



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

256057
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 B 19/00

(22) Prihlásené 14 01 85
(21) (PV 255-85)

(40) Zverejnené 13 08 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

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

(54) **Spôsob výroby jednozložkových alebo viaczložkových granulovaných hnojív**

1

2

Riešenie sa týka spôsobu výroby jednozložkových alebo viaczložkových granulovaných hnojív obsahujúcich dihydrogénfosforečnan vápenatý alebo zmes dihydrogénfosforečnanu a síranu vápenatého. Spôsob výroby spočíva v tom, že začlenenie častíc disperznej tuhej fázy do granúl prebieha v prítomnosti sulfitových výpalkov tzv. „šlempy“, odpadajúcej pri alkoholickom kvasení sulfitových výluhov zo sulfitového varenia celulózy. Sulfitové výpalky sa do granulačnej hmoty pridávajú v množstve 0,01 až 7,8 hmotnostných dielov sušiny, s výhodou v množstve 0,6 až 3,7 hmotnostných dielov sušiny, na 100 hmotnostných dielov finálneho granulovaného hnojiva. Sulfitové výpalky sa môžu do granulačnej hmoty pridávať vo forme ich vodného roztoku, alebo roztoku sulfitových výpalkov v čpavkovej vode.

Vynález sa týka spôsobu výroby jednodzložkových alebo viacdzložkových granulovaných hnojív obsahujúcich dihydrogénfosforečnan vápenatý, alebo zmes dihydrogénfosforečnanu a síranu vápenatého.

Granulovaný superfosfát sa v súčasnosti vyrába granuláciou práškoveho produktu, alebo granuláciou brečky. Vývoj granulovaných procesov produktov tohoto typu súhrnne spracoval John O. Hardesty v 11. kapitole „Granulation“ publikácie „Superphosphate: Its History, Chemistry, and Manufacture“ U. S. Department of Agriculture, Washington, D. C., December 1934.

V ČSSR sa granulovaný superfosfát (GSF) vyrába z vyzretého superfosfátu (SPF), a to u SPF-Kola po asi 20 dňoch zretia a v prípade SPF vyrobeného z afrických fosforitov tzv. SPF-Afrika po cca 10 dňoch zretia. Vyzretý superfosfát sa po dezintegrácii dopravuje pásom do granuláčnej stanice, kde sa dávkuje do bubnového granulátora. Tu sa nastrekuje rožtokom amoniaku a prípadne i vody, ktorá sa obvykle používa ako granuláčna kvapalina. Surový granulát sa vedie ďalej do rotačnej sušiarne, odkiaľ do rotačných — bubnových chladičov a z týchto ďalej na triedenie, ktoré sa obvykle uskutočňuje na vibračných sítach.

Ako produkt sa obvykle berie prepad cez sito s otvormi ϕ 5 mm a zostatok na site 1 mm. Hrubá frakcia sa drví na drvíči a spolu s prepacom z jemnejšieho sita a prípadne tiež prachový podiel z odlučovačov sa vracia do granuláčného bubna za súčasného dávkovania „čerstvého“ práškoveho SPF, pričom celý cyklus sa opakuje.

Literatúra uvádza, že v oblasti obsahu 11 až 16 % vlhkosti prebieha granulácia dobre, ak sú splnené podmienky empirického vzorca (podľa Reného Valé):

$$A + 4F = 108 - 116,$$

predovšetkým 110,5 až 112,5, kde:

A je stupeň rozkladu fosfátu vzhľadom na obsah vodorozpustnej, resp. citrátrozpustnej P_2O_5 ,

F je obsah voľnej P_2O_5 v granulovanom SPF.

V ČSSR používané granuláčné technologické postupy umožňujú efektívnu granuláciu SPF s vyšším obsahom voľnej P_2O_5 než 4 %, čo zvyšuje nároky na spotrebu čpavkovej vody.

NEWITT a PAPADOPOULOS („The Mechanism of Granule Formation“, Fert. Soc. Proc., London 55, s. 35, 1959) publikovali experimentálne výsledky štúdia vplyvu veľkosti častíc granulovaného materiálu, vplyvu povrchového napätia použitej granuláčnej kvapaliny a veľkosti pórov v granulovanom materiáli na vlastnosti získaného granulátu (GSF).

Viacere osobitnosti výroby granulovaného trojitého superfosfátu uvádzajú vo svojej publikácii KOPYLOV, V. A. — ZAVERT-

JAIEVA, T. I. — ANDREJČENKO, A. M. — BYSLAKOVA, L. P.: „Proizvodstvo dvoj-nogo superfosfatu“, Moskva, Izd. Chimija 1976, kap. VIII, s. 123—8.

Základné podmienky pre prevádzkovú výrobu GSF z SPF — Afrika (Alžír, Tunís, Maroko) bubnovou granuláciou (priemer granulátora: 1,4 m; dĺžka granulátora: 7,5 m; $n = 8$ otáčok/min; sklon: 1° a projektovaný výkon: 24 t tq/hod.) so zvláštnym zameraním na vplyv teploty (granulácia vodnou parou), výkonu — dávkovania SPF a množstva používanej granuláčnej kvapaliny (vody a čpavkovej vody) v uplynulom období vyhodnotil SCHREIBER (Zborník prednášok z konferencie „Granulace v průmyslu, Ústí n. Labem, 31. 1.—1. 2. 1973).

Maximálna účinnosť granulácie sa za uvedených podmienok dosahovala pri výkone 22,4 t tq $\cdot h^{-1}$, t. j. 3,73 t $P_2O_5 \cdot h^{-1}$. Štatisticky významnou sa ukázala závislosť tvorby podsiténeho podielu (< 1 mm) na obsahu voľnej P_2O_5 v netriedenom granuláte t. j. i vo finálnom výrobku (1—5 mm), pričom optimom pre prevádzkovú účinnosť granulácie bola pri obsahu voľnej P_2O_5 v netriedenom granuláte 1,92 hmot. %. Pri tomto stupni neutralizácie obsah podsiténeho podielu dosahoval len 70 % priemerne vykazovanej hodnoty.

Z odvodených regresných rovníc ďalej vyplynulo, že pri zvyšovaní vlhkosti surového granulátu po určitú hraničnú hodnotu stúpa účinnosť granulácie a zvyšuje sa množstvo nadsiténeho podielu na úkor podsiténej frakcie. Pri zvyšovaní stupňa amoniakalizácie je pre dosiahnutie optimálnej granulácie potrebné materiál viac skrúpať, pričom súčasne klesá účinnosť granulácie.

Uvedeným spôsobom vyrobený GSF má často nízku bodovú pevnosť (< 10 N) a pri jeho skladovaní, preprave, manipulácii a aplikácii vzniká drtením a oterom granulovaného produktu prach, ktorý znižuje kvalitu a tiež aj agrochemickú účinnosť vyrábaného hnojiva. Rovnako v dôsledku použitia granuláčnych kvapalín (voda, čpavková voda), ktoré sa vyznačujú len relatívne nízkou adhéznou účinnosťou a relatívne vysokou hodnotou povrchového napätia, je obvykle potrebné pracovať s vysokým cyklom, čím pri granulácii vznikajú značné nároky na spotrebu technologickej energie (sušiareň, triedenie, dezintegrácia).

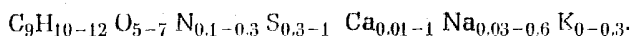
Teraz sme zistili, že granuláčny proces možno zefektívniť, pri súčasnom významnom zlepšení fyzikálno-mechanických vlastností granúl, pri využití spôsobu výroby jednodzložkových alebo viacdzložkových granulovaných hnojív obsahujúcich dihydrogénfosforečnan vápenatý, alebo zmes dihydrogénfosforečnanu a síranu vápenatého podľa vynálezu.

Tento spôsob výroby spočíva v tom, že začleňovanie častíc disperznej tuhej fázy do granúl prebieha v prítomnosti sulfitových

výpalkov tzv. „šlempy“ odpadajúcej pri alkoholickom kvasení sulfitových výluhov zo sulfitového varenia celulózy, pričom sulfitové výpalky sa do granulačnej hmoty pridávajú v množstve 0,01 až 7,8 hmotnostných dielov sušiny, s výhodou v množstve 0,6 až 3,7 hmotnostných dielov sušiny, na 100 hmotnostných dielov finálneho granulovaného hnojiva.

Pri sulfitovom varení celulózy odpadajúcej výluhy sa po príslušnej úprave podrobia kvasným a fermentačným procesom. Tieto procesy obvykle využívajú kvasinky *Torula utilis*. Kvasným procesom získaný alkohol sa oddestiluje, zvyšok po destilácii

cií alkoholu a/alebo po spracovaní na kŕmne droždie a po zahutnení na obsah cca 45–50 hmot. % sušiny nazývame zahutnené sulfitové výpalky, alebo jednoducho „šlempou“. „Šlempa“ je chemicky i koloidne chemicky odlišná od východiskových sulfitových výluhov. Sulfitové výpalky možno obvykle charakterizovať nasledovným empirickým vzorcom, získaným prepočítaním obsahu uhlíka, vodíka, kyslíka, dusíka, síry, vápnika, sodíka a draslíka, obsiahnutých v 100 g výpalkov na gramatómy, pričom takto získaný výsledok sa vzťahuje na fenypropánovú jednotku lignínu obsahujúcu v molekule 9 atómov uhlíka (C_9):



Zistilo sa tiež, že je výhodné zapracovávať sulfitové výpalky do granulačnej hmoty vo forme ich vodného roztoku, alebo vo forme ich roztoku v čpavkovej vode.

Granulované hnojivá vyrobené spôsobom podľa vynálezu sa vyznačujú vysokou bodovou pevnosťou (<25 N), majú hladký a oteruvzdorný povrch, v dôsledku čoho pri ich skladovaní, preprave a manipulácii vzniká podstatne menej prachového podielu než pri tradičnom spôsobe granulácie (vodou, resp. vodnou parou a čpavkovou vodou).

Vysoká adhézna účinnosť a povrchovo aktívne vlastnosti sulfitových výpalkov spôsobujú zvýšenie granulačnej účinnosti (zníženie recyklačného pomeru), v dôsledku čoho sa dosahujú úspory technologickej energie (sušiareň, dezintegrátor, triediče).

Prednosťou výroby granulovaných hnojív spôsobom podľa vynálezu je tiež skutočnosť, že používaná granulačná kvapalina patrí medzi druhotné suroviny domáceho pôvodu, jej použitie je výhodné z ekonomického i prevádzkového hľadiska, surovina má natívny biologicky nezávadný charakter a jej prítomnosť v hnojive zvyšuje agrochemickú a agronomickú účinnosť prípravku (komplexotvorné vlastnosti, vlastnosti ochranného koloidu, humusotvorná uhlíkatá látka).

Nasledujúce príklad dokumentujú a osvetľujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Za použitia laboratórneho modelového tanierového granulátora — „dražírovačky“ sa granuloval jednoduchý práškový superfosfát vyrobený z afrického fosforitu, ktorý obsahoval:

- 11,8 hmot. % vody,
- 17,4 hmot. % celkovej P_2O_5 ,
- 4,4 hmot. % voľnej P_2O_5 ,
- 15,85 hmot. % vodorozpustnej P_2O_5 a
- 16,7 hmot. % citrátovorozpustnej P_2O_5 .

Z uvedeného chemického zloženia superfosfátu (SPF) vyplynulo, že stupeň rozkladu — konverzia na vodorozpustnú formu P_2O_5 v použítom materiáli bol rovný 91,1 perc. a konverzia na citrátovorozpustnú formu P_2O_5 dosahovala takmer 96 %.

Potenciometrickou titráciou používaného SPF sa zistilo, že 1 hmot. % voľného P_2O_5 odpovedá spotrebe 14,1 cm³ 1 N alkálie na 100 g vzorky SPF. Keďže v záujme zachovania dobrej granulovateľnosti SPF sme zvolili pokles obsahu voľnej P_2O_5 v priebehu granulácie len cca o 2 % (absolútne), t. j. na obsah cca 2,4 hmot. % v granuláte, používali sme na neutralizáciu 1,92 hmot. dielov 25 %-nej čpavkovej vody na 100 hmot. dielov SPF. V záujme nastavenia priemerne 17 %-ného obsahu vlhkosti v surovom granuláte sa do granulátora ďalej pridávalo 4,93 hmot. dielov vody (vo forme čistej vody, alebo vo forme roztokov zahustených sulfitových výpalkov) na 100 hmot. dielov SPF.

V rámci tejto série pokusov boli pripravené 4 vzorky GSF s rôznym prídavkom sušiny sulfitových výpalkov do granulačnej hmoty (sulfitové výpalky boli do granulačnej hmoty nanášané vo forme zriedených vodných roztokov spolu s už uvedeným — vždy rovnakým množstvom čpavku).

Pri príprave jednotlivých vzoriek sa pracovalo s granulačnou kvapalinou pripravenou homogenizáciou zložiek uvedených v tomto prehľade:

Vzorka č.	Predpokladaný obsah sušiny sulfitových výpalkov (SV) (h. d. suš. SV) (100 h. d. GSF)	Zastúpenie použitej zložky v granuláčnej kvapaline (h. d. zložky/100 h. d. SPF)		
		Zahustené sulfitové výpalky (45 hmot. % suš.)	Voda	Čpavková voda (25 hmot. % NH_3)
1	0	0	4,93	1,92
2	1	1,95	3,86	1,92
3	2	3,89	2,79	1,92
4	4	7,77	0,66	1,92

Pripravené vzorky surového granulátu boli vysušené v laboratórnej sušiarňi — teplovzdušnom termostate pri teplote 75—80 stupňov Celsia tak, že obsah vlhkosti v pripravenom granuláte bol priemerne rovný 4,5 hmot. % vody. Vzorky č. 3 a 4 vykazo-

vali v priemere 2—4-násobne vyššiu hodnotu bodovej pevnosti (určovaná tlakom na granulu umiestnenú na sklonnej váhe) v porovnaní s pevnosťou granúl pripravených bez prídavku výpalkov (vz. 1).

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby jednozložkových alebo viaczožkových granulovaných hnojív obsahujúcich dihydrogénfosforečnan vápenatý, alebo zmes dihydrogénfosforečnanu a síranu vápenatého vyznačujúci sa tým, že granulácia prebieha v prítomnosti sulfitových výpalkov odpadajúcich pri alkoholickom kvasení sulfitových výluhov zo sulfitového varenia celulózy, pričom sulfitové

výpalky sa do granuláčnej hmoty pridávajú v množstve 0,01 až 7,8 hmotnostných dielov sušiny na 100 hmotnostných dielov finálneho granulovaného hnojiva.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1 vyznačený tým, že sulfitové výpalky sa do granuláčnej hmoty pridávajú vo forme vodného roztoku, alebo roztoku v čpavkovej vode.