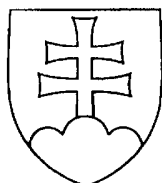


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD  
PRIEMYSELNÉHO  
VLASTNÍCTVA  
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ  
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **13. 5. 2004**  
(31) Číslo prioritnej prihlášky:  
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:  
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:  
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 12. 2005**  
Vestník ÚPV SR č.: **12/2005**  
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:  
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:  
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(11), (21) Číslo dokumentu:

**213-2004**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:

**C05C 1/00**

(71) Prihlasovateľ: **DUSLO, a. s., Šaľa, SK;**

(72) Pôvodca: **Bugárová Zuzana, Ing., Trstice, SK;**  
**Polák Anton, Ing., Dolná Streda, SK;**  
**Batyka Dezider, Ing., Trnovec nad/Váhom, SK;**  
**Papp Jozef, Ing., CSc., Šaľa, SK;**

(54) Názov: **Spôsob prípravy granulovaného dusičnано-síranového hnojiva**

(57) Anotácia:  
Amónne dusičnано-síranové hnojivo sa pripravuje tak, že sa pripraví roztoková brečka dusičnано-síranu amónneho rozdeleným dávkovaním síranu amónneho pre brečku s mólovým pomerom dusičnanu amónneho : síranu amónneho 1,8 až 2,2 a k tejto brečke sa v granulátore pri nižšej teplote pridáva zostatok síranu amónneho v množstve, aby mólový pomer bol nižší ako 2 : 1, ktoré zaručuje úplné prereagovanie dusičnanu amónneho na podvojnú soľ. K dusičnано-síranovému roztoku možno pridať soli stopových prvkov a plnivá na zlepšenie fyzikálno-mechanických vlastností a nutričnej hodnoty granulátu.

SK 213-2004 A3

## Spôsob prípravy granulovaného dusičnana – síranového hnojiva.

### Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy granulovaného dusičnana – síranového hnojiva na báze síranu amónneho a dusičnanu amónneho.

### Doterajší stav techniky

Dusičnana – síranové amónne soli sú známe ako podvojných soli s dvoma molekulami dusičnanu amónneho a jednou molekulou síranu amónneho (ďalej  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 2DA.SA) a s tromi molekulami dusičnanu amónneho a jednou molekulou síranu amónneho (ďalej  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3DA.SA). Ich fyzikálne a fyzikálno – mechanické vlastnosti sa odlišujú od vlastností dusičnanu amónneho a od vlastností síranu amónneho. Rozdiel spočíva hlavne v tom, že podvojných soli 2DA.SA a 3DA.SA nevykazujú charakteristické fázové zmeny dusičnanu amónneho, hlavne fázovú premenu modifikácie dusičnanu amónneho fáze III na fázu IV a obrátene. Podvojných soli majú nižšiu rozpustnosť ako dusičnan amónny a inkongruentne sa rozpúšťajú, majú vyššiu hodnotu hygroskopického bodu, tým sú tieto podvojných soli stabilnejšie voči navlhávaniu než dusičnan amónny. (L.Jager, P.Hegner: Kvalita tuhých priemyslových hnojív; SNTL Praha; 1987). Z hľadiska aplikácie hnojiva a priaznivejších živinárskych účinkov má granulovaná forma hnojiva vytvorená z podvojných soli výhodnejšie využitie.

Z fyzikálno – chemického hľadiska postupy prípravy dusičnana – síranového hnojiva možno systematicky rozdeliť podľa fyzikálnej podstaty brečky na postupy založené na roztokovom princípe prípravy brečky a na postupy založené na princípe taveninového. Pri roztokovom princípe prípravy brečky sa pracuje s brečkou obvykle o teplote medzi 60 až 120 °C a obsahu vody v brečke vyššej ako 6 % váhových. Pri taveninovom princípe sa obvykle pracuje pri teplotách 120 až 210 °C a obsahom vody v brečke nižšom ako 6 % váhových. Rozdiely v postupoch vyjadrujú formu ako sa kontinuálna fáza tvorí. V prípade roztokovej tvorby brečky, kontinuálnu fázu tvorí nasýtený roztok oboch solí v ktorej sú rozptýlené kryštály podvojných solí 2DA.SA; 3DA.SA a kryštály surovín. V prípade taveninového systému kontinuálnu fázu tvorí tavenina oboch solí surovín v ktorej sú rozptýlené podvojných soli a soli surovín. Roztokový systém dáva lepšie podmienky pre vznik a rast kryštálov podvojných solí. Pri tvarovaní granulátu z taveninovej brečky a následne pri sušení granulátu z taveniny kryštalizujú podvojných soli a v granuláte zostávajú nezreagované podiely surovín. Vysoká teplota pri tvarovaní a rýchle chladenie spôsobuje, že suroviny neprereagujú a v produkte ostáva časť nezreagovaných surovín, ktoré po čase pri skladovaní za prítomnosti vlhkosti podliehajú rekryštalizačným procesom a môže to viesť k mäknutiu granúl alebo k úplnému rozpadu granulátu na prach v miere podľa množstva termodynamicky nestabilných solí v sústave zlúčenín v granuláciách. Problém, ktorý vzniká pri oboch princípoch, je v obsahu voľného dusičnanu amónneho. V taveninovom systéme sa dusičnan amónny nachádza v zatuhnutej

tavenine a v roztokovom systéme inkongruentne sa rozpúšťajú podvojnú soli a kryštalizácia dusičnanu amónneho prebieha z presýteného roztoku pri odparovaní vody z roztoku.

Prípravou granulovaných dusičnato – síranových hnojív sa zaoberá viacero patentových spisov. Systémovo tieto postupy možno rozdeliť do troch skupín.

Do prvej skupiny možno zahrnúť patentované postupy založené na princípe prípravy kyslej násady tvorenej zo zmesi kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej; kyslej násady tvorenej zo zmesi síranu amónneho, kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej; kyslej násady roztoku tvoreného zo síranu amónneho, hydrogénsíranu amónneho a dusičnanu amónneho. Po príprave kyslej násady sa táto kyslá zmes amoniakalizuje plynným amoniakom alebo amoniakovou vodou. Po amoniakalizácii kyslej násady sa vytvorí brečka, ktorá sa môže upravovať prídavkom plniva napr. mletého vápenca, dolomitu, magnezitu, anhydridu alebo polhydrátu síranu vápenatého a pod., brečka sa ďalej prevedie do tuhého stavu t.j. upravuje sa granuláciou, lisovaním alebo drtením vytuhnutých blokov. Týmito postupmi sa zaoberajú patenty BP 798 690 r.1958; BP 1 049 782 z r.1963; SU Avtorskoe Svidetel'stvo 1 511 251 r. 1989 a firemné publikácie Victor Proces z r. 1968 (Gewerkschaft Victor – Chemische Werke); Uhde – Hebernia Proces z r. 1968 (Krupp – Uhde) a Tennessee Valley Authority (Fertilizer Manual, Kluwer Academic Publishers p.249, 1998). Postupy prípravy dusičnato – síranového hnojiva zhrnutých v tejto skupine sa vyznačujú výhodou relatívne nízkych teplôt vstupujúcich reaktantov, nízkou energetickou náročnosťou, pretože vhodne a účelne využívajú uvoľnené teplo pri amoniakalizácii brečky na zahustenie brečky. Vhodne upravené aparáty na amoniakalizáciu sú zo špeciálnych konštrukčných materiálov.

Do druhej skupiny možno zaradiť postupy prípravy dusičnato – síranového hnojiva, ktoré sú založené na spracovaní taveniny tvorenej roztavením zmesi solí síranu amónneho a dusičnanu amónneho. Proces sa vedie tak, že do taveniny dusičnanu amónneho sa pridáva kryštalický síran amónny a ďalšie prídavky upravujúce obsah živín a kvalitu finálneho produktu. Nevýhodou tejto technológie je, že sa pracuje pri relatívne vysokých teplotách (175 až 210°C) aby sa roztopil síran amónny. Pri týchto teplotách dochádza prakticky k úplnému roztopeniu oboch komponentov tvoriacich podvojnú soľ. Nevýhoda je, že pri prevádzkovej teplote dochádza tiež k rozkladu reakčných komponentov a niektorých aditív. Rozkladné reakcie aditív na báze uhličitanov spôsobujú uvoľnenie oxidu uhličitého a tým spôsobujú pórovitosť a mäkkosť granulátu. V ďalšom pri týchto vysokých teplotách sa značne zvyšuje rozklad dusičnanov za tvorby oxidov dusíka. Spôsobuje to stratu na dusíku v hotovom produkte. Taveninový spôsob prípravy dusičnato - síranového hnojiva prednostne využíva prilovací spôsob granulácie a vytuhovanie kvapiek pri prilovaní je citlivé na vzájomný pomer reaktantov. Technológia prípravy dusičnato – síranového hnojiva je popísaná napr. v BP 1 005 166 z r. 1965 (BASF); USP 6 689 181 z r. 2004; US APL.2002/0095966 A1.

Do tretej skupiny prípravy granulovaného dusičnato – síranového hnojiva sú zaradené postupy založené na príprave presýteného roztoku zmesi dusičnanu a síranu amónneho a jeho následnou granuláciou na suchý – odvodnený recyklovaný materiál. Pri výrobe produktu sa prímеси na úpravu finálnej kvality granulátu pridávajú pri granulácii alebo pred lisovaním. V oboch prípadoch kontinuálnu fázu pri tvarovaní a vytuhovaní tvorí nasýtený vodný roztok inkongruentne

sa rozpúšťajúcich podvojných solí 2DA.SA a 3DA.SA. Granulácia v tejto skupine prípravy dusičnato – síranového hnojiva sa obvykle uskutočňuje v bubnovom, tanierovom alebo šnekovom granulátore. Technologickým postupom v tejto skupine sa zaoberajú patenty US P 3 635 691 z r. 1972; BP 1 259 778 z r. 1972 (Fisons Ltd.); BP 1 119 702 z r. 1965; SU Avtorskoe Sviditelstvo 151 12515 z r. 1989; PI P 85766 z r. 1976; publ. Z r. 1968 Victor Proces; publ. Omnia Proces.

### **Podstata vynálezu:**

Podstata spôsobu prípravy dusičnato – síranového hnojiva spočíva podľa vynálezu v tom, že sa pripraví roztoková brečka s obsahom vody v brečke 6 až 12 % váhových o teplote 60 až 120°C zo zahusteného dusičnanu amónneho o koncentrácii 83 až 98 % váhových a prvej časti síranu amónneho tak, aby v brečke bol molárny pomer dusičnan amónny : síran amónny je 1,8 až 2,2 : 1 potrebný na tvorbu podvojných solí spolu s prísadami na zlepšenie finálnych vlastností produktu. K roztokovej brečke sa v granulátore (granulačná teplota je cca 75°C (72 až 78 °C)) pridáva druhá časť síranu amónneho a granulačný recykel. Vlhký granulát sa následne suší v sušiarňach, kde proces tvorby podvojných solí dobieha až do spotrebovania nezreagovaného dusičnanu amónneho pri trvalom nadbytku síranu amónneho. Delené dávkovanie síranu amónneho zabezpečuje v procese prípravy dusičnato – síranového hnojiva stály nadbytok voľného síranu amónneho a úplné prereagovanie dusičnanu amónneho za tvorby podvojných solí. Rýchlosť rozpúšťania kryštalického síranu amónneho a teda i rýchlosť tvorby podvojných solí v reakčnej brečke sa zvyšuje zväčšením kryštalického povrchu použitého kryštalického síranu amónneho (napr. mletím hrubozrných podielov kryštálov síranu amónneho). Kontinuitná fáza vo vlhkom granuláte je tvorená prakticky nasýteným roztokom síranu amónneho a ostatných zložiek, z ktorých kryštalizujú podvojných soli kryštalohydráty. Na stmelenie vzniknutého granulátu a na viazanie vody sa používa síran železnatý a/alebo roztok zmesi dusičnanu vápenatého a dusičnanu horečnatého; a/alebo zmes síranu vápenato – amónneho a síranu horečnatého – amónneho; a/alebo zmes síranu vápenatého a síranu horečnatého. Ako prísady - plnivá možno tiež použiť uhličitan, hydroxidy a hydratované oxidy, fosforečnany horečnaté a vápenaté; možno tiež použiť hydroxidy železa, ferrihydráty, jarozity, ako i zlúčeniny stopových prvkov Mn, Zn, Cu, Mo a pod. Podľa vynálezu pomer živín dusíka a síry v produkte možno upravovať pridávaním dolomitu, anhydritu alebo hemihydrátu síranu vápenatého alebo i inej inertnej látky spolu s pridávaním síranu amónneho a recyklu do granulátora.

### Príklady ukutočnenia vynálezu

#### Príklad 1

Do reaktora sa kontinuálne dávkuje 13,6 t/hod. amoniakalizovanej taveniny dusičnanu amónneho o koncentrácii 93 % váh. s teplotou 145 °C a 13,65 t/hod. kryštalického síranu amónneho s obsahom vody 0,5 – 1,5 % váh. so strednou veľkosťou častíc cca  $d_{50}$  0,20 mm. Za pridávania 1-2 t/hod. priamej pary 0,6 MPa a za stáleho miešania pri teplote 98 - 105 °C sa pripraví brečka s kryštalizačnými zárodkami podvojnjej soli 2DA.SA. Táto brečka s obsahom vody 7,5 - 9,5 % váh. sa v granulátore mieša s ďalším podielom 7,35 t/hod. kryštalického síranu amónneho a spätným recyklom pri teplote 75 °C. Recyklačný podiel daný váhovým pomerom recyklu a brečky činí cca 3,5 : 1. V granulátore prebieha ďalej kryštalizácia podvojnjej soli za tvorby vlhkého granulátu. Vlhký granulát sa suší predohriatým vzduchom o teplote 150°C tak, aby teplota výstupného suchého granulátu nepresiahla 80 °C. Vysušený granulát s obsahom vody 0,4 - 0,6 % váh. sa triedi, pričom podsitný podiel sa spája s drťou nadsitného podielu a spolu sa vracia do procesu granulácie ako recykel. Vytriedená produkčná frakcia v množstve 34,6 t/hod. sa chladí na 25 °C, povrchovo sa upravuje protispekavým a protiprašným činidlom povrchovej úpravy a následne sa produkt expeduje. Hotový produkt obsahuje 26 % váh. celkového dusíka a 14,2 % váh. síry vo forme síranov. Statická bodová pevnosť granuliek je 25-40 N na granulku o priemere 4 až 5 mm.

#### Príklad 2

V reaktore sa pripraví brečka z dusičnanu amónneho a síranu amónneho ako v príklade 1. K brečke sa pridá 2275 kg/hod. vodného ekvimolárneho roztoku dusičnanov horečnatého a vápenatého s obsahom 50 % váh. vody, pripravenej rozkladom dolomitu s kyselinou dusičnou. Získa sa 35,7 t/hod. produktu s obsahom 25,7 % váh dusíka; 14,6 % váh. síry vo forme síranov a 0,4 % váh. MgO. Bodová pevnosť granuliek je min 50 N na granulky o priemere 4 až 5 mm.

#### Príklad 3

V reaktore sa pripraví brečka ako v príkladoch 1 a 2. K brečke sa ďalej pridá 70 kg/hod. heptahydrátu síranu železnatého. Postupom ako v príklade 1 sa pripraví 35,7 t/hod. produktu s obsahom 25,7 % váh dusíka a 14,6 % váh. síry vo forme síranov, 0,4 % MgO a cca 400 ppm Fe. Bodová pevnosť granuliek je min 50 N na granulku o priemere 4 až 5 mm

#### Príklad 4

V reaktore sa pripraví brečka ako v príkladoch 1, 3 a 4, ku ktorej sa pridá heptahydrát síranu zinočnatého v množstve 17,47 kg/hod., tetrahydrát molybdénanu amónneho v množstve 2,3 kg/hod. a kyselinu boritú v množstve 20,4 kg/hod. Získa sa 35,7 t/hod. produktu s obsahom 25,7 % váh. dusíka, 14,6 % váh. síry vo forme síranov, 0,4 % váh. MgO, cca 400 ppm Fe, 0,08 % váh. Zn, 0,005 % váh. Mo a 0,1 % váh. B.

### **Priemysel'ná využiteľnosť**

Podľa vynálezu sa pripraví dusíkato - sírové kombinované hnojivo spôsobom deleného dávkovania surovín a získa sa hnojivo, ktorým sa aplikujú obe živiny, dusík i síra, jednorázove a nie je potrebné pri aplikácii mechanicky miešať granulovaný liadok a kryštalický síran amónny.

Amónne dusičnato - síranové hnojivo pripravené podľa vynálezu sú použiteľné napríklad pre kapustovité plodiny, repku olejnú, slnečnicu, obilniny a pod., kde prítomnosť síry v hnojive zvyšuje obsah oleja a bielkovín v semenách, zlepšuje zdravotný stav plodiny a pri všetkých plodinách, kde bolo aplikované hnojivo sa zvyšuje využiteľnosť živín z pôdneho substrátu plodinami. Objemové krmoviny pripravené z rastlín s použitím hnojiva pripraveného podľa vynálezu majú vyšší obsah bielkovín a cukrov; zabezpečujú zdravú tvorbu rohoviny a dávajú vyššiu pevnosť srsti (vlny).

### Patentové nároky

1. Spôsob prípravy amónneho dusičnana – síranového hnojiva v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že roztoková brečka dusičnana – síranu amónneho s obsahom vody 6 až 15 % váhových sa pripraví tak, že prvá časť síranu amónneho sa kontinuálne dávkuje na reakčný roztok, tak aby v brečke bol molárny pomer dusičnan amónny : síran amónny 1,8 až 2,2 pri teplote 60 až 120 °C, s výhodou 95 až 105 °C, pričom dusičnan amónny sa z 70 až 90 % rel premení na podvojnú soľ 2DA.SA a táto brečka je v nasledujúcom stupni dávkovaná na recykel, do ktorého sa pridá druhá časť síranu amónneho tak, aby vznikol vlhký granulát s molárnym pomerom dusičnanu amónneho : síranu amónneho menším ako 2 a po vytvorení vlhkého granulátu sa tento suší pri teplote granulátu 50 až 125 °C, s výhodou 70 až 80 °C, kedy za stáleho poklesu obsahu vody prereaguje zostatkové množstvo voľného dusičnanu amónneho a vytvorí sa suchý granulát, ktorý sa triedi, podsitný a nadsitný podiel po rozdrtení sa vracia ako racykel a získa sa produkčná frakcia amónneho dusičnana - síranového hnojiva s obsahom 22 až 29 % váhových dusíka a s obsahom 5 až 15 % váhových síry vo forme síranov.

2. Spôsob prípravy amónneho dusičnana – síranového hnojiva podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do roztokovej brečky sa pridáva neutrálny roztok pripravený rozkladom dolomitu koncentrovanou kyselinou dusičnou v množstve 3 až 7 % váhových na zlepšenie fyzikálno – mechanických vlastností hnojiva.

3. Spôsob prípravy podľa nároku bodu 1 a 2 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa k brečke pridá 0,1 až 0,3 % váhové haptahydrátu síranu železnateho.

4. Spôsob prípravy amónneho dusičnana – síranového hnojiva podľa nároku 1, 2 a 3 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že časť síranu amónneho až do molárneho pomeru dusičnanu amónneho : síranu amónneho max 2 : 1 je nahradená mletým dolomitom a/alebo mletým magnezitom a/alebo mletým umrteným anhydridom síranu vápenateho s frakciou pod 0,125 mm, ktorý sa pridáva do brečky alebo do granulátora.

5. Spôsob prípravy amónneho dusičnana – síranového hnojiva podľa nároku 1 v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že do brečky alebo taveniny sa pridávajú stopové prvky vo forme dusičnanov alebo síranov a/alebo oxidov a/alebo hydroxidov a/alebo fosforečnanov, pričom prídavok týchto komponentov možno kombinovať s prídavkom mletého dolomitu a/alebo mletého anhydridu síranu vápenateho.