



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Přihlášeno 07 05 82
(21) PV 3298-82

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 01 85

227 137

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 05 D 9/00

(75)
Autor vynálezu

TEREN JÁN ing.,
OBDRŽÁLKOVÁ JANA ing.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54)

Spůsob výroby sírno-dusíkatých kvapalných hnojív

Vynález sa týka spôsobu výroby sírno-dusíkatých kvapalných hnojív s obsahom 1,8 až 2,6 hmotnostných dielov síry na hmotnostný diel dusíka.

Už dávnejšie je známe, že síra patrí medzi dôležité rastlinné živiny, avšak správy týkajúce sa deficiencií síry sa začínajú hromadiť až v posledných rokoch. V minulosti sa síra zaraďovala medzi tzv. sekundárne rastlinné živiny, kde tvorila jednu skupinu spolu s vápnikom, horčíkom a železom. V súčasnosti sa však stále častejšie potvrdzuje, že táto živina by mala byť zaraďovaná medzi základné rastlinné živiny - spolu s dusíkom, fosforom a draslíkom /Hester B.- „Sulphur - The Fourth Major Nutrient " Solutions 44-50, Nov.-Dec. /1979//. Mnohé rastliny totiž odoberajú z pôdy viac síry než fosforu, hoci celkové množstvá síry v pôdach sú nižšie ako polovičné zásoby fosforu.

Deficiencie síry sú zapríčinené jednak neustále sa zvyšujúcimi výnosmi poľnohospodárskych plodín, sústavne zvyšujúcou sa koncentráciou používaných priemyselných hnojív, ktoré vo väčšine prípadov neobsahujú žiadnu síru, obmedzovaním používania palív s vysokým obsahom síry a neustále sa zvyšujúcim tlakom na znížovanie priemyselných exhalácií, čo vedie k zmenšovaniu zásob sírnych zlúčenín v poľnohospodársky využívanom pôdnom fonde, klesajúcim rozsahom používania pesticídov /fungicídov a insekticídov/ obsahujúcich síru a jednak neustále sa znižujúcim obsahom organického podielu v niektorých pôdach.

Syntéza bielkovín v rastlinných organizmoch nemôže prebiehať, ak rastliny nemôžu prijať popri dusíku potrebné množstvo síry a opačne. Z toho vyplýva závislosť medzi výživou rastlín dusíkom a sírou ako aj nedostatočné využitie jednej

z oboch rastlinných živín v prípade, ak rastlina nemôže prijať dostatočné množstvo druhej - deficitnej živiny.

Je dokázané, že v rastlinách u ktorých sa vyskytol nedostatok síry, výrazne poklesla koncentrácia rozpustných bielkovín a na druhej strane bol v nich stanovený zvýšený obsah dusičnanov /Mortvedt, J.J. - "Identifying and correcting sulfur deficiencies in crop plants", Crops and Soils Magazine 11-14; June-July 1981/.

Ďalšiu významnú úlohu zohráva síra pri tvorbe chlorofylu a zlúčenín vznikajúcich v dôsledku prebiehajúcej fotosyntézy - konverzie oxidu uhličitého a vody za využitia slnečnej energie na uhľovodíky.

Z uvedeného vyplýva, že nedostatok asimilovateľnej síry negatívne ovplyvňuje nielen výnosy, ale podstatnou mierou i kvalitu rastlinnej poľnohospodárskej produkcie.

V krajinách s vyspelou úrovňou výroby a používania priemyselných hnojív sa v súčasnosti používajú tieto sírne látky ako zdroj asimilovateľnej síry : elementárna síra, polysírník amónny, hydrosiričitan amónny, sírnatan amónny, síran amónny, síran vápenatý - sadra, jednoduchý superfosfát, síran horečnatý /tzv. Epsomova soľ/, síran horečnato-draselný, síran draselný, síran meďnatý, síran železnatý, síran manganatý a síran zinočnatý.

V ČSSR je hlavným priemyselným hnojivom obsahujúcim síru jednoduchý superfosfát a síran amónny. V menšej miere sa využíva tiež síran draselný a síran horečnatý. Aj keď uvedené typy priemyselných hnojív umožňujú hnojenie pôdy, len výnimočne sa niektoré z nich $//\text{NH}_4/2 \text{SO}_4$, K_2SO_4 , MgSO_4 / uplatňujú i v spojitosti s mimokoreňovou - foliárnou výživou poľnohospodárskych plodín. V poslednom období započali niektoré chemické závody zapodievať sa výrobou priemyselných hnojív vyrábať špeciálne typy koncentrovaných kvapalných hnojív, ktoré popri ďalších biogénnych prvkoch obsahujú tiež asimilovateľnú síru a sú určené predovšetkým pre mimokoreňovú výživu rastlín v priebehu vegetácie. K listovým hnojivám tohoto typu patrí kvapalný koncentrát SK-sol, zo súboru jedno a dvojzložkových kvapalných hnojív ENPEKASOL, ktorý je koncentrovaným vodným roztokom sírnatanu draselného a obsahuje 250 kg síry a 360 kg K_2O v m^3 a tiež špeciálne listové kvapalné hnojivá

typu FYTOVIT, ktorých základom je sústava : síran horečnatý-močovina-voda. Aj keď s použitím uvedených kvapalných foliárnych hnojív sa v uplynulom období dosiahli výrazne pozitívne výsledky ich určitou nevýhodou je, že ich nemožno bez prídavku vody ľubovoľne miešať so všetkými základnými typmi roztokových kvapalných hnojív /dusíkaté roztoky napr. typu : 28, 30 resp. 32-0-0; dusíkato-fosforečné kvapalné hnojivá na báze monofosforečnanov amónnych napr. typu : 7-21-0, 8-24-0, 10-30-0 a 11-33-0 a kvapalné NP-hnojivá obsahujúce kondenzované fosforečnany amónne napr. typu : 9-32-0, 10-34-0, 11-37-0, 12-40-0, fosforečno-draselné základné roztoky napr. typu 0-20-24, 0-27-31 a podobne/.

Túto nevýhodu možno eliminovať používaním kvapalných sírno-dusíkatých hnojív pripravených spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sírno-dusíkaté kvapalné hnojivá obsahujúce 1,8 až 2,6 hmotnostných dielov síry na hmotnostný diel dusíka sa pripravujú chemickou reakciou elementárnej síry vo vodnom prostredí, v prítomnosti amoniaku, pri teplote 35 až 130°C s oxidom siričitým a/alebo so siričitanom a/alebo hydrosiričitanom amónnym, pričom dávkovanie reagujúcich zložiek sa upravuje v priebehu reakcie tak, aby pH reakčnej zmesi bolo vyššie než 5,5.

Podrobným štúdiom podmienok prípravy sírno-dusíkatých hnojív podľa vynálezu sa ďalej zistilo, že v záujme dosiahnutia maximálneho prereagovania elementárnej síry je osobitne výhodné, ak sa teplota reakčnej zmesi udržiava v rozmedzí 80 až 110°C.

Zistilo sa tiež, že temperovanie reakčnej zmesi na požadovanú reakčnú teplotu je možné dosiahnuť využitím uvoľneného reakčného, rozpúšťacieho a zriedovacieho tepla reagujúcich zložiek, čím možno dosiahnuť, že proces výroby kvapalného NS hnojiva je plne autotermný.

Štúdiom reakčných podmienok sa tiež zistilo, že v záujme dosahovania optimálnych fyzikálno-chemických vlastností produktu - sírno-dusíkatých kvapalných hnojív /fázová stabilita kvapalných hnojív pri nízkych teplotách, dosiahnutie čo najvyššej koncentrácie rastlinných živín v pripravovaných kvapalných hnojivách roztokového typu a pod./, je účelné udržiavať pH reakčnej zmesi počas reakcie dávkovaním amoniaku

resp. oxidu siričitého s výhodou v rozmedzí pH 6,5 až 9,0.

Pri príprave sírno-dusíkatých kvapalných hnojív, obsahujúcich 1,8 až 2,6 hmotnostných dielov síry na hmotnostný diel dusíka, spôsobom podľa vynálezu možno elementárnu síru vnášať do reakčného prostredia v roztavenej; jemne dispergovanej - práškovej, mletej forme, alebo vo forme roztoku vo vhodnom rozpúšťadle.

Experimentálne sa potvrdilo, že pre prípravu sírno-dusíkatých kvapalných hnojív spôsobom podľa vynálezu, možno používať oxid siričitý - SO_2 v kvapalnom a/alebo plynnom skupenstve a/alebo možno ako vhodný zdroj síry používať hydrosiričitan a/alebo normálny siričitan amónny NH_4HSO_3 resp. $\text{NH}_4/2\text{SO}_3/$. V záujme prípravy sírno-dusíkatých kvapalných hnojív vyznačujúcich sa vysokou koncentráciou oboch základných biogénnych prvkov a vysokou fázovou stabilitou i pri nízkych teplotách, ukázalo sa ako výhodné, ak sa elementárna síra v prostredí amoniaku podrobí chemickej reakcii so siričitanmi amónnymi vo forme ich vodných roztokov.

Zistilo sa tiež, že v záujme prípravy kvapalných roztokových hnojív optimálnych vlastností, ako i s cieľom maximálne skrátiť reakčnú dobu, je účelné pri výrobe sírno-dusíkatých kvapalných hnojív podľa vynálezu pracovať s určitým prebytkom elementárnej síry, pričom nezreagovaná síra sa po dosiahnutí predpísanej mernej hmotnosti a pH reakčnej zmesi a teda i produktu z reakčnej zmesi odstráni /filtráciou, odstredením, sedimentáciou a pod./. Z reakčnej zmesi oddelenú nezreagovanú síru možno s výhodou využiť v rámci ďalšej prípravy sírno-dusíkatých kvapalných hnojív spôsobom podľa vynálezu.

Kvapalné sírno-dusíkaté hnojivá pripravované spôsobom podľa vynálezu majú výhody v tom, že možno pripravovať kvapalné hnojivá roztokového typu ako i hnojivé suspenzie obsahujúce viac ako 35 hmot. % čistých rastlinných živín $\text{N} + \text{S}/$, sú vhodnými zdrojmi asimilovateľnej síry v kvapalnej forme; sú miešateľné prakticky vo všetkých vzájomných pomeroch so základnými dusíkatými roztokmi pripravovanými na báze močoviny a dusičnanu amónneho /typu DAM resp. UAN/ ako i s nestabilizovanými a stabilizovanými dusíkato-fosforečnými a fosforečno-draselnými kvapalnými hnojivami pripravovanými na báze monofosforečna-

nov a kondenzovaných fosforečnanov amónnych a draselných.

Neobmedzená miešateľnosť NS-kvapalných hnojív v zmysle vynálezu s ostatnými základnými typmi kvapalných hnojív umožňuje nastavenie optimálneho požadovaného pomeru medzi sírou a ostatnými rastlinnými živinami /predovšetkým medzi sírou a dusíkom a sírou a fosforom/ v zmesnom kvapalnom hnojive určenom pre aplikáciu.

Kvapalné sírno-dusíkaté priemyselné hnojivá pripravované spôsobom podľa vynálezu sú vhodné pre hnojenie pôdy ako aj pre mimokoreňovú výživu rastlín, najmä formou tzv. hnojivej zálievky, biologickými skúškami bola zistená i fungicídna účinnosť.

Prídavok sírno-dusíkatých kvapalných hnojív, získavaných spôsobom podľa vynálezu, k dusíkatým, dusíkato-horečnatým, ako i dusíkato-vápenatým kvapalným hnojivám obsahujúcim dusičnany významne znižoval stupeň korózneho agresivity týchto priemyselných hnojív voči uhlíkatej oceli.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, avšak neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Do sulfonačnej banky objemu $2\,500\text{ cm}^3$, opatrenej účinným skleneným štvorlistovým miešadlom, spätným skleneným chladičom, teplomerom $/0-150^\circ\text{C}/$ a dvoma tvarovanými sklenenými trubičkami $/JS\,2,5\text{ mm}/$ slúžiacimi pre prívod $\text{NH}_3/\text{g}/$ a $\text{SO}_2/\text{g}/$ ústiacimi pod miešadlom, sa predložilo 1100 g destilovanej vody a za miešania sa postupne pridalo 300 g mletej technickej síry. Potom sa takmer súčasne začal do vodnej suspenzie síry dávkovať z ocelových tlakových fliaš plyný amoniak a plyný oxid siričitý. Okamžitá rýchlosť dávkovania plyných reakčných zložiek sa sledovala pomocou dvoch rotametrových prietokomerov zapojených medzi tlakovými zásobníkmi amoniaku resp. oxidu siričitého a reakčnou nádobou.

Vzájomný pomer dávkovaných plynov sa upravoval tak, aby v reakčnom priestore bol neustále aspoň slabý prebytok amoniaku, čo sa kontrolovalo pomocou navlhčeného lakmusového indikátora na výstupe zo spätného chladiča. Počas dávkovania amoniaku a oxidu siričitého došlo k postupnému ohrevu reakčnej zmesi z pôvodných 25°C na $102,5^\circ\text{C}$. Dávkovanie plyných reakčných zložiek sa ukončilo po 120 minútach na základe

výsledku kontroly mernej hmotnosti reakčnej zmesi / $\rho \approx 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ / a jej pH /6,9/.

Po ochladnutí reakčnej zmesi na asi 60°C sa jej pH upravilo zadávkovaním ďalšieho množstva plynného amoniaku na hodnotu asi 8,0.

Na základe výsledkov vážení reakčnej zmesi pred a po sýtení plynným sa určilo, že počas reakcie sa jej hmotnosť zvýšila o 936 g.

Potom sa reakčná zmes rozdelila vákuovou filtráciou cez polypropylénovú filtračnú tkaninu, čím sa získalo 2246 g číreho sírno-dusíkatého kvapalného hnojiva. Pripravené kvapalné hnojivo sa podrobilo fyzikálno-chemickej kontrole, pričom sa získali tieto základné údaje:

- celkový obsah dusíka : 11,65 hmot. % N
- celkový obsah síry : 25,20 hmot. % S
- obsah síry viazanej vo forme $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: 17,72 hmot. % S
- obsah síry viazanej vo forme SO_3^{2-} : 3,24 hmot. % S
- merná hmotnosť / $\rho_{20^\circ\text{C}}$ / : 1318,6 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$: 8,0.

Pripravená vzorka kvapalného hnojiva roztokového typu bola použitá pre vykonanie presných pokusov agrochemickej a agromonomickej účinnosti.

P r í k l a d 2

Do sulfonačnej banky v obdobnom usporiadaní ako v príklade 1 sa predložilo 198 g destilovanej vody a 1219 g 26%-nej čpavkovej vody. Vodný roztok amoniaku sa potom za miešania pod spätným chladičom sýtil plynným oxidom siričitým až do dosiahnutia prakticky neutrálnej reakcie /pH 7,5/. Počas dávkovania SO_2 /g/ sa teplota reakčnej zmesi zvýšila z pôvodných 15°C na 87°C .

Potom sa do reakčnej zmesi zadávkovalo 300 g mletej síry a za mierneho sýtenia suspenzie plynným amoniakom sa táto miešala ešte 2 hodiny. Teplota reakčnej zmesi najprv v priebehu prvých 45 minút mierne stúpala /z pôvodných 55°C / na 75°C / a potom začala mierne klesať /po 90 minútach sýtenia amoniakom bola teplota reakčnej zmesi 59°C /.

Po 100 minútach miešania a sýtenia reakčnej zmesi plynným amoniakom bolo jej pH 9,1 a teplota 57°C . V záujme zníženia pH

sa reakčná zmes začala od tohto okamihu sytiť popri zníženom prietoku plynného amoniaku ešte i plynným oxidom siričitým. Po 45 minútach sa dávkovanie plynov do reakčnej zmesi zastavilo, reakčná zmes sa za miešania mierne ochladila na vodnom kúpeli a potom sa z nej filtráciou oddelili zvyšky nerozpustnej síry.

Z rozdielu hmotností reakčnej nádoby na začiatku pokusu a po jeho ukončení sa zistilo, že počas sytenia oxidom siričitým a amoniakom sa jej hmotnosť zvýšila o 774 g. Filtráciou reakčnej zmesi sa získalo 2 085 g číreho viskózneho filtrátu, slabozltého sfarbenia, ktorý mierne zapáchal po amoniaku.

Uvedeným spôsobom pripravený produkt - sírno-dusíkaté kvapalné hnojivo roztokového typu malo tieto vlastnosti :

- celkový obsah dusíka : 12,47 hmot. %
- celkový obsah síry : 25,66 hmot. %
- obsah síry viazanej vo forme $S_2O_3^{2-}$: 23,04 hmot. %
- obsah síry viazanej vo forme SO_3^{2-} : 1,63 hmot. %
- merná hmotnosť pri 20°C : 1 309,3 kg.m⁻³
- pH_{25°C} : 8,86
- fázová stabilita pri nízkej teplote - teplota vyčírenia určená polytermickou metódou /„clearing point“ : -24,9 °C

P r í k l a d 3

Pokus bol urobený za použitia obdobnej laboratórnej celosklenenej aparatury ako v prípade pokusu č. 1 a 2.

Časť A :

Do banky sa predložilo 1050 g destilovanej vody a 500 g mletej technickej síry. Ďalej sa postupovalo obdobne ako v prípade pokusu č. 1. Po dvoch hodinách sytenia amoniakom a oxidom siričitým dosiahla teplota reakčnej zmesi 107°C.

Vážením sa zistilo, že hmotnosť reakčnej zmesi sa v dôsledku sytenia amoniakom a oxidom siričitým zvýšila o 910 g.

Rozdelením reakčnej zmesi sa získalo 2 160 g číreho filtrátu a 257 g vlhkého filtračného koláča tvoreného nezreagovanou sírou.

Časť B :

V ďalšej časti tohoto pokusu sa do reakčnej nádoby opäť predložilo 1 050 g destilovanej vody a za miešania sa pridalo celé množstvo vlhkého filtračného koláča z prvej časti pokusu

/časť A/ a 300 g čerstvej mletej technickej síry.

Ďalej sa postupovalo obdobne ako v prvej časti pokusu, resp. ako v pokuse popisovanom v rámci príkladu 1.

Vplyvom dávkovania plynného amoniaku a plynného oxidu siričitého sa hmotnosť reakčnej zmesi zvýšila o 876 g.

Filtráciou surovej reakčnej zmesi sa získalo 2 083 g produktu /číreho sírno-dusíkatého kvapalného hnojiva/ a približne 330 g vlhkého filtračného koláča pozostávajúceho prevažne z nezreagovanej elementárnej síry.

Sírno-dusíkaté kvapalné hnojivá získané počas prvej a druhej časti tohoto pokusu boli špecifikované nasledovne :

NS - kvapalné hnojivo pripravené počas pokusu :

	časť A	časť B
- celkový obsah dusíka /hmot.%N/	11,70	11,66
- celkový obsah síry /hmot.%S/	27,38	27,23
- obsah síry viazanej vo forme $S_2O_3^{2-}$ /hmot.% S/	26,26	26,38
- obsah síry viazanej vo forme SO_3^{2-} /hmot. % S/	0,20	stopy
- pH _{25 °C}	8,4	8,1
- merná hmotnosť pri 20°C /kg.m ⁻³ /	1 326,6	1 323,6
- fázová stabilita roztoku pri nízkej teplote-teplota rozpustenia posledného kryštálu /°C/	- 22,4	- 18,7

P r í k l a d 4

V záujme posúdenia miešateľnosti sírno-dusíkatých kvapalných hnojív pripravovaných spôsobom podľa vynálezu s dusíkatým hnojivom typu 30-0-0 /DAM-390/ a dusíkato-fosforečným kvapalným hnojivom typu 8-24-0 /Fostim, Pensol, Synsol a pod./ boli pripravené tieto zmesné roztoky:

Označenie vzorky- číslo	Navážka zložky - základného kvapalného hnojiva /g/		
	30-0-0 /DAM-390/	NS hnojivo /produkt z pokusu uvádzaného v príklade č.3/A/	8-24-0 /Fostim/
1	60	40	-
2	70	30	-

3	80	20	-
4	90	10	-
5	-	10	90
6	-	20	80
7	-	30	70
8	-	40	60

Kontrolou takto pripravených zmesných roztokov po 24 hodinách aj po ich týždňovom skladovaní pri laboratórnej teplote sa zistilo, že skladovaním nedošlo ani v jednej zo vzoriek k zmenám, ktoré by sa boli prejavili fázovou zmenou resp. zmenou farby.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

- 1/ Spôsob výroby sírno-dusíkatých kvapalných hnojív obsahujúcich 1,8 až 2,6 hmotnostných dielov síry na hmotnostný diel dusíka vyznačujúci sa tým, že elementárna síra sa vo vodnom prostredí a v prítomnosti amoniaku pri teplote 35 až 130 °C podrobí chemickej reakcii s oxidom siričitým a/alebo siričitanom a/alebo hydrosiričitanom amónnym, pričom dávkovanie reagujúcich zložiek sa v priebehu reakcie upravuje tak, aby pH reakčnej zmesi bolo vyššie než 5,5.
- 2/ Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že teplota reakčnej zmesi je 80 až 110 °C.
- 3/ Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pH reakčnej zmesi je 6,5 až 9,0.