



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

200 671

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlásené 14 02 78
(21) PV 950-78

(51) Int. Cl.³ C 05 B 11/00

(40) Zverejnené 31 01 80
(45) Vydané 01 02 83

(75)
Autor vynálezu

JUHÁŠ MILAN ing.,
TEREN JÁN ing.,
NÁDVORNÍK ROBERT ing. CSc., a
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) SPÔSOB PRÍPRAVY STABILNÉHO KVAPALNÉHO NP-HNOJIVA ORTOFOSFOREČNANOVÉHO TYPU

1

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy stabilného kvapalného NP hnojiva ortofosforečnanového typu.

Je známe, že pri neutralizácii extrakčnej kyseliny trihydrofosforečnej amoniakom dochádza k zrážaniu fosforečnanov obsiahnutých v extrakčnej kyseline fosforečnej, predovšetkým fosforečnanov Fe, Al, Mg, Ca vo forme gelovitej zrazeniny kalov, čo spôsobuje určité ťažkosti predovšetkým pri dlhodobejšom skladovaní kvapalných NP-hnojív, ako aj pri manipulácii a aplikácii.

Aby sa zabránilo sedimentácii týchto kalov, pridávajú sa k NP-roztokom rôzne stabilizujúce prísady, čo je predmetom celého radu patentov (napr. USA patenty č. 3,179,496, č. 3,160,495). V prevažnej miere sa v týchto výrobných postupoch využívajú látky s tzv. napučiavacími vlastnosťami, ktoré okrem toho, že podstatne znížia sedimentačnú rýchlosť jednotlivých častíc vyzrážaných kalov, spôsobujú značné zvýšenie viskozity získaných produktov.

Nevýhodou týchto spôsobov prípravy stabilných NP-hnojív je, že se v podstate z finálneho roztokového hnojiva získava NP-suspenzné hnojivo, ktoré proti roztokovému hnojivu kladie ešte vyššie nároky na jeho skladovanie, transport a aplikáciu. Stabilizácia pomocou anorganických zlúčenín, obsahujúcich fosfor v kondenzovanej forme ako sú P_2O_5 , kondenzované fosforečné kyseliny a ich amónne, prípadne alkalické kovy obsahujúce soli je predmetom US pat. č. 3,057,711.

Ďalší spôsob stabilizácie sa uvádza v US pat. č. 3,861,897, podľa ktorého sa k výrobnému kvapalnému NP-hnojivu na báze polyfosforečnanov amónnych pridávajú zlúčeniny obsahujúce fluór, ako sú F^- a SiF_6^{2-} .

Teraz sa zistilo, že stabilné kvapalné NP-hnojivo ortofosforečnanového typu možno s výhodou pripraviť neutralizáciou kyseliny trihydrofosforečnej plynným alebo kvapalným amoniakom alebo čpavkovou vodou, ak sa k trihydrofosforečnej kyseline pred alebo v priebehu neutralizačnej reakcie ďalej pridá vodný roztok kyseliny fluorokremičitej v množstve 0,5 - 30 hmotových dielov 100 %-nej H_2SiF_6 na 100 hmotových dielov H_3PO_4 . Získa sa veľmi stabilné kvapalné NP-hnojivo, ktoré si zachováva všetky vlastnosti roztokov a obsahuje tuhý podiel koloidne rozptýlený, nepodliehajúci počas skladovania starnutiu t.j. narastaniu kryštálov. Ani po sedmi dňovom skladovaní nedochádza k vzniku čírek vrstvy roztoku, t.j. k sedimentácii koloidne rozptýleného kalu. Takto získané NP-hnojivo ortofosforečnanového typu je možno bez komplikácií skladovať, transportovať i aplikovať podobne ako číre roztokové hnojivá.

Použitie H_2SiF_6 je zvlášť výhodné v prípade kontinuálnych postupov výroby kvapalných NP-hnojív, pretože teplota reakčného prostredia pri týchto postupoch je zvyčajne podstatne nižšia ako pri diskontinuálnych procesoch, takže nedochádza k rozkladu kyseliny fluorokremičitej a úniku fluorovodíka z reakčného prostredia. V zmysle vynálezu sa pri kontinuálnom spôsobe výroby stabilného kvapalného NP-hnojiva ortofosforečnanového typu do reakčného priestoru privádza v potrebných množstvách osobitne H_3PO_4 a H_2SiF_6 , ktoré sa súčasne neutralizujú plynným alebo kvapalným amoniakom alebo čpavkovou vodou alebo sa do reakčného priestoru kontinuálne privádza tzv. zmesná kyselina obsahujúca H_3PO_4 a H_2SiF_6 v potrebných hmotových pomeroch (0,5 - 30 % H_2SiF_6 100 %-nej vzťahovanej na 100 %-nú H_3PO_4). Týmto spôsobom sa získa stabilné kvapalné NP-hnojivo o požadovanom obsahu živín, o pH pohybujúcom sa v neutrálnej oblasti 6,0 - 7 a o nízkej hodnote dynamickej viskozity.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Zmesná kyselina sa pripravila zmiešaním 414 g H_2O , 1380 g extrakčnej kyseliny fosforečnej proveniencie "Fosforico - ŠPANIELSKO" obsahujúcej 52,85 % P_2O_5 a 4,942 g 20,88 %-nej kyseliny fluorokremičitej, čo predstavuje 17,1 hmotových % H_2SiF_6 100 %-nej z množstva 100 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej. Kyselina trihydrogénfosforečná uvedenej proveniencie obsahuje podľa firemného atestu maximálne 0,45 % Fe_2O_3 , maximálne 0,45 % Al_2O_3 , maximálne 1,20 % F a maximálne 3,5 % síranov. Zmesná kyselina sa počas 110 minút dávkuje do kontinuálne pracujúceho reakčného systému v množstve $77,0 \text{ g min}^{-1}$. Súčasne bola v množstve $46,0 \text{ g min}^{-1}$ dávkovaná čpavková voda s obsahom 28,44 % NH_3 . Po 25 minútach kontinuálnej prípravy sa získalo 3 030 g kvapalného ortofosforečnanového NP-hnojiva vyznačujúceho sa vysokou stabilitou, takže v priebehu 14 dní skladovania nedošlo k žiadnej sedimentácii koloidne rozptýleného kalu. Získaný produkt bol špecifikovaný nasledovne:

- celkový obsah N : 8,50 %
- celkový obsah P_2O_5 : 22,93 %

- obsah vodorozp. P_2O_5 : 22,70 %
- hodnota pH roztoku : 6,5
- merná hmotnosť pri 20° C : 1284 kg m⁻³
- dynamická viskozita : 14,77 mPa.s /cP/

Príklad 2

K príprave zmesnej kyseliny sa použilo 11 558 g extrakčnej kyseliny fosforečnej od holandskej firmy Windmill o koncentrácii 52,08 % P_2O_5 a 4 942 g 20,88 %-nej kyseliny fluorokremičitej, čo predstavuje 17,1 hmotových % H_2SiF_6 100 %-nej z množstva 100 %-nej kyseliny trihydrogénfosforečnej. Počas 110 minút sa kontinuálne dávkovalo do reakčného prostredia zmesná kyselina rýchlosťou 145,64 g min⁻¹ a súčasne čpavková voda obsahujúca 28,44 % NH_3 rýchlosťou 74,1 g min⁻¹, pričom teplota reakčnej zmesi sa udržiavala pri teplote 55° C. Celkom sa zadávkovalo 16 020 g zmesnej kyseliny a 8 151 g čpavkovej vody. Vznikajúci produkt sa kontinuálne odoberal a získalo sa v celku 23 980 g stabilného kvapalného NP-hnojiva, čo predstavovalo 99,2 %-ný výťažok.

Získaný produkt mal nasledovnú špecifikáciu:

- celkový obsah N : 7,89 %
- celkový obsah P_2O_5 : 24,08 %
- obsah vodorozp. P_2O_5 : 23,30 %
- hodnota pH roztoku : 6,1
- merná hmotnosť pri 20° C : 1 318 kg m⁻³
- dynamická viskozita : 15,34 mPa.s /cP/

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy stabilného kvapalného NP-hnojiva ortofosforečnanového typu neutralizáciou trihydrogénfosforečnej kyseliny plynným alebo kvapalným amoniakom alebo čpavkovou vodou vyznačujúci sa tým, že k trihydrogénfosforečnej kyseline sa pred alebo keďkoľvek v priebehu neutralizačnej reakcie ďalej pridá vodný roztok kyseliny fluorokremičitej v množstve 0,5 - 30 hmotových dielov 100 %-nej H_2SiF_6 na 100 hmotových dielov 100 %-nej H_3PO_4 .