



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 727

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 05 B 11/00

(21) PV 606-88.A
(22) Prihlášené 01 02 88

(40) Zverejnené 13 06 90
(45) Vydané 25 11 91

(75) Autor vynálezu

TEREN JÁN ing.CSc.,
GABČO MILAN ing.CSc.,
HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA
HEGNER PAVEL ing.CSc., ÚSTÍ NAD LABEM,
VÁŽNY EMIL dipl.tech.,
ŠTEC BORIS ing.,
NIKU SÍNA ing.,
BAČÍK ZDENKO ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby granulovaných viaczložkových
hnojív

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby granulovaných viaczložkových hnojív založený na chemickej reakcii zložiek, ktoré sú zdrojom rastlinných živín, za simultánne prebiehajúcej tvorby granúl. Ako zdroj prevážnej časti fosforečnej zložky sa použije produkt reakcie mletého fosforitu a extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny pripravený v prítomnosti síranového aniónu, v ktorom podiel oxidu fosforečného z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je v rozmedzí 0,6 : 1 až 2,3 : 1, pričom množstvo vody vnášané do reakčnej zmesi všetkými reakčnými zložkami odpovedá 5,5 až 34,5 hmotnostným percentám z celkového množstva reakčnej zmesi a celkový obsah do rozkladnej reakcie vnášaných síranových aniónov reprezentuje 0,3 až 9,8 hmotnostných percent z celkového množstva reakčnej zmesi. Ako zdroj dusíkatej zložky sa použije amoniakát dusičnanu amónneho a/alebo amoniaku a/alebo síran amónny. Zdrojom draselnej zložky je chlorid alebo síran draselný. Do technologického procesu sa ďalej dávkuje kyselina sírová a/alebo kyselina fosforečná a to minimálne v množstve zodpovedajúcom neutralizácii voľného amoniaku vnášaného do systému.

Vynález sa týka spôsobu výroby granulovaných viaczložkových hnojív založeného na chemickej reakcii zložiek za simultánne prebiehajúcej tvorby granúl.

Priemyselné hnojivá predstavujú dôležitý intenzifikačný faktor rastlinnej výroby a v pomere k ostatným faktorom ovplyvňujú na 30 % výsledky rastlinnej produkcie. Vysoká intenzita hnojenia je spojená s nevyhnutnosťou efektívneho vynakladania prostriedkov v tejto oblasti, preto predovšetkým z ekonomických dôvodov nedôjde v najbližšej budúcnosti k podstatnejšiemu zvyšovaniu dávok priemyselných hnojív. Z hľadiska devízovej náročnosti sú pre našu ekonomiku značnou záťažou fosforečné hnojivá, v prípade ktorých je potrebné počítať s krytím celého množstva fosfátov - fosforitov, kyseliny fosforečnej, medziproduktov, alebo hotových produktov dovozom a to prevažne z nesocialistických krajín. Preto po pri hodnotení agro-biologických vlastností jednotlivých druhov fosforečných surovín a fosforečných hnojív je potrebné stále viac posudzovať tiež ich devízovú náročnosť.

Rozdielna devízová náročnosť jednotlivých fosforečných surovín bola jedným z dôvodov, prečo sa aj v ČSSR uvažuje s výrobou mikromletých fosforitov v objeme 60 kt $P_2O_5 \cdot r^{-1}$ v cieľovom roku.

Naliehavosť používania priemyselných hnojív s vyšším podielom fosforu v pozvoľne účinnej forme, ktorej zdrojom môžu byť mleté fosfority, vyplýva tiež zo skutočnosti, že pri aplikácii rozpustných fosforečných hnojív do pôdy sa v dôsledku zrážacích a adsorbčných procesov (SAMPLE, E. C. - SOPER, R. J. - RACZ, G. J.: "Reaction of Phosphate Fertilizers in Soils.", Chapter 11 in "The Role of Phosphorus in Agriculture" Madison, WI 53 711, USA 1980; MICHALÍK, I.: "Príjem a metabolismus fosforu v rastlinách." Poľnohospodárstvo 2/85, séria A, VEDA-vydavateľstvo SAV, Bratislava 1985) v prvom roku v závislosti od pedologickej charakteristiky pôdy, druhu pestovanej plodiny, hydro-klimatických podmienok, druhu a množstva ostatných biogénnych prvkov v pôde, v závislosti od spôsobu a kvality obrobenej pôdy a množstva organického podielu v pôde rastlinami využíva v priemere len 10 - 40 % (ENGELSTAD, O. P. - TERMAN, G. L.: "Agronomic Effectiveness of Phosphate Fertilizers.", Chapter 11 in "The Role of Phosphorus in Agriculture, Madison, WI 53 711, USA 1980; Anonym: "Handbook on Phosphate Fertilisation." SMA Ltd. 28 rue Marbeuf, 75 008 Paris).

Hlavnou nevýhodou použitia mletých fosforitov je neurčitost' ich agronomickej účinnosti predovšetkým v prvom roku po ich aplikácii a tiež ich problematická manipulácia a aplikácia jemne mletého práškovitého materiálu.

Podľa údajov uvádzaných v práci "Fertilizer Manual" (Development and Transfer of Technology, Series No. 13, UNIDO, New York 1980) je v záujme zabezpečenia dobrej agronomickej účinnosti mletých fosforitov pri ich priamom použití potrebné zabezpečiť ich jemné zomletie a to tak, aby 90 hmot. % častíc mletého fosforitu bolo menších ako 0,147 mm, alebo s výhodou vyššej agronomickej účinnosti aby aspoň 80 hmot. % častíc bolo menších než 0,043 mm. Do ČSSR sa v obmedzenom množstve dováža mikromletý fosforit dodávaný pod komerčným označením Hyperphosphat. Jedná sa o tuniský fosforit Gafsa zomletý na jemnosť zodpovedajúcu 90 hmot. % prepadu cez sito 0,063 mm.

PECINA vo svojej kandidátskej práci (VŠZ, 1966) uvádza, že s fosforitom "Tunis", zomletým na jemnosť pod 0,06 mm možno už v prvom roku pôsobenia dosiahnuť až 90 % účinnosti fosforečnej zložky obsiahnutej v superfosfáte, pričom ako uvádza PECINA v ďalších rokoch môže byť účinnosť fosforečnej zložky z fosforitu dokonca aj vyššia.

Granuláciou mletých fosforitov sa vyriešili problémy súvisiace s manipuláciou jemného a v dôsledku toho i značne prašného materiálu, avšak takto upravený produkt sa vyznačoval menšou agronomicou účinnosťou, pretože granuláciou sa významne zredukoval styčný povrch častíc mletého fosforitu s pôdnym roztokom.

Ďalšou nevýhodou je obtiažna granulácia mletých fosforitov, ktorá nie je prakticky možná bez použitia vhodných pojív.

Podľa M. P. Thiringa (referát prednesený v VI. kongrese AGRICHEM "Chémia v poľnohospodárstve", Bratislava - jún 1984) je výhodné granuláciu mletých fosforitov realizovať v zariadení pozostávajúcom z dvoch za sebou pracujúcich častí - predbežného granulátora a tzv. zaobalovacieho granulátora. Výhodou je, že podľa autora možno takto pripraviť granulule i bez použitia pojidiel, len s použitím vody a vodnej pary. Nevýhodou je, že technologický proces je potrebné uskutočňovať dvojstupňovo, za použitia špeciálnych zariadení.

Ďalšou známou možnosťou širšieho uplatnenia mletých fosforitov v poľnohospodárskej praxi je ich zapravenie do granulovaných NP a NPK hnojív procesom tzv. taveninovej granulácie. Hnojivá tohoto typu pripravované modifikovaným procesom tzv. taveninovej granulácie za použitia tzv. krížového reaktora zabudovaného do krátkeho granulačného bubna väčšieho priemeru, sú tiež predmetom AO č. 254 028 (PV 8771 - 85) a AO č. 254 029 (PV 8772 - 85). Tieto produkty svojím charakterom a chemickým zložením eliminujú zníženie agronomickej účinnosti fosforečnej zložky z mletých fosforitov z titulu zníženia styčného povrchu častíc s pôdnym roztokom.

Obťažnosť granulácie fosforitov dokumentuje tiež skutočnosť, že ani poprední svetoví dodávatelia technológií tzv. tlakovej granulácie - kompaktácie (BARLOY, M: "Granulation d'Engrais pro Compactage - Procédé ABC", Séminaire sur les tendances et évolution de industries des engrains, Istanbul, Turquie 1985), ktorá sa v súčasnosti využíva hlavne v súvislosti s granuláciou ťažko granulovateľných materiálov, neuvádzajú v dostupných materiáloch formulácie priemyselných hnojív s významnejším zastúpením jemne mletých fosforitov.

Obťažnosť a obmedzené možnosti granulácie jemne mletých fosforitov potvrdzujú aj výsledky vlastnej experimentálnej práce, pričom sa zistilo, že tlaková granulácia jemne mletých fosforitov je možná až po ich homogenizácii s niektorými ďalšími materiálmi.

Pri výrobe granulovaných viaczložkových hnojív tzv. integrovanou technológiou sa používa proces, pri ktorom sa neutralizačná reakcia voľného amoniaku z amoniakátu dusičnanu amónneho s kyselinou sírovou kombinuje s tvorbou granúl, pričom popri už uvedených kvapalných surovinách sa do procesu dávkuje tiež chlorid draselný, vratný podiel produktu a ako zdroj fosforečnej zložky tiež práškový superfosfát - podľa typu vyrábaného granulovaného hnojiva jednoduchý, obohatený, alebo trojitý superfosfát.

Z uvedeného vyplýva, že produkt - granulované hnojivo je tvorené prevažne z fyziologicky kyslo reagujúcich zložiek, čo znižuje jeho agronomickú hodnotu (PIERRE, W. H.: "Determination of Equivalent Acidity and Basicity of Fertilizers", Industrial and Engineering Chemistry - Analytical Edition, Vol. 5, p. 229 - 234 /1933/). Pokiaľ ide o efektívnosť používanej fosforečnej zložky má táto nevýhoda súvisiace s vysokým obsahom vodorozpustnej formy fosforu, o ktorých už bolo skôr diskutované.

Teraz sa zistilo, že v záujme eliminovania uvedených problémov možno spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív tzv. integrovanou technológiou významne racionalizovať.

Tento spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív, založený na chemickej reakcii amoniakátu dusičnanu amónneho a/alebo amoniaku s aspoň jednou minerálnou kyselinou, pričom k simultánne prebiehajúcej tvorbe granúl dochádza v prítomnosti do granulačného procesu dávkovanej fosforečnej zložky, chloridu a/alebo síranu draselného a/alebo síranu amónneho, spočíva v tom, že ako fosforečná zložka dávovaná do procesu granulácie sa použije produkt chemickej reakcie mletého fosforitu a extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny pripravený v prítomnosti síranového aniónu, v ktorom pomer fosforu z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je rovný 0,6 : 1 až 2,3 : 1 a celkový obsah do rozkladnej reakcie vnášaných síranových aniónov odpovedá 0,3 až 9,8 hmotnostných percent z celkového množstva kyslej fosfátovej reakčnej zmesi. Do procesu tvorby granúl sa ako minerálna kyselina dávkuje kyselina sírová a/alebo kyselina fosforečná v množstve zodpovedajúcom minimálne neutralizácii voľného amoniaku vnášaného do procesu granulácie.

Ako zdroj síranového aniónu pre reakciu mletého fosforitu s extrakčnou trihydrogén-fosforečnou kyselinou môže byť použitá kyselina sírová, alebo síran amónny, s výhodou síran amónny vznikajúci ako vedľajší produkt z výroby kaprolaktamu a/alebo metakrylátu, alebo síran amónny vznikajúci pri výrobe špeciálnych produktov na báze spracovania zelenej skállice z výroby titánovej beloby.

Výroba a používanie granulovaných viaczložkových hnojív v zmysle vynálezu má v porovnaní s dnes vyrábanými typmi obdobných produktov viaceré výhody:

- Vytvárajú sa predpoklady pre racionálne využitie obmedzene dostupných a ekonomicky nákladných koncentrovaných fosforečných surovín a poloproduktov.
- Úsporou časti fosforečnej kyseliny, resp. superfosfátu, možno znížiť výrobné náklady produkcie granulovaných viaczložkových hnojív.
- Finálne produkty obsahujú popri tzv. štartovacej dávke vodorozpustného fosforu tiež fosfor v pozvoľne prístupnej forme, ktorý je tým odolnejší voči retrogradácii v prostredí pôdneho roztoku.
- Hnojivo má zníženú fyziologickú kyslosť.
- Realizácia spôsobu výroby v prevádzkach integrovanej technológie granulovaných viaczložkových hnojív s jestvujúcou výrobnou práškového superfosfátu vyžaduje minimálne náklady na doplnkové strojno-technologické zariadenia a aparáty.
- Spôsob výroby v zmysle vynálezu je v jestvujúcich výrobných granulovaných viaczložkových hnojív zakladajúcich sa na tzv. integrovanej technológii rýchlo realizovateľný.
- Spôsob výroby sa vyznačuje vysokou úrovňou prevádzkovej istoty.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú a ozrejmuju, ale v žiadnom prípade nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

V rámci prevádzkového pokusu sa do bubnového granulátora opatreného hadicovým párovým rozvodom kvapalných surovín (amoniakátu dusičnanu amónneho a kyseliny sírovej) priemerne minútovo dávkovalo:

168,5 kg práškového fosforečného produktu pripraveného reakciou mletého fosforitu proveniencie Maroko (32 % celkového P_2O_5) s extrakčnou H_3PO_4) 52 % celkového P_2O_5 (v prítomnosti síranového aniónu, pričom podiel P_2O_5 kyseliny a fosforitu bol rovný 1,3 a fosforečný produkt pripravený za týchto podmienok obsahoval 2,48 hmot. % voľnej P_2O_5 , 20,61 hmot. % vodorozpustnej P_2O_5 , 22,17 hmot. % citrorozpustnej P_2O_5 , 36,67 hmot. % celkového P_2O_5 , 11,40 hmot. % vlhkosti (sušením pri 105 °C);

79,3 kg draseľnej soli (60 % K_2O);

778,0 kg recyklu (vratný podiel po oddelení podsitnej a dezintegrácii nadsitnej frakcie granulačnej zmesi)

a cez 3 páry hadicových rozvodov sa do zádrže granulačnej hmoty priemerne dávkovalo:

46,7 kg amoniakátu dusičnanu amónneho . min.⁻¹, obsahujúceho:

25,88 hmot. % voľného amoniaku

55,34 hmot. % NH_4NO_3 a

40,71 hmot. % celkového dusíka;

38,9 kg 92 %-nej H_2SO_4 .

Za uvedených podmienok sa hodinove priemerne získavalo 20 t granulovaného NPK hnojiva charakterizovaného hmotnostným pomerom $N : P_2O_5 : K_2O = 0,3 : 1 : 0,77$, v ktorom pomer zastúpenia oxidu fosforečného rozpustného v 2 %-nom vodnom roztoku kyseliny citrónovej k vodorozpustnému P_2O_5 bol rovný 1,15.

Príklad 2

Do modelového rúrového reaktora, ústiaceho do bubnového granulátora, sa kontinuálne dávalo v priemere:

31,9 kg . h⁻¹ extrakčnej H₃PO₄ obsahujúcej 52,2 hmot. % celkového P₂O₅

6,0 kg . h⁻¹ 92,3 %-nej H₂SO₄ a

6,4 kg . h⁻¹ plynného koncentrovaného amoniaku.

V rúrovom reaktore vznikajúca paro-kvapalinová zmes sa roztrekovala do modelového granulátora bubnovej konštrukcie, do ktorého sa popri vratnom materiále, tzv. recyklu pozostávajúceho zo zmesi dezintegrovanej hrubozrnej a jemnozrnej frakcie, ďalej dávalo:

65,0 kg . h⁻¹ fosforečného produktu pripraveného kontinuálne vedenou rozkladnou reakciou mletého afrického fosforitu s extrakčnou H₃PO₄ v prítomnosti kyseliny sírovej (20 hmot. dielov MH-H₂SO₄ na 100 hmot. dielov tq H₃PO₄), pričom podiel P₂O₅ z H₃PO₄ a fosforitu bol blízky 0,8 : 1 a takto pripravený fosforečný produkt obsahoval 37,5 hmot. % celkového P₂O₅, pričom podiel vodorozpustnej zložky z celkového obsahu fosforu v produkte bol 48,8 % a ďalej 78,3 kg . h⁻¹ draselnej soli.

Takto pripravené granulované NPK-hnojivo priemerne obsahovalo 1,45 násobne viac fosforu v citrorozpustnej forme než bol podiel fosforu vo vodorozpustnej forme.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív, založený na chemickej reakcii amoniakátu dusičnanu amónneho a/alebo amoniaku s aspoň jednou minerálnou kyselinou, pričom k simultánne prebiehajúcej tvorbe granúl dochádza v prítomnosti do granulačného procesu dávkovanej fosforečnej zložky, chloridu a/alebo síranu draselného a/alebo síranu amónneho vyznačujúci sa tým, že fosforečnou zložkou dávkovanou do procesu granulácie je produkt chemickej reakcie mletého fosforitu a extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny pripravený v prítomnosti síranového aniónu, v ktorom pomer fosforu z extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny a z mletého fosforitu je rovný 0,6 : 1 až 2,3 : 1 a celkový obsah do rozkladnej reakcie vnášaných síranových aniónov odpovedá 0,3 až 9,8 hmotnostných percent z celkového množstva kyslej fosfátovej reakčnej zmesi, pričom do procesu tvorby granúl sa ako minerálna kyselina dáva kyselina sírová a/alebo kyselina fosforečná v množstve zodpovedajúcom minimálne neutralizácii voľného amoniaku vnášaného do procesu granulácie.