

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

233406

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 15 03 82
(21) (PV 1761-82)

(51) Int. Cl.³
C 05 B 7/00

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 15 08 86

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing., JUHÁS MILAN ing., HUTÁR EDUARD ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy stabilizovaného dusíkatofosforečného kvapalného hnojiva

Vynález sa týka spôsobu prípravy stabilizovaného dusíkato-fosforečného hnojiva, obsahujúceho kondenzované fosforečnany amonne, rozpúšťania horúcej taveniny kondenzovaných fosforečnanov amonnych vo vode. Súčasne sa neutralizuje slabý kyslý vodný roztok plyného amoniaku. Rozpúšťaná tavenina kondenzovaných fosforečnanov amonnych má teplotu minimálne 170 °C a hnojivo sa pripravuje pri teplote 30 až 115 °C, pH 4,0 až 8,0 v prítomnosti stabilizačného aditívu na báze vodnej suspenzie bentonitu v sodnej forme. Stabilizačný aditív obsahuje tiež lignosulfonovú kyselinu a/alebo jej deriváty.

Výsledok sa týka spôsobu prípravy stabilizovaného dusíkato-fosforečného kvapalného hnojiva, obsahujúceho kondenzované fosforečnany amónne.

Pri výrobe kvapalných fosforečných hnojív z komerčných extrakčných trihydrogénfosforečných kyselín dochádza k postupnému vyrážaniu tuhých častíc, čo je spôsobené nečistotami obsiahnutými v kyseline. Postupom času dochádza k ich sedimentácii, čo sa navonok prejavuje zvýšenou koncentráciou kalu, hlavne v blízkosti dna skladovacích a prepravných zásobníkov. Sediment spôsobuje problémy pri manipulácii a aplikácii kvapalných hnojív a keďže obsahuje živiny, je z ekonomického hľadiska žiaduce jeho využitie.

Problém zrážania a usadzovania kalu je známy aj z prípravy kvapalných hnojív tzv. roztokového typu, pripravovaných z komerčných extrakčných trihydrogénfosforečných kyselín, obsahujúcich fosfor viazaný vo forme monofosforečnanov (NP hnojivá 7-21-0, 8-24-0, PK hnojivá 0-20-24 ap.).

Kondenzované fosforečnany, ktoré sú základom výroby kvapalných hnojív 10-34-0, 11-37-0, 12-40-0, 0-27-31 majú schopnosť viazať väčšinu kalotvorných prímies z fosforečných kyselín do vodorozpusťných komplexných slúčenín (sequestračná schopnosť kondenzovaných fosforečnanov). Takéto hnojivá majú zníženú tendenciu k tvorbe ťažko resuspendovateľných kalov, ale obsah kalotvorných prímies závisí od obsahu kondenzovaných fosforečnanov v tavenine resp. vo vodnom roztoku.

Na výrobu koncentrovaných kvapalných hnojív sa neraz musia používať suroviny s vyšším obsahom kalotvorných prímies, než je sequestračná schopnosť kondenzovaných fosforečnanov, prítomných v pripravovanom hnojive. Dochádza potom k vyrážaniu a sedimentácii kalotvorných prímies. Aby sa predišlo sedimentácii, je potrebné takéto hnojivá stabilizovať.

Stabilizované vodné roztoky, obsahujúce kondenzované fosforečnany, môžu byť používané ako kvapalné dispergačné prostredie pri príprave stabilizovaných viacsložkových suspenzných hnojív, ktoré okrem rastlinných živín môžu obsahovať ďalšie biogénne prvky, biologicky aktívne látky, pesticídy atď.. Príprava takýchto suspenzných hnojív je jednoduchá a možno ju realizovať nenáročnou homogenizáciou priamo v podmienkach poľnohospodárskej praxe.

Na základe týchto predností kvapalných hnojív, obsahujúcich stabilizačný aditív, bol vyvinutý spôsob prípravy základnej dusíkatej suspenzie na báze dusičnanu amónneho a močoviny, charakterizovaný složením 31-0-0 (New Developments in Fertilizer Technology - 12th Demonstration, October 18-19, 1978 - NFDC, TVA Muscle Shoals, Alabama - Bulletin Y-136, str. 74-79). Základná dusíkatá suspenzia obsahuje 2 % hmotnostné sušiny attapulgitu. Attapulgit sa pridáva vo forme vodnej disperzie, obsahujúcej 25 % hmotnostných sušiny attapulgitu a 0,55 % hmotnostných TSPP (tetrasodium pyrophosphate - $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) - na zabezpečenie vyhovujúcich reologických vlastností.

Podľa údajov odbornej literatúry základná dusíkatá suspenzia 31-0-0 umožňuje prípravu suspenzných viacsložkových hnojív jednoduchou homogenizáciou produktu 31-0-0 s príslušnou jemne mletou tuhou zložkou (fosforečnany amónne, fosfát, draselná soľ, vápenec, dolomit, síra) bez pridávania stabilizujúcich aditívov a možno ju tiež použiť ako dispergačné prostredie pre prípravu aplikačných zmesí obsahujúcich tiež semená niektorých poľnohospodárskych plodín.

Vzhľadom na to, že ložiská attapulgitu sa vo svete vyskytujú obmedzene, hľadajú sa možnosti využitia ďalších minerálov na stabilizáciu suspenzií, napr. sepiolit, bentonity.

Z pohľadu najvšeobecnejších vlastností sú rozoznávajúce bentonity, ktoré pri styku s vodou napučávajú (sodné bentonity) a bentonity, ktoré samotné vo vode nenapučávajú, resp. napučávajú len veľmi málo.

Do druhej skupiny bentonitov, ktorých výskyt je rozšírenejší (aj v ČSSR) patria predovšetkým vápenaté bentonity. V záujme dosiahnutia napučievania je potrebné ich podrobiť ionovymennej reakcii s Na_2CO_3 - natrifikácii. Nevýhodou takto upravených bentonitov je skutočnosť, že nadobúdajú konzistenciu gelovitých pást, s ktorými sa ťažko manipuluje. Znížením koncentrácie bentonitu vo vode klesá viskozita, charakter gélu a stabilizačný účinok činidla.

Teraz sa zistilo, že uvedené nedostatky možno odstrániť spôsobom prípravy stabilizovaného dusíkato-fosforečného kvapalného hnojiva, obsahujúceho kondenzované fosforečnany amónne, rozpúšťaním horúcej taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych vo vode za súčasnej neutralizácie vznikajúceho alebo kyslého roztoku plyným amoniakom za použitia stabilizačného aditívu podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že rozpúšťanie taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych, ktorá má teplotu minimálne 170°C , sa uskutočňuje v prítomnosti stabilizačného aditívu na báze vodnej suspenzie bentonitu v sodnej forme pri teplote 30 až 115°C a pri pH $4,0$ až $8,0$. Stabilizačný aditív obsahuje tiež lignosulfónovú kyselinu a/alebo niektorý jej derivát, najčastejšie vápenatú, sodnú alebo amónnu soľ.

Vzhľadom na fyzikálno-chemické a reologické vlastnosti pripravovaného kvapalného hnojiva je výhodné počas prípravy udržiavať teplotu 55 až 75°C a pH $5,3$ až $6,8$.

Experimentálne sa potvrdilo, že stabilizačný aditív na báze vodnej suspenzie bentonitu v sodnej forme je výhodné pripraviť spôsobom podľa čs. A0 č. 218 641. Takto pripravený aditív obsahuje 6 až 18% hmotnostných, s výhodou 14 až 16% hmotnostných sušiny bentonitu, má vysokú stabilizačnú účinnosť, dobré tokové vlastnosti a obsahuje tiež $0,2$ až $5,0\%$ hmotnostných, s výhodou $1,0$ až $3,0\%$ hmotnostných sušiny lignosulfónovej kyseliny a/alebo niektorého jej derivátu.

Hlavnou výhodou spôsobu prípravy podľa vynálezu je skutočnosť, že sa získa vysoko stabilný produkt aj pri relatívne vysokom obsahu znečisťujúcich kalotvorných prímiesí v tavenine kondenzovaných fosforečnanov amónnych resp. v používanej fosforečnej kyseline. Ďalšou výhodou je, že kvapalné NP hnojivo pripravené spôsobom podľa vynálezu umožňuje prípravu aplikačných suspenzií jednoduchým miešaním bez potreby ďalšieho prídavku stabilizačných činidiel a je možné pracovať neprerušovaným spôsobom výroby, čo je osobitne výhodné pri veľkokapacitných výrobných postupoch.

Ďalej uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

Počas kontinuálnej prípravy dusíkato-fosforečného kvapalného hnojiva, obsahujúceho kondenzované fosforečnany typu 10-34-0, z komerčnej extrakčnej trihydrogénfosforečnej kyseliny tzv. čierneho typu, obsahujúcej:

54,91 % celkového P_2O_5
 56,27 % P_2O_5 z prepočtu celkovej acidity kyseliny
 0,71 % Fe_2O_3
 0,73 % Al_2O_3
 0,22 % MgO
 0,09 % CaO
 0,46 % F

bola overovaná účinnosť spôsobu prípravy podľa vynálezu. Počas jedného z pokusov (152°C) sa do rozpúšťacieho reaktora, do ktorého kontinuálne z neutralizačno-dehydratačného reaktora, pracujúceho s vrstvou kvapalnej fázy prebublávanej plynom, natekala horúca tavenina kondenzo-

vanych fosforečnanov amónnych, dávkovala len technologická voda. V rámci ďalších dvoch pokusov (153/A, 153/B) sa množstvo technologickej vody znížilo o množstvo súčasne do systému dávkovaného stabilizačného aditívu na báze vodnej suspenzie bentonitu v sodnej forme. Stabilizačný aditív sa pripravil spôsobom podľa čs. AO 218 641 postupnou účinnou homogenizáciou:

- 80,16 % hmotnost. technickej vody o teplote 80 až 85 °C
- 16,84 % hmotnost. práškoveho bentonitu z lokality Žiarska dolina-Jeľšovský potok obsahujúceho 89,16 % sušiny
- 2,25 % hmotnost. zahusteného sulfitového výluhu obsahujúceho 44,5 % sušiny a
- 0,75 % hmotnost. technického kalcinovaného uhličitánu sodného.

Dynamická viskozita pripraveného stabilizačného aditívu s obsahom 15 % hmotnostných sušiny bentonitu pri teplote 25 °C bola 0,653 5 Pa.s (653,5 cP).

Prehľad základných priemerných údajov a výsledkov, získaných počas vykonaných pokusov, je uvedený v nasledujúcej tabuľke.

Označenie pokusu	152/C	153/A	153/B
Druh pripravovaného kvapalného hnojiva	nestabilizované	stabilizované	
Koncentrácia spracovávanej H_3PO_4 (% P_2O_5)			
- fotometria	55,56	56,85	57,27
- alkalimetria	57,35	57,58	58,21
Priemerná rýchlosť dávkovania surovín . 10^{-3} [kg.s $^{-1}$]			
- H_3PO_4	23,16	23,68	22,56
- NH_3 (g)	4,91	4,45	2,96
- voda	10,0	5,0	5,0
- stab. aditív	-	6,94	7,57
Priemerné teploty [°C]			
- H_3PO_4 pred vstupom do reaktora	125,7	131,5	127,5
- neutral.-dehydratač. reaktor	243,7	240,0	244,0
- cirkulujúce NP-kvap. hnojivo	65,7	71,5	71,0
Špecifikácia kvapalného NP-hnojiva			
Chemické zloženie			
- obsah dusíka (% N)	10,43	10,26	10,36
- obsah celkového fosforu (% P_2O_5)	34,22	34,48	34,57
- obsah fosforu v orto-forme (% P_2O_5)	-	21,0	19,47
- stupeň premeny α [%]	-	39,1	33,7
- obsah bentonitu [% suš.]	0	2,60	2,98
- obsah sušiny zahusteného sulfit. výluhu (vápenatá soľ kys. lignosulfonovej)	0	0,17	0,20
Hustota $\rho_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ [kg.m $^{-3}$]	1 389,6	1 360,4	1 374,6
pH	6,3	-	6,33
Dynamická viskozita $\eta_{25\text{ }^\circ\text{C}}$. 10^{-1} [Pa.s]	0,54	1,105	1,821
Vytekavosť po 5 dňoch [% hmot.]	3,2	1,4	1,19

Pokračovanie tabuľky

Stabilita kvapalného NP-hnojiva		Objemové % vyčísenej vrstvy		
Doba skladovania pri 25 °C	- 5 hodín	0,04	0	0
	- 1 deň	0,4	0	0
	- 1 týždeň	2,4	0	0
	- 2 týždne	4,0	0	0
	- 1 mesiac	17,6	0	0
	- 2 mesiace	26,4	0	0

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob prípravy stabilného dusíkato-fosforečného hnojiva, obsahujúceho kondenzované fosforečnany amonné rozpúšťaním taveniny kondenzovaných fosforečnanov amónnych teploty minimálne 170 °C vo vode za súčasnej neutralizácie vznikajúceho slabo kyslého vodného roztoku amoniakom a za použitia stabilizačného aditívu vyznačujúci sa tým, že rozpúšťanie taveniny sa uskutočňuje v prítomnosti stabilizačného aditívu na báze vodnej suspenzie bentonitu v jeho sodnej forme pri teplote 30 až 115 °C a pri pH 4,0 až 8.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že rozpúšťanie taveniny prebieha pri teplote 55 až 75 °C a pri pH 5,3 až 6,8.