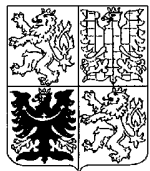


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.04.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/99107943**

(33) Země priority: **EP**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 1931

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 05 D 3/02

(71) Přihlašovatel:

GFR GESELLSCHAFT FÜR DIE AUFBEREITUNG
UND VERWERTUNG VON RESTSTOFFEN MBH,
Würzburg, DE;

(72) Původce:

Demmich Jörg Dr. Ing., Würzburg, DE;
Weissflog Eckhard Dr., Lindflur, DE;
Leininger Gerhard, Kleinrinderfeld, DE;
Leimkötter Dieter, Veitshöchheim, DE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby vápenatých hnojiv

(57) Anotace:

Způsob výroby vápenatých hnojiv, která jsou pevná, schopná téci a obsahují síru, ze suchých produktů ze zařízení pro odsíření kouřových plynů je charakterizován tím, že se tyto produkty směšují s jemně rozptýlenými vápenatými produkty a/nebo dolomitem, zvyšujícími hodnotu pH hnojené půdy. S výhodou se granulují nebo peletizují za přídavku vody nebo vodných suspenzí.

01.05.99

Způsob výroby vápenatých hnojiv

Oblast techniky

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby pevných vápenatých hnojiv, schopných títci a obsahujících síru, ze suchých produktů zařízení pro odsíření kouřových plynů, obsahujících siřičat vápenatý.

Dosavadní stav techniky

Z DE-A-196 44 612 je znám způsob výroby pevných, tekoucích hnojiv ve tvaru pelet ze suchých odpadů, které jsou vhodná jako hnojiva nebo jako přísady ke hnojivům za použití vody, přičemž voda se vnáší ve formě kalových odpadů a množství suchého odpadu na jedné straně a kalového odpadu na druhé straně se volí tak, aby nebylo zapotřebí dodatečné pozdější sušení.

Jako suché odpady se při tom kromě popelů ze spalování kalů po vyčeření, popelů z fluidních vrstev, popelů ze spalování dřeva, popelů ze spalování zbytků papíroviny, stejně tak jako brusných prachů a řezných prachů ze zpracování vápence, dolomitu, sádry a talku používají i suché produkty ze zařízení pro odsíření kouřových plynů. Je známo, že takovéto suché produkty ze zařízení pro odsíření kouřových plynů - zejména ze způsobů rozprašovací absorpce /SAV/- obsahují značná množství, nejčastěji dokonce převážující množství siřičitanu vápenatého vedle relativně malých množství síranu vápenatého a velmi kolísajících množství létavého popílku.

Z průzkumu Instituts für Bodenkunde und Pflanzenernährung, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft in Braunschweig /S. Haneklaus, H.M. Paulsen, E. Schnug, VGB-Kraftwerkstechnik 76, /1996/ 676/ je známo, že produkty odsíření, obsahující převážně siřičitan vápenatý ze způsobů absorpce postřikem, by v principu měly být vhodné i pro použití jako hnojivo. Podle publikace J. Mortensen a D.B. Nielsen, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde 158 /1995/ 117-119, se siřičitan v půdě zoxiduje během dvou týdnů dokonale na síran. Dále podle H.M. Paulsen, E. Schnug, VGB-Tagung, Band 233, 16 /1998/ se siřičitanem vápenatým a síranem vápenatým neovlivňuje pH půdy. Dále podávají Palsen et al. zprávu o tom, zásadité složky, které se při používání SAV-produktů vnášejí jako sírové hnojivo spolu s materiály, jsou příliš malé, než aby se jimi docílil významný účinek pH. Konečně ~~Konečně~~ přichází Paulsen et al. se závěrem, že by se sírová hnojiva měla s výhodou používat spolu s dusíkatými hnojivy, neboť tato jsou ve stejné době nutná pro optimální růst rostlin. Síraⁿová hnojiva a/nebo siřičitanová hnojiva by se tedy měla podle možnosti používat spolu s dusíkatými hnojivy.

Podstata vynálezu

Vynález si tedy ~~si~~ dal za úkol vyrobit ze suchých produktů ze zařízení pro odsíření kouřových plynů, obsahujících velká množství, s výhodou převážně siřičitanu vápenatého, pevné, tekoucí hnojiva, která jsou vhodná pro bezproblémové, životní prostředí nezatěžující a pro růst rostlin optimální použití, vedou

k co možná největšímu využití síry přiváděné do půdy a u kterých dochází k co nejnižším ztrátám vymýváním.

S překvapením bylo konstatováno, že toto je možné, když se suché produkty ze zařízení pro odsíření kouřových plynů, obsahující převážně siřičitan vápenatý, použítí smíšené s minimálně 30 % hmotn., s výhodou minimálně 50 % hmotn. množství jemně rozptýlených vápenných produktů a/nebo dolomitu, zvyšujících hodnotu pH hnojené půdy. S výhodou se směsi granulují nebo peletizují za přídavku vody nebo vodných suspenzí.

Nyní bylo zjištěno, že se pomocí takovýchto směsí, s výhodou ve formě granulátu nebo pelet, rozdělí uvolňování, oxidace a zaplavení sírou ve formě síranu přes delší časový úsek, takže síra je k dispozici během celé periody růstu. Dodatečné vysvětlení tohoto překvapujícího výsledku lze spatřovat v tom, že rozpustnost siřičitanu vápenatého ve srovnání se síranem vápenatým při neutrálních a zásaditých hodnotách pH je jen asi jedna padesátina. Oxidace siřičitanu na síran probíhá ale pouze v rozpuštěné fázi. Bezprostřední sousedství vápna a dolomitu, použitých podle vynálezu, a zejména v granulátech a peletách, vede ke zvýšení hodnot pH, což opět stabilizuje rozpustnost siřičitanu na nízkou míru a vede k dalšímu zpoždění oxidace siřičitanu na síran, takže síra z těchto směsí vyrobených podle vynálezu, zaplavuje jen velmi pomalu a rozděleně po dlouhý časový úsek. Kromě toho je rozpustnost síranu těchto suchých zbytků ze zařízení pro odsíření kouřových plynů oproti čistému

síranu vápenatému / například sádky/ velice snížena. To lze patrně zdůvodnit tím, že v protikladu k sádky zde existují směsné krystaly a speciální formy částic, které ztěžují rozpouštění siřičitanu vápenatého. Pokusy s eluací ukazují, že rozpustnost síranu je asi 450 mg/l zatím co u sádky 1500 mg/l.

Vzhledem k tomu, že je známé, že létavý popílek obsahuje relativně velká množství těžkých kovů a nežádoucích nečistot, měla by hnojiva, vyrobená podle vynálezu, obsahovat celkem méně než 8 % hmotn. létavého popílku.

Granuláty nebo pelety, vyrobené podle vynálezu, se sice mohou v nejjednodušším případě vyrobit přísadou vody, ale podstatnou předností vynálezu je to, že se místo vody mohou používat vodné suspenze, které obsahují odpady obsahující vápno. Při tom jsou zejména vhodné odpady obsahující vápno z úpravy užitkové vody, pitné vody a procesní vody, z výroby cukru, výroby acetylenu nebo výroby želatiny.

Další předností způsobu podle vynálezu je to, že se při exaktním dávkování množství vody nebo suspenze mohou vyrobti granuláty nebo pelety, které se nemusí sušit.

Dále je podle vynálezu docela dobře možné přidat ke směsím před granulováním nebo peletizováním určitá množství dalších rostlinných živin nebo odpadů, obsahujících rostlinné živiny, takže se může vynechat oddělená výroba těchto rostlinných živin. V protikladu ke společné výrobě spolu s dusíkatými hnojivy, doporučované podle stavu techniky, která vede ča-

sto dokonce ještě ke snížení hodnoty pH, by se pro granuláty a pelety, vyrobené podle vynálezu, měly používat pouze odpady obsahující dusík, které neobsahují žádné amonné sole nebo amoniak, neboť se z těchto může v důsledku přítomnosti složek zvyšujících hodnotu pH nevítaně uvolňovat příliš brzy amoniak. Vhodné jsou ale odpady, které svůj obsah dusíku jen velmi pomalu odevzdávají, totiž odpady obsahující proteiny nebo keratin.

Srovnávací zkoumání hnojení suchými produkty ze zařazení pro odsíření kouřových plynů, výhradně s takovými, které obsahují množství jemně rozptýlených vápenných produktů nebo dolomit, zvyšující hodnotu pH hnojené půdy, nebo dokonce kromě toho jsou granulovány nebo peletizovány, prokázala, že se pomocí naposledy jmenovaných produktů dají dosáhnout podstatně lepší účinky a takto získaná hnojiva jsou lepší než hnojiva, která obsahují převážně síran vápenatý nebo síran amonný. Zejména se sníží nežádoucí vymývání do hlubších vrstev půdy. Další výhoda spočívá v tom, že hnojiva, vyrobená podle vynálezu jsou velmi výhodná cenově a dovolují velmi kvalitní látkové zhodnocení odpadových látek až posud pouze deponovaných nebo zhodnocených jako doplňkový materiál.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech jsou popsána typická vápenná hnojiva, vyrobená podle vynálezu. Ze srovnávacích dat vyplývá, že vápenná hnojiva, vyro-

bená podle vynálezu dovolují podstatně větší zhodnocení nabízené síry, takže se vymývá podstatně méně nespotřebované síry do spodních vrstev půdy a tím se nemůže zatížit spodní voda.

Příklady jsou prováděny se dvěma různými suchými produkty ze způsobu absorpce postřikem /SAV/, obsahujícími siřičitan vápenatý, z nichž typ 1 obsahoval relativně mnoho / téměř 50 % hmotn./ uhličitanu vápenatého a hydroxidu vápenatého a typ 2, který obsahoval převážně polohydrát siřičitanu vápenatého.

Složení těchto produktů byly v podrobnostech:

SAV-produkt 1:

-----mineralogické složení:-----

parametr	rozměr	výsledek
polohydrát siřičitanu vápenatého	% hmotn.	41,5
uhličitan vápenatý	% hmotn.	32,8
hydroxid vápenatý	% hmotn.	15,6
polohydrát síranu vápenatého	% hmotn.	5,0
chlorid vápenatý	% hmotn.	1,6
inertní látky	% hmotn.	1,0

2. živiny

parametr	rozměr	výsledek
síra	% hmotn.	11,4
celkový oxid vápenatý	% hmotn.	50,9
zásaditý oxid vápenatý	% hmotn.	30,7
oxid hořečnatý	% hmotn.	0,5

01.08.99

-7-

3. Fyzikální parametry

parametr	rozměr	výsledek
barva	-	bílá
zápach	-	bez
hodnota pH	-	12,2
sypná hmotnost	g/l	650
vlhkost /40 °C/	% hmotn.	0,8

4. těžké kovy

parametr	rozměr	naměřená hodnota
arzén	mg/kg sušina	5,3
olovo	mg/kg sušina	80
kadmium	mg/kg sušina	2,5
chrom	mg/kg sušina	5
měď	mg/kg sušina	14
nikl	mg/kg sušina	5
rtuť	mg/kg sušina	2,3
thalium	mg/kg sušina	4,8
zinek	mg/kg sušina	109

01.08.99

-8-

SAV-produkt 2:

1. mineralogické složení:

parametr	rozměr	výsledek
polohydrát siřiči- tanu vápenatého	% hmotn.	63,2
uhličitan vápenatý	% hmotn.	20,9
hydroxid vápenatý	% hmotn.	3,0
polohydrát síranu vápenatého	% hmotn.	1,9
chlorid vápenatý	% hmotn.	5,1
inertní látky	% hmotn.	4,0

2. živiny:

parametr	rozměr	výsledek
síra	% hmotn.	16,1
celkový oxid vápenatý	% hmotn.	44,7
zásaditý oxid vápena- tý	% hmotn.	13,9
oxid hořečnatý	% hmotn.	0,5

3. fyzikální parametry:

parametr	rozměr	výsledek
barva	-	bílá
zápach	-	bez
hodnota pH	-	12,0
sytná hmotnost	g/l	580
vlhkost /40 °C/	% hmotn.	0,1

4. těžké kovy

parametr	rozměr	naměřené hodnota
arzén	mg/kg sušina	1
olovo	mg/kg sušina	5
kadmium	mg/kg sušina	0,5
chrom	mg/kg sušina	5
měď	mg/kg sušina	6
nikl	mg/kg sušina	5
rtuť	mg/kg sušina	0,13
thalium	mg/kg sušina	0,1
zinek	mg/kg sušina	28

Příklad 1

Uhličitan vápenato-hořečnatý se sírou

receptura	25 % hmotn. SAV-produktu typu 1	
	75 % hmotn. dolomitová moučka	
výrobek	uhličitan vápenato-hořečnatý 75	
	se sírou 3	
složení	uhličitan vápenatý	60 % hmotn.
	uhličitan hořečnatý	15 % hmotn.
	síra	3 % hmotn.

Příklad 2

Pálené vápno se sírou

receptura:	33 % hmotn. SAV-produktu typu 2	
	67 % hmotn. páleného vápna	
výrobek:	pálené vápno se sírou 5	
složení :	oxid vápenatý	65 % hmotn.
	síra	5 % hmotn.

Příklad 3

uhličitan vápenatý se sírou a sodíkem

receptura: 5 % hmotn. kuchyňské soli
28 % hmotn. SAV-produktu 3
67 % hmotn. vápencová moučka

výrobek: uhličitán vápenatý 75 se sírou 3 a so-
díkem 2

složení:	uhličitan vápenatý	75 % hmotn.
	síra	3 % hmotn.
	sodík	2 % hmotn.

Příklad 4

Uhličitan vápenatý s fosforečnanem a sírou

receptura:

	25 % hmotn.	želatinového kalu
	15 % hmotn.	SAV-produktu typu 1
	60 % hmotn.	dolomitové moučky

výrobek: uhličitán hořečnato-vápenatý 65 s fosforečnanem 3 a sírou 2

složení:	uhličitan vápenatý	40 % hmotn.
	uhličitan hořečnatý	25 % hmotn.
	fosforečnan jako	
	P_2O_5	3 % hmotn.
	síra	2 % hmotn.

Příklad 5

uhličitan hořečnatý-se sírou, granulovaný

receptura	20 % hmotn. SAV-produktu typu 2
	80 % hmotn. dolomitové moučky

pomocné prostředky:	5-15 % hmotn.	*vody
	3-9 % hmotn. *dílů	melasy příp.
	5-15 % hmotn. *dílů	35% roztoku
		chloridu
		hořečnatého

*vztažná velikost: směs SAV-produktu 2 + dolomitové moučky = 100 %

Směs, vyrobená z jednoho dílu SAV-produktu typu 2 a ze čtyř dílů dolomitové moučky se zvlhčí 5 až 15 % hmotn. vody vztaženo na celou směs z dolomitu a SAV-produktu. Tato směs se granuluje za pomoci melasy / 3 až 9 % hmotn / popřípadě roztoku chloridu hořečnatého / 5 až 15 % hmotn. / na granulačním talíři. Potom se granule suší.

výrobek: uhličitan hořečnato-vápenatý 75 se
sírou 3

složení:	uhličitan vápenatý	60 % hmotn.
	uhličitan hořečnatý	15 % hmotn.
	síra	3 % hmotn.

Příklad 6

Průzkum využití nabídnuté síry u vápenatých hnojiv vyrobených podle vynálezu ve srovnání s vápenatými hnojivy podle stavu techniky

Výzkumy se prováděly u půdy s hodnotou pH 5,4. Bylo vždy hnojeno množstvím, které odpovídalo 1,0 mg $\text{SO}_4\text{-S}/100\text{g}$ půdy. Využití hnojení sírou bylo zjišťováno perkolačními pokusy a zjištění většího odběru obsahu síry se zjišťovalo na růstu rostlin.

Pro srovnání a jako výchozí baze byly tyto půdy

hmojeny sádrrou /síran vápenatý x 2 H₂O, který obsahuje 18 % síry/. Při takovémto hnojení sádrrou odebírají rostliny z půdy 13 % síry přiváděné sádrrou do půdy. Při hnojení s dvojnásobným množstvím sádry odebírají rostliny růstem z půdy již jen 21 % síry přiváděné do půdy. Je tedy pro vymývání do hlubších vrstev půdy k dispozici již podstatně větší podíl síry.

Při hnojení této půdy nezředěným SAV-produktem typu 2 se z půdy odebírá rovněž jen 13 % přiváděné síry. To potvrzuje již dříve zveřejněný nález, na základě něhož bylo zjištěno, že " čistý " siřičitan vápenatý vede k prakticky stejným účinkům hnojení jako síran vápenatý.

Při hnojení směsi podle příkladu 1 se již zvýší množství využití nabídnuté síry na 20 %.

Při hnojení materiálem podle příkladu 2 se zvyšuje zhodnocení nabídnuté síry na 29 %.

Při hnojení granulovanou směsí podle příkladu 3 se využití množství nabídnuté síry zvyšuje na 67 %.

Tato zkoumání dokládají jednoznačně relevantnost hnojení a relevantnost životního prostředí / minimalizace účinku vymývání/, přednosti způsobu podle vynálezu.

01.08.99

-13-

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Způsob výroby vápenatých hnojiv, která jsou pevná, schopná téci a obsahují síru, ze suchých produktů ze zařízení pro odsíření kouřových plynů, obsahujících siřičitan vápenatý, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se tyto produkty směšují s minimálně 30 % hmotn. jemně rozptýlených vápenatých produktů a/nebo dolomitem, zvyšujícími hodnotu pH hnojené půdy.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se tyto produkty směšují s minimálně 50 % hmotn. jemně rozptýlených vápenatých produktů a/nebo dolomitem, zvyšujícími hodnotu pH.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se směsi granulují nebo peletizují za přídavku vody nebo vodných suspenzí.

4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že směsi obsahují méně než 8 % hmotn. létavého popílku.

5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako vodné suspenze používají odpady, obsahující vápno, z úpravny užitkové vody, pitné vody nebo procsení vody, výroby cukru, produkce acetylenu nebo výroby želatiny.

01.08.99

-14-

6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, v y-
z n a č u j í c í s e t í m , že se ke směsi
přidávají další živiny rostlin nebo odpady obsahují-
cí živiny rostlin.