



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU 199 918

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 24 11 77  
(21) PV 7765-77

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> G 05 G 1/00

(40) Zveřejněno 30 11 79  
(45) Vydáno 30 09 82

(75)

Autor vynálezu

MÍČEK FRANTIŠEK ing., JANČÍK VLADIMÍR dr. ing.,  
SCHOEDLBAUER VLADIMÍR ing., MARKALOUS FRANTIŠEK ing. a  
DVOŘÁK JOSEF, ÚSTÍ NAD LABEM

(54)

Stabilizované vícesložkové suspenzní hnojivo

1

Vynález pojednává o antinukleačních, stabilizačních, egalizačních a suspenzačních přísadách k suspenznímu vícesložkovému hnojivu.

Základní NP roztoky a suspenze se připravují amoniakalizací extrakční fosforečné nebo superfosforečné kyseliny 24 až 72 % hm.  $P_2O_5$  plynným nebo vodným čpavkem do neutralizačního poměru  $N/P_2O_5 = 0,294 - 0,36$  za současného ředění reakční směsi vypočteným množstvím vody.

Jsou známy postupy výroby suspenzních hnojiv míšením NP roztoků (8-24-0, 7-21-0, 10-34-0, 11-37-0) a NP suspenzí (10-30-0, 11-33-0, 12-35-0, 13-38-0, 12-40-0) s N roztoky (28-0-0, 30-0-0, 32-0-0) na bázi močoviny a dusičnanu amonného a mletou nebo tříděnou draselnou solí.

Stabilizace nasuspendovaných složek v suspenzích je složitý jev. Při sedimentaci se uplatňují rekrystalizační procesy, způsobené nukleací a tvorbou nových krystalů nebo narůstáním krystalů v důsledku změn rozpustnosti vlivem kolísání skladovací teploty ve vyčeřeném roztoku nad rozhraním fází.

Aby se zabránilo sedimentaci nasuspendované draselné soli, monohydro a dihydrofosforečnanu amonného a nečistot vysrážených při amoniakalizaci extrakční fosforečné kyseliny (komplexní fosforečnany železa, hliníku a hořčíku), přidávají se k suspenzím gelotvorné jíly (bentonit, attapulgit) v práškovitém stavu nebo nabotnalé ve vodě, v N-roztocích nebo ve zředěných natriфикаčních roztocích alkalických solí ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aj.).

Jíly se přidávají v množství 0,5 až 6 hm. %, přitom se vyžaduje pokud možno stejnorodá, jemná velikost částic pod 0,3 mikronů, proces botvání je často zdouhavý a vyžaduje použití jiných chemikálií než látek tvořících součást hnojiva. Další nevýhodou je, že při použití některých druhů jíků, zvláště při koncentraci nad 2,4 % hm., nastává nežádoucí růst zdánlivé viskozity suspenzí nad hodnoty 400 až 800 mPas, což způsobuje potíže při skladování, čerpání, dopravě a aplikaci.

Přídavkem gelotvorných jíků je možno u NPK suspenzí dosáhnout 90 až 95 % sedimentačního objemu, stálého po dobu skladování 5 až 7 dnů. Nevýhodou tohoto opatření je nestejné chemické a mineralogické složení jednotlivých používaných jíků (bentonit, attapulgit) podle místa výskytu i co do variability dané těžební lokality.

Je rovněž znám přídavek jiných látek, jako např. arabské klovatiny, mořských chalu, a to v množství 0,1 až 0,4 % hm. Tyto suroviny jsou drahé a při jejich použití vzrůstá viskozita suspenzí. Z dalších gelotvorných látek možno uvést koloidní  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ligninsulfonát, vodorozpustné polyfosforečnany a vodorozpustné hořečnaté sloučeniny, reakční produkty  $\text{CaCO}_3$  nebo Ca-silikátu ( $\text{CaSiO}_3$ ) s polyfosforečnanem amonným, jakož i reakční produkt formaldehydu se sulfonovou kyselinou. Výše přídavku těchto látek se pohybuje v rozsahu 2 až 10 % hm.

V poslední době byl publikován způsob stabilizace suspenzních hnojiv přídavkem alespoň jedné látky ze skupiny sorbit, polyvinylalkohol, kyselina ligninsulfonová, kasein a jeho deriváty, přičemž celkový obsah těchto látek v suspenzním hnojivu je v rozmezí 0,1 až 14 % hm. Přídavek takovýchto látek je vysoký.

Podstatně výhodnější se jeví řešení stability suspenzních hnojiv podle vynálezu. Předmětem vynálezu je stabilizované vícesložkové suspenzní hnojivo na bázi superfosforečné a/nebo kyseliny ortofosforečné obsahující gelotvorné jíly, vyznačené tím, že jako antinukleační, stabilizační, egalizační a suspendační činidlo obsahuje 0,001 až 0,2 % hm. alespoň jedné vodorozpustné látky  $A_x$  ze skupiny organických polymerů, kopolymerů, blokových polymerů nebo roubovaných polymerů tvořících vodní disperzi a/nebo emulzi, jako je například polyvinylchlorid, polyvinylacetát, polypropylen, polymetakrylát, polystyren, polyetylen, polybutylen, polyuretan, polyamid kaučuku a dále pak polyetylenglykol,

polypropylenglykol, kondenzační produkt mastných kyselin, mastných alkoholů nebo alkylfenolů s etylénoxidem a/nebo propylenoxidem, a popřípadě obsahuje 0,01 až 0,1 % hm. alespoň jedné látky  $B_x$  ze skupiny živočišné bílkoviny, jako jsou například kliš, kasein, krevní albumin, rostlinné bílkoviny, jako například sójová bílkovina a bílkovinný koncentrát nebo izolát, a/nebo škrob a jeho deriváty, jako je například dextrans nebo karboxymethyl-škrob.

Stabilizační přísady  $A_x$ ,  $B_x$  podle vynálezu prodlužují dobu skladování při dodržení 90% sedimentačního objemu na 14 dnů i více při nosné koncentraci bentonitu cca 2 % a v mnoha případech snižují viskozitu suspenze. Bylo zjištěno, že látky  $A_x$  mají vysoce výrazný antinukleační suspenzační a egalizační účinek. Vytvářejí ve vodné fázi homogenní síť polymerů, která brání jednak nukleaci, jednak krystalizaci, jakož i růstu stávajících krystalů v důsledku přesycení roztoku a kolísání skladovací teploty. Účinek těchto látek je možno podle potřeby ještě více zesílit, popřípadě modifikovat přidávkem látek skupiny  $B_x$ .

Látky ze skupiny  $A_x$ , a to polyetylenglykol, polypropylenglykol a kondenzační produkty mastných kyselin, alkoholů nebo alkylfenolu etylénoxidem a/nebo etylénoxidem mají kromě suspenzačního účinku výrazný účinek smáčecí, což se projevuje zlepšením čerpateľnosti.

Přídavek látek  $A_x$  nemá vliv na zvyšování viskozity, hustoty a pH. Tímto způsobem se příznivě ovlivní suspendování, rovnoměrné rozptýlení a egalizace práškovitých mikroelementů, pesticidů, popřípadě jiných agrochemicky účinných látek, čímž se dosáhne jejich dokonalé homogenizace a dispergace v suspenzních hnojivech.

Přesný reakční mechanismus působení látek  $A_x$  není znám, jde pravděpodobně o působení prostorově zesíťovaných molekul polymeru a současně o egalizaci systému, čímž se zabráni nukleaci a růstu krystalů.

Podle potřeby lze antisedimentační vlastnosti systémů suspenzních hnojiv zesílit přidávkou malých množství, 0,01 až 0,1 hm. %, látek  $B_x$ . Je sice známo, že tyto látky svou koloidní strukturou mají suspenzační vlastnosti v různých vodných suspenzích, ale k dosažení požadovaného efektu (sedimentační objem 90 % po dobu 14 dnů) je nutno přidat 0,2 až 0,4 % hm. škrobu nebo klišu, což má za následek zvýšení viskozity suspenze.

Stabilizace suspenzních hnojiv na bázi extrakční fosforečné a polyfosforečné kyseliny se například dosáhne přidávkou jedné nebo více látek  $A_x$  o celkové koncentraci 0,001 až 0,2 hm. % ve formě roztoků, koloidních roztoků, disperzí a emulzí k NP základním roztokům (7-21-0 a 8-24-0, 10-34-0 a NP suspenzím 10-30-0, 11-33-0, 12-35-0 a 13-38-0). Vzniklá NP suspenze se smísí s bentonitovou disperzí (15 až 20 % hm.), N-roztoky 28-0-0,

30-0-0 a 32-0-0 a draselnou solí.

Vynález je dále osvětlen a doložen příklady provedení.

#### Příklad 1

V míchaném reaktoru, vybaveném dvojčinným lopatkovým míchadlem, se mísilo 177,2 kg základního NP-roztoku 8-24-0, připraveného amoniakalizací vodného roztoku Amofosu, s 28,6 kg vodné disperze technického polyvinylacetátu o koncentraci 0,79 hm. % po dobu 10 minut. Potom se přidala 20% bentonitová disperze v množství 45,0 kg a míchala se 7 minut. Směs se dále mísila 5 minut s 94,5 ks dusíkatého roztoku 30-0-0 a 15 minut s tříděnou draselnou solí (sítlem 0,63 mm) v množství 104,7 kg o obsahu  $K_2O = 61$  hm. %. Vzniklá NPK suspenze v množství 450 kg o složení 9,45-9,45-14,2, 9,45 % dusíku, 9,45 hm. % celk.  $P_2O_5$ , 14,2 hm. %  $K_2O$  s obsahem 2,0 hm. % bentonitu a 0,05 hm. % polyvinylacetátu byla skladována při teplotě 10 až 15 °C. NPK suspenze měla tyto fyzikálněchemické vlastnosti: hustota = 1,342 g/cm<sup>3</sup> (20 °C), pH = 7,1/20 °C, viskozita = 105 mPas (cP/20 °C). Sedimentační objem NPK suspenze vykazoval po 3, 5 a 10 dnech skladování 100, 98 a 95 obj. %. Stejným způsobem připravená NPK suspenze bez polyvinylacetátu, stabilizovaná pouze 2,0 hm. % bentonitu, vykazovala po 3, 5 a 10 dnech skladování sedimentační objemy 87, 85 a 84 obj. %.

#### Příklad 2

V míchaném reaktoru, vybaveném dvojčinným lopatkovým míchadlem, se smísilo 177,2 kg základního NP-roztoku 8-24-0, připraveného amoniakalizací zředěné extrakční fosforečné kyseliny s 28,6 kg vodné disperze technického polyakrylátu o koncentraci 0,79 hm. % polyakrylátu po dobu 10 minut. Potom se přidalo 20 % bentonitové disperze (doba skladování 24 hod.) v množství 45,0 kg a mísilo se při teplotě 15 až 25 °C po dobu 7 minut. Směs se mísila pak 5 minut s 94,5 kg dusíkatého roztoku 30-0-0 a 10 minut s tříděnou draselnou solí (sítlem 0,63 mm) v množství 104,7 kg/61 hm. %  $K_2O$ . Vzniklá NPK suspenze o složení 9,45-9,45-14,2 s obsahem 2 hm. % bentonitu a 0,05 hm. % polyakrylátu byla skladována při teplotě 10 až 15 °C. NPK suspenze měla tyto fyzikálně chemické vlastnosti: hustota = 1,340 g/cm<sup>3</sup>, pH = 7,2, viskozita = 95 mPas/cP/ při teplotě 20 °C. Sedimentační objem NPK suspenze vykazoval po 3,5 a 10 dnech skladování 100, 98 a 96 obj. %. Stejným způsobem připravená NPK suspenze bez polyakrylátu, stabilizovaná pouze 2,0 hm. % bentonitu, vykazovala po 3, 5 a 10 dnech skladování sedimentační objemy 87, 85 a 84 obj. %.

#### Příklad 3

V míchaném reaktoru, vybaveném dvojčinným lopatkovým míchadlem, se smísilo 168,8 kg NP-roztoku 8-24-0 z extrakční fosforečné kyseliny s 57,7 kg roztoku technického škrobu o koncentraci 0,78 hm. % po dobu 10 minut. Potom se nadávkovalo 45,0 kg 20%ní bentonitové disperze (doba skladování 24 hodin) a mísilo se při teplotě 15 až 25 °C po dobu 7 mi-

nut. Směs se pak dále mísila s 90 kg základního dusíkatého roztoku 30-0-0 a 10 minut s tříděnou draselnou solí (síto 0,63 mm) v množství 88,5 kg/6l hm. %  $K_2O$ ). Vzniklá NPK suspenze v množství 450,0 kg a o složení 9-9-12,0 s obsahem 2,0 hm. % bentonitu a 0,1 hm. % škrobu, byla skladována při teplotě 10 až 15 °C. NPK suspenze měla tyto fyzikálně chemické vlastnosti: 20 °C, hustota = 1,313 g/cm<sup>3</sup>, pH = 7,0, viskozita = 95 mPas/cP. Sedimentační objem NPK suspenze vykazoval po 3,5 a 10 dnech skladování 100, 98 a 90 obj. %. Stejným způsobem připravená NPK suspenze bez škrobu, stabilizovaná pouze 2,0 hm. % bentonitu, vykazovala po 3, 5 a 10 dnech skladování sedimentační objemy 85, 84 a 82 hm. %.

#### Příklad 4

V míchaném reaktoru, vybaveném dvojčinným lopatkovým míchadlem, se smísilo 206,2 kg NP-základního roztoku 8-24-0 z extrakční fosforečné kyseliny s 12,7 kg vodní disperze technického polyetylenglykolu o koncentraci 1,42 hm. % a technického škrobu o koncentraci 0,354 hm. % po dobu 10 minut. Potom se přidala 20% bentonitová disperze (doba skladování 24 hodin) v množství 40,0 kg a mísilo se při teplotě 15 až 25 °C po dobu 7 minut. Směs se pak dále mísila se 110 kg N-roztoku 30-0-0 a 10 minut s tříděnou draselnou solí (síto = 0,63 mm) v množství 81,1 kg/6l hm. %  $K_2O$ . Vzniklá NPK suspenze v množství 450 kg a o složení 11,0-11,0-11,0 s obsahem 1,78 hm. % bentonitu, 0,04 hm. % polyetylenglykolu, 0,01 hm. % škrobu byla skladována při teplotě 10 až 15 °C. NPK suspenze měla při teplotě 20 °C tyto fyzikálně chemické vlastnosti: hustota = 1,334 g/cm<sup>3</sup>, pH = 6,9, viskozita = 123 mPas/cP. Sedimentační objem NPK suspenze vykazoval po 3,5 a 10 dnech skladování 95, 92 a 88 obj. %. Stejným způsobem připravená NPK suspenze bez polyetylenglykolu a škrobu, stabilizovaná 1,78 % bentonitu, vykazovala po 3, 5 a 10 dnech skladování sedimentační objemy 83, 78 a 75 obj. %.

#### Příklad 5

V míchaném reaktoru, vybaveném dvojčinným lopatkovým míchadlem, se smísilo 129,7 kg NP-základního roztoku polyfosforečnanu amonného 9,76-34,7 z extrakční superfosforečné kyseliny s 38 hm. % polyforem celkové složky  $P_2O_5$  s 29,2 kg vodní disperze s obsahem 0,308 hm. % technického polyakrylátu, 0,308 hm. % technického škrobu a 0,154 hm. % polyetylenglykolu po dobu 10 minut. Potom se přidalo 9,0 kg práškového bentonitu, natrifikovaného s 3 % technické sody, a mísilo se při teplotě 15 až 25 °C po dobu 20 minut. Směs se pak dále mísila s 171,4 kg základního N-roztoku 32-0-0 po dobu 5 minut a s tříděnou draselnou solí (procházející sítím 0,63 mm) v množství 110,7 kg/6l hm. %  $K_2O$  po dobu 10 minut. Vzniklá NPK suspenze v množství 450 kg a o složení 15,0-10-15,0 s obsahem 2,0 hm. % bentonitu, 0,02 hm. % polyakrylátu, 0,02 hm. % škrobu a 0,01 hm. % polyetylenglykolu byla skladována při teplotě 10 až 15 °C. NPK suspenze měla při teplotě 20 °C tyto fyzikálně chemické vlastnosti: hustota = 1,427 g/cm<sup>3</sup>, pH = 6,4, viskozita = 90 mPas/cP. Sedimentační objem NPK suspenze vykazoval po 3, 5 a 10 dnech skladování 95,0, 93 a 92 obj. %. Stejným způsobem připravená NPK suspenze bez polyakrylátu, škrobu a polyety-

léglykolu vykazovala po 3, 5 a 10 dnech skladování sedimentační objemy 89, 86 a 82 obj. %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Stabilizované vícesložkové suspenzní hnojivo na bázi superfosforečné a/nebo kyseliny ortofosforečné obsahující gelotvorné jíly, vyznačené tím, že jako antinukleační, stabilizační, egalizační a suspenzační činidlo obsahuje 0,001 až 0,2 % hm. alespoň jedné vodo-nerozpustné látky  $A_x$  ze skupiny organických polymerů, kopolymerů, blokových polymerů nebo roubovaných polymerů tvořících vodní disperzi a/nebo emulzi, jako je například polyvinylchlorid, polyvinylacetát, polypropylen, polymetakrylát, polystyren, polyetylén, polybutylen, polyuretan, polyamid kaučuku a dále pak polyetylénglykol, polypropylénglykol, kondenzační produkt mastných kyselin, mastných alkoholů nebo alkylfenolů s etylénoxidem a/nebo propylenoxidem, a popřípadě obsahuje 0,01 až 01 % hm. alespoň jedné látky  $B_x$  ze skupiny živočišné bílkoviny, jako například kliš, kasein, krevní albumin, rostlinné bílkoviny, jako jsou například sojová bílkovina a bílkovinný koncentrát nebo izolát a/nebo škrob a jeho deriváty, jako například dextrin nebo karboxymetyléškrob.