139	2,32	3,22
AO-Lignin	0,15	0,128	1,81	2,32
AO-Lignin	0,3	0,122-	2,14	2,61
AO-Lignin	0,4	0,101+	2,28	2,29
Bewässerung: Durchlauf				
Harnstoff	0,3	0,152	2,03	3,08
Harnstoff	0,4	0,153	2,31	3,55

Fortsetzung der Tabelle 1

Düngerform	Düngergabe g/Gefäß	Trockenmasse (Sproß + Nadeln) g/Sämling	N-Gehalt % der TM	N-Aufnahme mg/Sämling
Testpräparat „Nitram-Lignin“	0,3	0,131-	2,27-	2,96
Testpräparat „Nitram-Lignin“	0,4	0,130-	2,45-	3,22
AO-Lignin	0,3	0,126-	2,36-	2,98
AO-Lignin	0,4	0,106+	2,37-	2,47

Ergebnis des Tukey-Testes im Vergleich zu Harnstoff bei gleicher N-Gabe

(-) kein signifikanter Unterschied bei $\alpha = 0,05$
 (+) signifikanter Unterschied bei $\alpha = 0,05$

Tabelle 2

Düngungsversuche mit Weidelgras, Mittelwerte aus 4-6 Wiederholungen für die oberirdische Trockenmasse und deren N-Gehalt, Bewässerung auf 67% der Wasserkapazität, der Gesamtstickstoffgehalt der Präparate diente als Berechnungsgrundlage für die N-Gabe, 1983 pH 5,5-5,8, 1984 pH 6,4-6,6

Düngerform	Düngergabe g/Gefäß	oberirdische Trockenmasse g/Gefäß				Gesamt	N-Gehalt % der Trockenmasse		
		1. Schnitt	2. Schnitt	3. Schnitt	1. Schnitt		2. Schnitt	3. Schnitt	
1983									
—	—	2,0	0,8	0,1	2,9	1,65	1,14	1,64	
Harnstoff	0,4 + 0,2	8,8	7,8	2,2	18,8	3,03	2,26	1,30	
Harnstoff	0,6 + 0,3	9,7	12,2	3,5	25,4	4,07	2,56	1,41	
Harnstoff	0,8 + 0,4	9,9	14,1	5,0	29,0	4,79	3,10	1,56	
Harnstoff	1,0 + 0,5	10,7	13,5	5,1	29,3	5,07	3,92	1,94	
Harnstoff	1,2 + 0,6	10,7	14,1	5,8	30,6	5,37	4,57	2,78	
Testpräparat Nitram-Lignin	0,4 + 0,2	7,9-	8,1-	2,4-	18,4-	2,59-	2,37-	1,35-	
Testpräparat Nitram-Lignin	0,6 + 0,3	10,3-	10,9-	3,2-	24,4-	3,50-	2,70-	1,59-	
Testpräparat Nitram-Lignin	0,8 + 0,4	10,2-	16,1-	5,2-	31,5-	4,57-	2,86-	1,55-	
Testpräparat Nitram-Lignin	1,2 + 0,6	10,6-	19,7+	7,6-	37,9+	5,36-	3,91-	2,00-	
Nitram-Lignin	1,2	10,1⊕	12,3⊕	5,0⊖	27,4⊕	5,36⊕	2,80⊖	1,66⊖	
AO-Lignin	1,2	6,5	7,2	3,9	17,6	2,93	2,13	1,50	
1984									
—	—	3,7	1,1	0,4	5,2	1,10	1,27	1,09	
Harnstoff	0,8 + 0,4	21,6	2,9	4,5	29,0	2,89	3,09	1,19	
Harnstoff	1,2	22,8	4,0	2,1	28,9	4,03	1,74	1,17	
Nitram-Lignin	1,2	14,1-	3,5-	2,5-	30,1	3,49+	1,61-	1,18-	

Ergebnis des Scheff-Testes im Vergleich zu Harnstoff bei gleicher N-Gabe (eingerahmte Zeichen im Vergleich zum AO-Lignin)

(-) Kein signifikanter Unterschied $\alpha = 0,05$
 (+) signifikanter Unterschied bei $\alpha = 0,05$