



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

257125

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 C 3/00

(22) Prihlášené 21 05 86

(21) (PV 3713-86.C)

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 11 88

[75]

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc., GABČO MILAN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing.,
BRATISLAVA

(54) Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo

1

2

Riešenie sa týka suspenzného dusíkato-sírno-horečnatého a/alebo vápenatého hnojiva, u ktorého základ heterodisperznej sústavy tvorí homogénna fáza binárneho systému síran amónny — voda, alebo ternárneho systému síran amónny — močovina — voda a dispergovaná fáza tvorená časticami uhličitanu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo oxidu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo hydroxidu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo síranu vápenatého a prípadne tiež časticami síranu amónneho. Homogénna fáza obsahuje 28,0 až 43,6 hmotnostných % síranu amónneho, 31 až 72 hmotnostných % vody a prípadne obsahuje tiež močovinu. Heterodisperzná sústava je stabilizovaná a prípadne obsahuje tiež ďalšie základné, sekundárne a stopové rastlinné živiny.

Vynález sa týka suspenzného dusíkatosírnohorečnatého a/alebo vápenatého hnojiva.

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

Napriek vhodnosti síranu amónneho pre niektoré plodiny, a to predovšetkým v predsejbovej príprave a na zásaditých pôdach je on 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 fyzikálnochemické 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 šťavelanov, fytinu, prakticky bezvýznamné sú anorganické zlúčeniny, ale prvoradý význam majú jeho chelátové väzby vo fyziologicky významných zlúčeninách. V jadre chlorofylu je napr. viazaných 15–20 % z celkového obsahu Mg v rastlinách, značný obsah je tiež v mitochondriách a bunečných stenách. Významnú funkciu plní horčík i pri aktivácii enzymatických pochodov a jeho prítomnosť ovplyvňuje tiež metabolismus glycidov, lipidov a nukleových kyselín. Pri nedostatku Mg klesá intenzita fotosyntézy, keďže horčík je potrebný nielen k tvorbe chlorofylu, ale i pre fosforylačné procesy a tiež pre znovuvytváranie ribulozodifosfátu.

Obmedzená tvorba glycidov má za následok i zníženie tvorbu bielkovín a hromadenie dusíka a voľných aminokyselín. Nároky rastlín na horčík závisia predovšetkým na druhu pestovaných plodín. Obilniny úrodou odčerpávajú z hektára 15–30 kg, náročnejšie sú dťatelinoviny, strukoviny, cukrová repa a tabak, ktoré priemerne spotrebujú 30–60 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 nece-

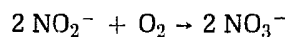
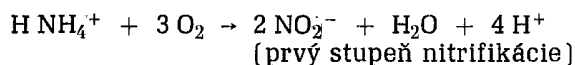
lé 1 % tohoto prvku. Najchudobnejšie na horčík sú kyslé podzolované pôdy.

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

Spotreba vápnika ako sekundárnej rastlinnej živiny je v porovnaní s jeho spotrebou na úpravu kyslých pôd ďaleko menšia a pravdepodobne je dostatočne krytá používanými priemyselnými hnojivami obsahujúcimi vápnik (napríklad jednoduchý, obohatený i trojitý superfosfát, precipitát, liadok vápenatý, kombinované NPK hnojivá; mleté a polorozložené fosfáty a podobne).

Potreba vápenia pôd má vzrastajúci trend vyvolaný neustálym poklesom pH pôdy z hodnôt pH 6,5–7 na hodnoty 5 až 4. Na zvyšovanie kyslosti pôdy má do určitej miery podiel zavádzanie závlahového hospodárstva, zväčšovanie intenzity obrábania pôdy, rozrušovanie organických látok a hlavne neustále používanie dusíka v relatívne vysokých dávkach, pričom najzávažnejším faktorom, ktorý ovplyvňuje pokles pH pôdy je používanie amoniakálneho dusíka.

V procese premeny amoniakálneho dusíka cez dusitanový dusík na dusík nitrátový, je prvý stupeň tohoto nitrifikačného procesu hlavnou príčinou znižovania pH pôdy, ako je to zrejmé z ďalej uvedených rovníc, znázorňujúcich nitrifikáciu amoniakálneho dusíka:



Škodlivý vplyv kyslosti pôdy sa prejavuje napríklad:

- v nižšej výmenej schopnosti vápnika, horčíka a draslíka;
- vo vyššej výmenej schopnosti hliníka, ktorý v dôsledku toho pôsobí toxicky;
- vo zvýšenej fixácii fosforu; následkom čoho sa znižuje jeho rezorbovateľnosť;
- v znížení aktivity mikroorganizmov;
- v znížení viazania dusíka;
- v inhibícii mineralizácie pôdnych organických látok;
- v abnormálnom vývoji koreňového systému rastlín, ktorý vedie k zhoršeniu rezorbovateľnosti živín a podobne.

Na úpravu pH pôdy sa najčastejšie používajú mikromleté práškové vápence, dolo-mitické vápence, prípadne zachytené úlety zo šachtových alebo rotačných pecí, ktoré obsahujú hlavne kysličníky vápnika a/alebo horčíka. Aplikácia týchto produktov v práškovej forme je spojená s radom ťažkostí ako je napríklad znížená hygiena práce v dôsledku značnej prašnosti, značný úlet i pri miernom vetre, a to nielen pri aplikácii, ale aj z už ošetrovaných plôch, nerovnomernosť

aplikácie súvisiaca s heterodisperzným charakterom látky použitej na vápnenie a podobne.

V rámci úsilia zameraného na odstránenie týchto nedostatkov sa v poslednom období stále častejšie uvádza v zahraničnej najmä v americkej odbornej literatúre, použitie mikromletého vápenca v kvapalnej suspenznej forme na úpravu pH pôd [Fert. Solns. 20 (3) 18 (1976), Ibid. 21 (4) 30–53 (1977), Ibid. 21 (6) 103 (1977)].

Význam horčička 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. [XXIX. dni novej techniky v chemizácii rastlinnej výroby, CHZJD n. p. Bratislava, 5.–6. 11. 1985].

SSR má bohatú základňu surovín s obsahom horčička, 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 prihladneme k tejto skutočnosti a súčasne k nedostatku horčička 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 horčička sú celkom nedostatočné.

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

Pri spracovaní cukrovej repy na cukor odpadajú tzv. saturačné kaly, ktoré obsahujú hlavne jemnozrnný zrážaný uhličitan vápenatý a okrem toho tiež organický viazaný dusík, fosfor a draslík, ako aj celý rad biologicky aktívnych sekundárnych rastlinných živín a stopových prvkov.

Priemerné zloženie sušiny cukrovarníckych saturačných kalov je cca:

50 %	CaO
3,8–4,0 %	MgO
0,4 %	celkového N
0,8 %	P ₂ O ₅
0,4 %	K ₂ O
15–31 %	organických látok.

Vápnik je z prevažnej miery (asi z 2/3 jeho obsahu) vo forme jemne vyvločkovateľného aragenitu a zvyšok (cca 1/3) je viazaný na P₂O₅ a organické látky. Dusík je väčšinou vo forme bielkovín a ich štiepných produktov (amidy, peptóny a podobne), pričom obsah bielkovín môže byť až 90 %.

Pri niektorých výrobných procesoch, ako napríklad pri výrobe kyseliny citrónovej vzniká ako vedľajší produkt síran vápena-

tý — sadra. Takáto sadra obsahuje 40–60 perc. vody, tvorí mazľavé zhľuky a je preto ťažko manipulovateľná. Jej chemické zloženie je veľmi vhodné pre uplatnenie k melioračným zásahom do zasolených pôd. Nežiaduce fyzikálne vlastnosti tejto sadry natoľko sťažujú manipuláciu s ňou, že takéto jej využitie je neúnosne nákladné.

Priame použitie týchto saturačných kalov na vápnenie kyslých pôd do značnej miery komplikujú ich nepriaznivé fyzikálne vlastnosti (vysoká tixotropia, vytváranie tvrdých aglomerátov pri sušení a podobne) i keď sú pre svoju vysokú biologickú hodnotu a neutralizačnú účinnosť na vápnenie pôd zvlášť vhodné.

Pre tieto, z hľadiska priamej aplikácie čerstvých saturačných kalov, nepriaznivé fyzikálne vlastnosti, sa musia kaly počas cukrovarníckej kampane vyvážať na haldy, kde zotrvávajú i niekoľko rokov. Avšak ani po dlhodobom skladovaní nestrácajú saturačné kaly úplne svoje nepriaznivé fyzikálne vlastnosti, čo zapríčiňuje ťažkosti pri manipulácii, preprave a aplikácii do takej miery, že ich použitie niekedy úplne znemožňuje.

Teraz sa zistilo, že negatíva použitia síranu amónneho ako dusíkatého hnojiva a tiež nevýhody súvisiace s manipuláciou a /alebo vápenatých hmôt v poľnohospodárskej praxi odstraňuje vynález. Predmetom vynálezu je suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a /alebo vápenaté hnojivo vyznačujúce sa tým, že základ heterodisperznej sústavy tvorí homogénna fáza binárneho systému síran amónny — voda, alebo ternárneho systému síran amónny — močovina — voda a dispergovaná fáza je tvorená časticami uhličitanu horečnatého a vápenatého a /alebo oxidu horečnatého a /alebo vápenatého a /alebo hydroxidu horečnatého a /alebo vápenatého a /alebo síranu vápenatého alebo tiež časticami síranu amónneho.

Homogénna fáza obsahuje 28,0 až 43,6 hmotnostných percent síranu amónneho, 31,0 až 72,0 hmotnostných percent vody.

Heterodisperzná sústava je stabilizovaná a môže obsahovať ešte aj ďalšie základné, sekundárne a stopové živiny.

Významnou prednosťou suspenzných hnojív podľa vynálezu je, že pri ich použití sa čiastočne, alebo úplne eliminuje fyziologická kyslosť síranu amónneho. Hnojivá sú totiž vhodnými kombináciami fyziologicky kyslej zložky — (NH₄)₂SO₄ s fyziologicky zásaditými zložkami, ktoré sú zároveň vhodnými zdrojmi rastlinami asimilovateľného horčička a /alebo vápnika.

Podľa PIERRA (Pierre, W. J.: „Determination of Equivalent Acidity and Basicity of Fertilizers“, Industrial and Engineering Chemistry — Analytical Edition, Vol. 5, str. 229–234; tiež Anonym: FERTILIZER MANUAL, Development and Transfer of Technology Series No. 13, UNIDO — United Na-

tions, New York 1980, str. 310) je acidita (—), resp. bázicita (+) síranu amónneho

Materiál

Síran amónny (21,1 % N)
Močovina (46,6 % N)
Sadra
Vápenec
Dolomitický vápenec

Aplikáciou suspenzných hnojív podľa vynálezu umožňuje dosiahnutie podstatného zníženia prepravných nákladov, negatívneho pôsobenia prechodu ťažkých mechanizmov po poľnohospodárskej pôde (tzv. zhusťovanie pôdy) a umožňuje tiež efektívne využiť viaceré cenné druhotné suroviny, obsahujúce popri vápniku resp. horčíku tiež rad ďalších významných biologicky aktívnych zložiek.

Suspenzné hnojivá v zmysle vynálezu pôsobia aktívne tiež v súvislosti s odsoľovaním poľnohospodárskej pôdy (STROMBERG, L. K. — TISDALE, S. L.: „Treating irrigated arid land soils with acid-forming sulphur compounds“. Technical Bulletin Number 24, The Sulphur Institute, Washington, D. C., March 1979).

Ďalšia významná prednosť spočíva vo vhodnejšej aplikáčnej forme, ktorá je zárukou zníženia prácnosti a podstatného zvýšenia kultúrnosti a hygieny práce. Ekonomicky i technologicky je výroba suspenzných hnojív menej náročná než výroba tuhých priemyselných hnojív. Významná je energetická úspora v prípade, že pri výrobe sa vychádza z koncentrovaných roztokov síranu amónneho z výroby kaprolaktamu, metakrylátov, alebo z výroby železných pigmentov.

Zistilo sa, že na výrobu suspenzných hnojív podľa vynálezu je ako zdroj uhličitanu horečnatého ($MgCO_3$) a vápenatého ($CaCO_3$) možné použiť jemne mletý dolomit [$CaMg(CO_3)_2$], alebo dolomitický vápenec.

Ako zdroj uhličitanu vápenatého je osobitne výhodné použiť na prípravu hnojiva podľa vynálezu jemne zrážaný uhličitan vápenatý, najmä vo forme cukrovarníckych saturačných kalov.

Experimentálne sa potvrdilo, že ako zdroj oxidu horečnatého (MgO) možno v súvislosti s výrobou suspenzných hnojív v zmysle vynálezu použiť jemne mletý termicky kalcinovaný — dekarbonizovaný magnezit.

Zvlášť vhodné je pre tento účel použiť zachytené odprašky z magnezitových pecí.

Ako veľmi vhodný zdroj vápnika v jeho síranovej forme sa ukázalo pre prípravu suspenzií používať niektorý z typov sadry vznikajúcej ako vedľajší, resp. odpadový materiál viacerých anorganických i organických technológií. Vzhľadom na formu a obsah biologicky aktívnych prímiesí je pre sledovaný účel osobitne výhodné využívať

ako i niektorých ďalších zložiek suspenzných hnojív v zmysle vynálezu nasledovné:

kg $CaCO_3$ /100 kg materiálu

— 112
— 84
0
+80 až + 95
+90 až +100

zrážaný síran vápenatý získavaný v súvislosti s izoláciou kyseliny citrónovej.

Ďalej uvedené príklady objasňujú, avšak v žiadnom prípade nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do laboratórneho nožového mixéru sa predložilo 540 hmotnostných dielov vodného roztoku pozostávajúceho z 31,5 hmot. % síranu amónneho ($(NH_4)_2SO_4$), 21,0 hmot. % močoviny — $CO(NH_2)_2$ a 47,5 hmot. % vody, charakterizovaného fázovou stabilitou do $-29,5^\circ C$, a za účinného miešania sa postupne pridalo 15 hmotnostných dielov atapulgitu („Min-U-gel 200“ od fy. Floridin Co.), 7 hmotnostných dielov vodného cca 45 %-ného roztoku lignosulfónovej kyseliny (Adisol) a 438 hmotnostných dielov technického oxidu horečnatého tzv. tehliarskej múčky. Použitá tehliarska múčka bola charakterizovaná takýmto chemickým zložením:

55,4 hmot. % Mg + Ca
54,46 hmot. % Mg
3,77 hmot. % Fe
0,46 hmot. % Al

- úbytok hmotnosti sušením pri $105^\circ C$ / 2 hod.: $4 \cdot 10^{-2}$ hmot. %
- celková alkalita: 223,9 cm^3 0,2 N— H_2SO_4 / 1 g tehliarskej múčky, čo odpovedá 2,196 g MH— H_2SO_4 na 1 g tehliarskej múčky.

Homogenizáciou zmesi sa získalo 1 000 hmot. dielov dusíkato-sírno-horečnato-vápenatého suspenzného hnojiva slabo alkalickéj chemickej reakcie, ktoré obsahovalo:

8,87 hmot. % celk. N (40,5 % vo forme NH_4^+ a 59,5 % v amidickej forme),
4,11 hmot. % síry,
39,55 hmot. % MgO a
0,58 hmot. % CaO .

Príklad 2

Do kontinuálne pracujúceho — prietočného miešača sa minútovo kontinuálne dávkoval priemerne 2,7 kg 39,5 %-ného vodného roztoku síranu amónneho — $(NH_4)_2SO_4$,

3,7 kg cca 15 %-nej vodnej suspenzie natrifikovaného bentonitu z lokality Žiarska kotlina — Jelšovský potok obsahujúca lignosulfonát vápenatý pridávaný vo forme zahustených sulfitových výpalkov a 9,3 kg zachyteného úletu z magnezitových pecí dodávaného pod označením Romag. Použitý Romag bol špecifikovaný takto:

- obsah horčíka: 40,17 hmot. % Mg (t. j. 66,6 hmot. % MgO)
- obsah vápnika: 1,25 % Ca
- obsah železa: 3,92 hmot. % Fe
- obsah hliníka: 0,08 hmot. % Al
- úbytok hmotností sušením pri 105 °C/2 hod.: 1,67 hmot. %
- celková alkalita: 161,5 cm³ 0,2 N. H₂SO₄/1 g Romagu, čo zodpovedá 1,584 g MH — H₂SO₄ na 1 g Romagu.

Homogenizáciou sa minútovo kontinuálne pripravovalo v priemere 33 kg suspenzie slabobálickej reakcie, ktorá obsahovala:

- 5,05 hmot. % amoniakálneho dusíka,
- 5,79 hmot. % síry,
- 18,77 hmot. % MgO a
- 0,35 hmot. % vápnika.

Príklad 3

Do účinného homogenizačného zariadenia sa predložilo 346,8 hmotnostných dielov cukrovarníckych saturačných kalov obsahujúcich 62 hmot. % sušiny, ktorá obsahovala 50 % CaO, 3,9 % MgO, 0,4 % N, 0,75 % P₂O₅, 0,32 % K₂O a 28 % organických látok, a za miešania sa postupne zádávkovalo 88,71 hmotnostných dielov prílovej močoviny, 100,0 hmotnostných dielov kryštalického síranu amónneho —

(NH₄)₂SO₄ a 2,0 hmotnostných dielov práškoveho attapulgitu typu „Min-U-gel-200“.

Takto sa získalo 537,51 hmotnostných dielov stabilnej dusíkato-sírno-vápenato-horečnatej suspenzie obsahujúcej:

- 11,8 hmot. % celkového dusíka,
- 4,5 hmot. % síry,
- 20,0 hmot. % CaO,
- 1,6 hmot. % MgO,
- 0,3 hmot. % P₂O₅ a
- 0,1 hmot. % K₂O.

Suspenzné hnojivo bolo vhodné na melioračné hnojenie na zasolených a kyslých pôdach.

Príklad 4

Do laboratórneho rýchlomiešača sa postupne predložilo 500 g 41,5 %-ného vodného roztoku (NH₄)₂SO₄ a za účinného miešania sa postupne pridalo 100 g 15 %-nej vodnej disperzie natrifikovaného bentonitu proveniencie Obrnice. Po dôkladnej homogenizácii bentonitu sa za miešania ďalej pridalo 600 g čerstvo odfiltrovaného síranu vápenatého odpadajúceho vo forme CaSO₄ · 2 H₂O pri výrobe kyseliny citrónovej (zo závodu SLOVLIK — Leopoldov).

Použitý vlhký filtračný koláč obsahoval 48 % sušiny, cca 11 % vápnika a 8,6 hmot. perc. síry.

Homogenizáciou sa pripravilo 1 200 g suspenzného dusíkato-vápenato-sírneho hnojiva, ktoré obsahovalo 3,6 hmot. % N—NH₄, 5,5 hmot. % Ca a 8,5 hmot. % celkovej síry. Merná hmotnosť suspenzného hnojiva bola 1 260 kg · m⁻³ a jeho dynamická viskozita pri teplote miestnosti bola rovná 370 cP.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo vyznačujúce sa tým, že základ heterodisperznej sústavy tvorí homogénna fáza binárneho systému síran amónny — voda, alebo ternárneho systému síran amónny — močovina — voda a dispergovaná fáza je tvorená časticami uhličitanu horečnatého a vápenatého a/alebo oxidu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo hydroxidu horečnatého a/alebo vápenatého a/alebo síranu vápenatého alebo tiež časticami síranu amónneho, pričom homogénna fáza obsahuje 28,0 až 43,6 hmotnostných % síranu amónneho, 31 až 72 hmotnostných % vody a heterodisperzná sústava je stabilizovaná.

2. Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že ako zdroj uhličitanu

horečnatého a vápenatého obsahuje jemne mletý dolomit, CaMg(CO₃)₂.

3. Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že ako zdroj uhličitanu vápenatého obsahuje jemne zrážaný uhličitan vápenatý, napr. vo forme cukrovarníckych saturačných kalov.

4. Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že ako zdroj oxidu horečnatého obsahuje termicky kalcinovaný magnezit, napr. vo forme zachytených odpraškov z magnezitových pecí.

5. Suspenzné dusíkato-sírno-horečnaté a/alebo vápenaté hnojivo podľa bodu 1 vyznačujúce sa tým, že ako zdroj síranu vápenatého obsahuje s výhodou zrážaný síran vápenatý získavaný pri výrobe kyseliny citrónovej.