



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229253

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 05 C 1/00

(22) Prihlášené 14 04 81

(21) (PV 2798-81)

(40) Zverejnené 26 03 82

(45) Vydané 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing., TEREN JÁN ing., NÁDVORNÍK
ROBERT ing. CSc., OBDRŽÁLKOVÁ JANA ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby priemyselného kvapalného hnojiva

1

2

Vynález sa týka spôsobu výroby priemyselného kvapalného hnojiva obsahujúceho dusík viazaný vo forme terciálneho amínu reakciou vodných roztokov a/alebo suspenzií obsahujúcich amóniové ióny, pričom vodné roztoky a/alebo suspenzie obsahujúce amóniové ióny reagujú s vodným roztokom formaldehydu v množstve odpovedajúcom 0,67 až 25 mólov, s výhodou 0,67 až 13,4 mólov amónia na 1 mól formaldehydu pri teplote 20 až 80 °C, s výhodou 35 až 50 °C, pričom reakčná zmes ďalej reaguje s 0,30 až 0,75 mólmí, s výhodou 0,33 až 0,67 mólmí zásadito reagujúcej látky alebo zmesi týchto látok.

Zásadito reagujúcou látkou je plynný amoniak, alebo jeho vodný roztok a/alebo uhličitan amónny a/alebo hydroxid draselný, a/alebo hydroxid sodný a/alebo uhličitan draselný a/alebo uhličitan sodný a/alebo hydrogénuhličitan sodný a/alebo hydrogénuhličitan draselný a/alebo kysličník horečnatý a/alebo uhličitan horečnatý a/alebo hydroxid horečnatý a/alebo kysličník vápenatý a/alebo hydroxid vápenatý a/alebo uhličitan vápenatý.

Vynález sa týka spôsobu výroby priemyselného kvapalného hnojiva obsahujúceho časť dusíka vo forme terciárneho amínu.

Dusík je vo výžive rastlín kľúčovou živinou, nepostrádateľným stavebným prvkom každej bielkoviny a nenahraditeľnou makroživinou pri tvorbe chlorofylu.

V priemyselných tuhých i kvapalných hnojivách obsahujúcich dusík sa tento môže vyskytovať ako amoniakálny a/alebo dusičnanový a/alebo amidický.

Napríklad amoniakálny a dusičnanový dusík obsahujú látky; z kvapalných hnojív sú to amoniakáty (amoniakálny dusičnan amónny); amoniakálny, dusičnanový a amidický dusík obsahujú napríklad kvapalné hnojivá „UAN“; „DAM-390“ a. i.

Najbežnejším a súčasne najkoncentrovanejším hnojivom obsahujúcim len amoniakálny dusík je kvapalný amoniak (82,2 % N), ktorý je aj najvýznamnejšou východiskovou surovinou pri výrobe priemyselných hnojív s obsahom dusíka ako napríklad liadky; močovina; amoniakáty; polyfosforečnanové hnojivá a iné viaczložkové kvapalné hnojivá roztokové i suspenzné.

Kvapalný amoniak pre svoju vysokú tenziu pár je označovaný ako tlakové dusíkaté hnojivo, ktorého distribúcia a aplikácia je pomerne náročná.

Zo strednotlakových alebo beztlakových kvapalných hnojív s obsahom dusíka sa napríklad používajú čpavková voda; amoniakálny roztok dusičnanu amónneho alebo močoviny; kvapalné dusíkato-fosforečné hnojivo na báze ortofosforečnanov alebo polyfosforečnanov, ako aj kombinácie týchto hnojív.

Močovina sa používa pre priame hnojenie jednak ako tuhé jednozložkové hnojivo s obsahom 46,2 % amidického dusíka, alebo ako kvapalné hnojivo vo forme jej amoniakálneho roztoku alebo vo forme beztlakového kvapalného dusíkatého hnojiva v kombinácii s dusičnanom amónnym, známym pod komerčným označením „UAN“ (USA) alebo „DAM-390“ (ČSSR).

Významné postavenie medzi priemyselnými hnojivami obsahujúcimi dusík majú hnojivá s pomaly pôsobiacim dusíkom (napr. „Ureaform“), ktoré v pôde vytvárajú dostatočnú zásobu pre celý vegetačný cyklus, ich použitie je významné i z toho hľadiska, že majú pozitívny vplyv na zníženie strát dusíka aplikovaného v tejto forme.

Väčšina z uvedených priemyselných hnojív obsahujúcich dusík v amoniakálnej a/alebo dusičnanevej a/alebo amidickej forme sa vyrába technologickými postupmi relatívne náročnými na spotrebu energie a na strojno-technologické zariadenie.

Teraz sa zistilo, že pomerne jednoducho a na technologické zariadenie a spotrebu energie nenáročne možno pripraviť priemyselné hnojivo obsahujúce časť dusíka vo forme neionického zlúčeniny na báze terciárneho amínu, spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vodné roztoky a/alebo suspenzie obsahujúce amóniové ióny reagujú s vodným roztokom formaldehydu v množstve odpovedajúcom 0,67 až 25 mólov, s výhodou 0,67 až 13,4 mólov amónia na 1 mól formaldehydu pri teplote 20 až 80 °C, s výhodou 35 až 50 °C, pričom reakčná zmes ďalej reaguje s 0,30 až 0,75 mólmí, s výhodou 0,33 až 0,67 mólmí zásadito reagujúcej látky alebo zmesi týchto látok. Ako zásadito reagujúca látka sa použije plynň amoniak alebo jeho vodný roztok a/alebo uhličitán amónny a/alebo hydroxid draselný a/alebo hydroxid sodný a/alebo uhličitán draselný a/alebo uhličitán sodný a/alebo hydrogenuhličitán sodný a/alebo hydrogenuhličitán draselný a/alebo kyslíčník horečnatý a/alebo uhličitán horečnatý a/alebo hydroxid horečnatý a/alebo kyslíčník vápenatý a/alebo hydroxid vápenatý a/alebo uhličitán vápenatý.

Spôsob prípravy priemyselného hnojiva podľa vynálezu má najväčšiu výhodu v tom, že dochádza k premene rýchlopôsobiaceho amoniakálneho dusíka na pomaly pôsobiaci dusík prítomný vo forme terciárneho amínu. Ďalej spôsob prípravy tiež umožňuje vyrábať hnojivá obsahujúce popri tradičných formách dusíka (amoniakálnom, príp. dusičnanovom), ktoré sa ľahko vylúhujú z pôdy, aj hnojivá vhodné na zásobné hnojenie poskytujúce rastlinám dostatočnú zásobu dusíka počas celého vegetačného cyklu.

Predpokladá sa, že vzhľadom na neionický charakter hexametyléntetramínu, dusík viazaný v tejto forme nepodlieha nitrifikačným procesom, priemyselné hnojivo pripravené spôsobom podľa vynálezu môže byť v kvapalnej (roztokovej, suspenznej) alebo v tuhej forme, pričom v kvapalnej forme sa môže nanášať na granulované hnojivá, alebo použiť ako jedna zo zložiek pri výrobe tvarovaných hnojív. Spôsob podľa vynálezu sa môže využiť pri výrobe tuhých granulovaných viaczložkových hnojív obsahujúcich amónné soli podávaním vodného roztoku formaldehydu a bázekej látky (napríklad $MgCO_3$; technického MgO a pod.) do granuláčnej zmesi. Na základe predbežných výsledkov s použitím látok obsahujúcich dusík vo forme neionického zlúčeniny na báze terciárneho amínu na výživu rastlín možno predpokladať, že táto forma dusíka sa v pôde uplatňuje v porovnaní s amoniakálnym, dusičnanovým a amidickým dusíkom, ako pozvoľne pôsobiaci dusík.

Ďalej uvedené príklady osvetľujú, avšak neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do trojhrdlovej banky s miešadlom a kontrolným teplomerom sa predložilo 66 hmotnostných dielov kryštalického síranu amónneho, 170 objemových dielov destilovanej vody a postupne sa zadávkovalo 121,27

hmotnostných dielov 37 %-ného vodného roztoku formaldehydu. Po 30 minútach miešania sa k roztoku pridalo 24,42 hmotnostných dielov tzv. „mäkko pálenej“ tehliarskej múčky obsahujúcej:

54,5	%	hmotnostných	Mg
1,46	%	hmotnostných	Ca
3,77	%	hmotnostných	Fe
0,47	%	hmotnostných	Al

Celková alkalita: 223,93 ml 0,2 N H_2SO_4 na 1 g vzorky. Reakčná zmes sa miešala 4 hodiny a po uplynutí tejto doby sa suspenzia odfiltrovala cez sklenú fritu S4.

Získaný filtrát obsahoval

3,21	%	Mg (5,306 % MgO),
3,62	%	dusíka vo forme terciárneho amínu a
4,48	%	S.

Bod vyčíslenia: $-9,3^\circ\text{C}$.

Príklad 2

Postup analogický ako v príklade 1. Pripraví sa roztok:

59,68	hmotnostných dielov	NH_4NO_3 ,
5,79	hmotnostných dielov	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
7,79	hmotnostných dielov	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$,
26,75	hmotnostných dielov	vody,

ku ktorému sa zadáva 90,92 hmotnostných dielov 37 %-ného formaldehydu.

Po 30 minútach miešania sa pridá 16,51 hmotnostných dielov technického MgO , tzv. „mäkko pálenej tehliarskej múčky“ (špecifikovanej v príklade 1).

Roztok (filtrát) obsahuje:

5,241	%	hmotnostných	Mg (8,63 % MgO),
11,49	%	hmotnostných celkového	dusíka,
			z toho
6,01	%	N vo forme dusičnanu,	
5,48	%	N vo forme terciárneho amínu,	
0,51	%	Ca.	

Príklad 3

89,44 hmotnostných dielov taveniny NH_4NO_3 98,5 %-nej sa za miešania nechá zreagovať s 16,32 hmotnostnými dielmi 37 %-ného formaldehydu, k tejto reakčnej zmesi sa za pokračujúceho miešania postupne pridá 3,96 hmotnostných dielov dolomitu ($54\% \text{CaCO}_3 + 46\% \text{MgCO}_3$), pričom sa viaže uvoľnená kyselina dusičná. Reakčná zmes sa za miešania udržiava pri teplote taveniny po dobu cca 30 až 60 minút, potom sa známym spôsobom zgranuluje. Získané hnojivo má toto zloženie:

15,4	%	amoniakálneho N,
1,88	%	amínového N,
16,55	%	celkový dusičnanový N,
33,83	%	celkového N,
1,2	%	CaO ,
0,87	%	MgO ,
0,50	%	H_2O .

Príklad 4

Ku zmesi 36,56 hmotnostných dielov superfosfátu trojitého (45,5 hmotnostných % P_2O_5 rozpusteného v kyseline citrónovej, 12 percent hmotnostných H_2O) a 38,82 hmotnostných dielov KCl (60 % hmotnostných K_2O) sa do granulačného zariadenia pridalo 62,97 hmotnostných dielov reakčného produktu získaného reakciou 25,92 hmotnostných dielov amoniakálneho roztoku dusičnanu amónneho (20 % hmotnostných NH_3 , 63 % hmotnostných NH_4NO_3 , 17 % hmotnostných H_2O) s 37,05 hmotnostnými dielmi 37 %-ného formaldehydu. Po granulácii a vysušení sa získalo granulované viaczložkové hnojivo obsahujúce:

4,26	%	hmotnostných amínového	dusíka,
2,86	%	hmotnostných amoniakálneho	dusíka,
2,86	%	hmotnostných dusičnanového	dusíka,
9,98	%	hmotnostných celkového	dusíka,
16,63	%	hmotnostných P_2O_5 rozpusteného	v kyseline citrónovej,
23,39	%	hmotnostných K_2O ,	
2	%	hmotnostných H_2O .	

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Spůsob výroby priemyselného kvapalného hnojiva obsahujúceho dusík viazaný vo forme terciárneho amínu reakciou vodných roztokov a/alebo suspenzií obsahujúcich amóniové ióny s vodným roztokom formaldehydu vyznačujúci sa tým, že vodné roztoky a/alebo suspenzie obsahujúce amóniové ióny reagujú s vodným roztokom formaldehydu v množstve odpovedajúcom 0,67 až 25 mólov, s výhodou 0,67 až 13,4 mólov amónia na 1 mól formaldehydu pri teplote 20 až 80 °C, s výhodou 35 až 50 °C, pričom reakčná zmes ďalej reaguje s 0,30 až 0,75 mólmí, s výhodou 0,33 až 0,67 mólmí

zásadito reagujúcej látky alebo zmesi týchto látok.

2. Spůsob výroby podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zásadito reagujúcou látkou je plynný amoniak, alebo jeho vodný roztok a/alebo uhličitan amónny a/alebo hydroxid draselný a/alebo hydroxid sodný a/alebo uhličitan draselný a/alebo uhličitan sodný a/alebo hydrogénuhličitan sodný a/alebo hydrogénuhličitan draselný a/alebo kyslíčnik horečnatý a/alebo uhličitan horečnatý a/alebo hydroxid horečnatý a/alebo kyslíčnik vápenatý a/alebo hydroxid vápenatý a/alebo uhličitan vápenatý.