



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

254028
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 G 1/00

(22) Prihlášené 02 12 85
(21) (PV 8771-85)

(40) Zverejnené 16 04 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

GABČO MILAN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., TEREN JÁN ing. CSc.,
MIHÁLY FRANTIŠEK ing., NOSKO VLADIMÍR ing.,
LEXA VLADIMÍR JUDr. ing. CSc., BRATISLAVA,
HEGNER PAVEL ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

(54) Granulované viaczložkové hnojivo a spôsob ich výroby

1

2

Riešenie sa týka granulovaných NPK hnojív obsahujúcich časť fosforečnej zložky vo forme fosforitu s výhodou upraveného mletím. Ďalšími zložkami hnojív sú fosforečnany amónne, polyfosforečnany amónne, síran amónny a chlorid draselný alebo síran draselný, pričom hnojivá môžu tiež obsahovať dusičnan amónny, prírodný zeolit a pojivo. Hnojivá sa vyrábajú spôsobom taveninovej granulácie a zakladajúcej sa na neutralizácii minerálnych kyselín amoniakom. Produkt neutralizačnej reakcie sa kontinuálne granuluje s tuhými surovinami a vratným materiálom, pričom sa tieto v granulačnom procese homogenizujú s fosforitov s výhodou upraveným mletím. Pre obtiažnejšie granulovateľné formulácie hnojív sa do procesu tvorby granúl pridáva tiež pojivo.

Vynález sa týka granulovaných viaczložkových hnojív s obsahom fosforitov a spoločne ich výroby.

Napriek známym, predovšetkým ekonomickým výhodám — nízka cena, predstavuje celosvetove aplikácie mletých fosforitov len cca 5 % z použitých fosforečných hnojív. Hlavnými nevýhodami použitia mletých fosforitov je neurčitost ich agronomickej hodnoty a predovšetkým problematická manipulácia a aplikácia jemne mletého práškového materiálu. Podľa údajov z Fertilizer Manual, Development and Transfer of Technology, Series No. 13, UNIDO, New York 1980, je pre dosiahnutie dobrého agronomickeho účinku potrebné zabezpečiť jemné zomletie fosforitu tak, aby 90 % hmot. častíc bolo menších ako 0,147 mm, alebo s výhodou vyššej účinnosti 80 % hmot. častíc menších ako 0,043 mm. Je všeobecne prijatý názor, že použitie takýchto klasických mletých fosforitov je z agronomickeho hľadiska efektívne len na kyslých pôdach s hodnotou $\text{pH} \leq 6$, pričom dlhodobý účinok ich použitia je priaznivejší ako ich účinok krátkodobý. Granuláciou mletých fosforitov sa vyriešili problémy súvisiace s manipuláciou a aplikáciou jemného prašného materiálu, avšak takto upravený produkt mal malú agronomickeú účinnosť, pretože granuláciou sa významne zredukoval styčný povrch mletého fosforitu s pôdnym roztokom, účinkom ktorého sa mletý fosforit transformoval do foriem P_2O_5 prístupných rastlinám. Okrem zníženia agronomickej účinnosti je ďalšou nevýhodou granulovaných mletých fosforitov ich obtiažna granulácia bez použitia vhodného pojidla, ktoré však komplikuje proces výroby a spôsobuje, že sa táto stáva nákladnejšou. Podľa M. P. Thüringa — referát z AGRICHEM, VI. kongres „chimie v poľnohospodárstve“, jún 1984, Bratislava, je výhodné uskutočňovať granuláciu fosforitov v zariadení, ktoré pozostáva z dvoch za sebou pracujúcich častí — predbežného granulátora a zaobalovacieho granulátora. Výhodou tohto procesu je, že granulácie sa získavajú bez akýchkoľvek pojív, okrem vody a pary. Nevýhodou je, že proces granulácie je nutné uskutočňovať dvojstupňovo. Tiež aplikácie fosforitových a aktivovaných fosforitových suspenzií neprišla očakávaný pokrok v rozvoji použitia mletých fosforitov, hlavne pre niektoré nevýhody súvisiace s agronomickeou účinnosťou, skladovaním a aplikáciou. Uvedené nedostatky použitia mletých fosforitov odstraňuje vynález.

Predmetom vynálezu sú granulované viaczložkové hnojivá obsahujúce 4 až 19 hmot. percent celkového dusíka, 13 až 45 hmot. % celkového P_2O_5 , pričom 35 až 82 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 je vo forme fosforečnanov amónnych. Hnojivá ďalej obsahujú 10 až 28 hmot. % K_2O vo forme chloridu a/alebo síranu draselného a tiež látky upravujúce ich fyzikálnochemické a mechanické

vlastnosti. Hnojivá sa vyznačujú tým, že obsahujú, z cekového obsahu P_2O_5 , 5 až 48 hmot. % P_2O_5 vo forme fosforitov a 0,3 až 45 hmot. % P_2O_5 vo forme kondenzovaných fosforečnanov amónnych. Hnojivá ďalej obsahujú 7 až 35 % hmot. % síranu amónneho.

Predmetom vynálezu je ďalej spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív uvedeného obecného zloženia, ktorý je založený na kontinuálne vedenej neutrallizácii trihydrogénfosforečnej kyseliny, alebo jej zmesi s kyselinou sírovou, amoniakom a/alebo amoniakátom dusičnanu amónneho. Produkt neutralizačnej reakcie sa kontinuálne granuluje s tuhými surovinami a vratným materiálom. Proces sa vyznačuje tým, že k zabudovaniu fosforitu do granúl hnojiva dochádza po kontakte taveninovej časti reakčného produktu neutralizačnej reakcie, ktorý má charakter taveninovo-paro-plynnej zmesi, s časticami fosforitu. Kontakt sa uskutočňuje rozstrekom produktu neutralizačnej reakcie na povrch granulačnej hmoty v granulačnom zariadení. Pritom stupeň premeny monofosforečnanovej zložky na lineárne kondenzované fosforečnany amónne v tavenine je 0,3 až 75 % a jej teplota je v závislosti od zloženia a vedenia procesu neutrallizácie 145 až 395 °C a hmotnostný pomer P_2O_5 v tavenine a fosforite je 0,05 až 0,092.

Fosforit je výhodné upraviť mletím na veľkosť častíc tak, aby min. 80 % hmot. častíc bolo menších ako 0,20 mm. Tým sa zaručí z granulometrického hľadiska jeho konštantnosť a dosiahne sa lepšia granulačná účinnosť procesu a tiež jeho lepšia využiteľnosť rastlinami, pre niektoré zloženie hnojív sa do procesu pridáva s výhodou tiež pojivo vo forme sulfitového výluhu, alebo zahustených sulfitových výpalkov. Z granulačného zariadenia odchádzajúci surový granulát sa ďalej spracováva pri výrobe granulovaných hnojív obecné používanými procesmi sušenia, triedenia, chladenia a povrchovej úpravy.

Uvedené granulované hnojivá svojim granulometrickým zložením a svojimi fyzikálnochemickými vlastnosťami zabezpečujú dobrú manipulovateľnosť a rovnomernú aplikovateľnosť na pôdu. Podstatnou výhodou vynálezu je možnosť použitia v hnojivách zapravených fosforitov aj na pôdach s vyššou hodnotou pH ako 6. Po rozpustení granúl hnojiva v pôde reagujú prítomné kyslé zložky hnojiva, predovšetkým anióny CO_4^{2-} , H_2PO_4^- a Cl^- prednostne s v styku existujúcimi časticami mletého fosforitu, za tvorby foriem P_2O_5 dobre využiteľnými rastlinami. Svojím zložením a obsahom fosforu vo forme fosforitov, fosforečnanov amónnych a polyfosforečnanov amónnych zabezpečujú granulované viaczložkové hnojivá, ktoré sú predmetom vynálezu, vysokú krátkodobú i dlhodobú agronomickeú účinnosť

ch fosforečnej zložky pre širokú škálu poľnohospodárskych plodín v rôznych klimatických a pôdnych podmienkach. Spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív podľa vynálezu, umožňuje produkovať širokú škálu NPK granulovaných hnojív s rôznou formou a pomerom základných rastlinných živín a tým zabezpečuje vhodnosť ich použitia pri vedecky riadenej výžive poľnohospodárskych plodín. Efekt prídavku mletých fosforitov na granuláciu účinnosti procesu výroby je na zrovnateľnej úrovni s prídavkom jemného KCl.

Granulované viaczložkové hnojivá a spôsob ich výroby ozrejmujú, ale nijako neobmedzujú predmet vynálezu nasledujúce príklady.

Príklad 1

Do modelového rúrového reaktora sa kontinuálnym spôsobom dávkovali nasledovné suroviny:

42,5 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 52,2 hmot. % P_2O_5 ,
8,0 kg/ 92,3 % H_2SO_4 ,
8,5 kg/ plynného koncentrovaného amoniaku.

V reaktore vznikajúca parokvapalinová zmes sa rozstrekovala do modelového granulátora bubnového typu, do ktorého sa súčasne dávkovali nasledovné tuhé suroviny: 16,5 kg/h mletého fosforitu obsahujúceho 33,4 hmot. % P_2O_5 , granulometrického zloženia 80 % častíc menších ako 0,20 mm, 34,0 kg/h draselnej soli — KCl s obsahom 60,3 hmot. % K_2O .

Granuláciou tejto zmesi vznikol produkt nasledovného zloženia:

6,87 hmot. % celkového N,
28,08 hmot. % celkového P_2O_5 ,
19,90 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme mletého fosforitu,
8,20 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme polyfosforečnanov amónnych,
71,9 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme fosforečnanov amónnych,
20,62 hmot. % K_2O ,
10,04 hmot. % síranu amónneho.

Príklad 2

Do procesu sa spôsobom zhodným s príkladom 1 dávkovali nasledovné suroviny:

7,6 kg/h koncentrovaného plynného amoniaku,
38,4 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 52,2 hmot. % P_2O_5 ,
7,3 kg/h 92,2 % H_2SO_4 ,
15,0 kg/h fosforitu s obsahom 33,4 hmot. % P_2O_5 ,

41,0 kg KCl s obsahom 60,3 hmot. % K_2O ,
0,5 kg prírodného mletého zeolitu.

Granuláciou sa získal produkt nasledujúceho priemerného zloženia:

6,04 hmot. % celkového dusíka,
25,05 hmot. % celkového P_2O_5 ,
20,0 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme mletých fosforitov,
6,7 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme polyfosforečnanov amónnych,
73,3 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme fosforečnanov amónnych,
24,7 hmot. % K_2O ,
9,02 hmot. % síranu amónneho.

Príklad 3

Do procesu sa spôsobom zhodným s príkladom 1 dávkovali nasledovné suroviny:

7,6 kg/h koncentrovaného amoniaku,
36,4 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 52,2 hmot. % P_2O_5 ,
7,3 kg/h 92,2 % H_2SO_4 ,
15,0 kg/h mletého fosforitu s obsahom 33,4 hmot. % P_2O_5 , granulometrického zloženia 80 % častíc menších ako 0,125 mm,
21,5 kg/h KCl s obsahom 61,3 % hmot. K_2O ,
20,5 kg/h kryštalického dusičnanu amónneho,

granuláciou sa získal produkt nasledovného priemerného zloženia:

13,3 hmot. % dusíka,
25,04 hmot. % celkového P_2O_5 ,
20,0 hmot. % z celkového P_2O_5 vo forme mletých fosforitov,
5,9 hmot. % celkového obsahu P_2O_5 vo forme mletých polyfosforečnanov amónnych,
74,1 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo forme polyfosforečnanov amónnych,
13,2 hmot. % K_2O ,
9,0 hmot. % síranu amónneho,
20,5 hmot. % dusičnanu amónneho.

Príklad 4

Do procesu sa spôsobom zhodným s príkladom 1 dávkovali nasledovné suroviny:

9,0 kg/h koncentrovaného plynného amoniaku,
26,5 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 49,8 hmot. % P_2O_5 ,
24,5 kg/h 72,7 % H_2SO_4 ,
15,0 kg/h fosforitu s obsahom 33,4 hmot. % P_2O_5 ,
31,0 kg/h K_4SO_2 s obsahom 53,5 hmot. % K_2O ,
5,5 kg/h dusičnanu amónneho,
2,0 kg/h mletého prírodného zeolitu,
granuláciou sa získal produkt nasledovného priemerného zloženia:

9,3 hmot. % dusíka,
 18,1 hmot. % celkového P_2O_5 ,
 27,6 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme mletého fosforitu,
 13,9 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme polyfosforečnanov amónnych,
 58,5 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme fosforečnanov amónnych,
 16,5 hmot. % K_2O ,
 24,2 hmot. % síranu amónneho,
 5,5 hmot. % dusičnanu amónneho,
 2,0 hmot. % zeolitu.

Príklad 5

Do procesu sa spôsobom vhodným s príkladom 1 dávkovali nasledovné suroviny:

11 kg/h koncentrovaného plynného amoniaku,
 24,5 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 54,2
 hmot. % P_2O_5 ,
 23,0 kg/h 93,8 % H_2SO_4 ,
 150 kg/h mletého fosforitu s obsahom 33,4
 hmot. % P_2O_5 granulometrického zloženia
 90 hmot. % častíc menších ako 0,150 mm,
 30,5 kg/h KCl s obsahom 61,1 hmot. % K_2O ,
 2,0 kg/h mletého prírodného zeolitu,

granuláciou sa získal produkt nasledovného priemerného zloženia:

9,0 hmot. % dusíka,
 18,4 hmot. % celkového P_2O_5 ,
 27,2 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme mletého fosforitu,
 25,1 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme polyfosforečnanov amónnych,
 47,7 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme fosforečnanov amónnych,
 18,6 hmot. % K_2O ,
 29,0 hmot. % síranu amónneho,
 2,0 hmot. % zeolitu.

Príklad 6

Do procesu sa spôsobom vhodným s príkladom 1 dávkovali nasledovné suroviny:

32 kg/h amoniakátu dusičnanu amónneho
 obsahujúceho 25,9 hmot. % NH_3 a 40,6
 hmot. % celkového dusíka,
 19,0 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 50,4
 hmot. % P_2O_5 ,
 12,5 kg/h 93,8 % H_2SO_4 ,
 25 kg/h mletého fosforitu obsahujúceho 32,7
 hmot. % P_2O_5 granulometrického zloženia
 80 % častíc menších ako 0,20 mm,
 21,5 kg/h KCl s obsahom 61,1 hmot. % K_2O ,
 2,5 kg/h zahustených sulfitových výpalkov.

Granuláciou sa získal produkt nasledovného zloženia:

12,9 hmot. % dusíka,
 17,8 hmot. % celkového P_2O_5 ,
 46 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo for-

me mletých fosforitov,
 54 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo for-
 me fosforečnanov amónnych,
 13,0 hmot. % K_2O ,
 15,7 hmot. % síranu amónneho.

Príklad 7

Do procesu sa spôsobom vhodným s príkladom 1 dávajú nasledovné suroviny:

15,5 kg/h amoniakátu dusičnanu amónneho
 obsahujúceho 25,9 hmot. % NH_3 a 40,6
 hmot. % celkového dusíka,
 3,5 kg/h koncentrovaného kvapalného amoniaku,
 26 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 50,4
 hmot. % P_2O_5 ,
 12 kg/h 91,8 % H_2SO_4 ,
 15 kg/h mletého fosforitu s obsahom 32,7
 hmot. % P_2O_5 , granulometrického zloženia
 80 hmot. % častíc menších ako 0,125 mm,
 30 kg/h KCl s obsahom 61,1 hmot. % K_2O ,
 5,5 kg mletého prírodného zeolitu,
 2,0 kg sulfitového výluhu.

Granuláciou sa získal produkt nasledujúceho priemerného zloženia:

9,1 hmot. % dusíka,
 18,1 hmot. % celkového P_2O_5 ,
 27,0 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme mletých fosforitov,
 73,0 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme fosforečnanov amónnych,
 18,3 hmot. % K_2O ,
 14,8 hmot. % síranu amónneho,
 5,5 hmot. % prírodného zeolitu.

Príklad 8

Do procesu sa spôsobom vhodným s príkladom 1 dávajú nasledovné suroviny:

8,0 kg/h koncentrovaného amoniaku,
 26,0 kg/h extrakčnej H_3PO_4 obsahujúcej 52
 hmot. % P_2O_5 ,
 12,0 kg/h 92,5 % H_2SO_4 ,
 15,0 kg/h mletého fosforitu s obsahom 33,1
 hmot. % P_2O_5 granulometrického zloženia
 80 hmot. % častíc menších ako 0,20 mm,
 30,5 kg/h KCl s obsahom 60,9 hmot. % K_2O ,
 14 kg/h kryštalického síranu amónneho,
 2,0 kg/h sulfitového výluhu.

Granuláciou sa získal produkt nasledujúceho priemerného zloženia:

8,9 hmot. % dusíka,
 18,4 hmot. % celkového P_2O_5 ,
 26,9 hmot. % z celkového P_2O_5 vo forme
 mletého fosforitu,
 5,4 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme polyfosforečnanov amónnych,
 67,7 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 vo
 forme fosforečnanov amónnych,
 18,5 hmot. % K_2O ,
 29 hmot. % síranu amónneho.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Granulované viaczložkové hnojivo obsahujúce 4 až 19 hmot. % celkového dusíka, 13 až 45 hmot. % celkového P_2O_5 , pričom 35 až 82 hmot. % z celkového obsahu P_2O_5 je vo forme fosforečnanov amónnych, 10 až 28 hmot. % K_2O vo forme chloridu draselného a/alebo síranu draselného a látky upravujúce fyzikálnochemické a mechanické vlastnosti, vyznačujúce sa tým, že obsahujú 5 až 48 hmot. % P_2O_5 , z celkového obsahu P_2O_5 , vo forme fosforitov a 0,3 až 45 hmot. P_2O_5 , z celkového obsahu P_2O_5 vo forme kondenzovaných fosforečnanov amónnych a ďalej obsahujú 7 až 35 hmot. % síranu amónneho.

2. Spôsob výroby granulovaných viaczložkových hnojív podľa bodu 1, zakladajúci sa na kontinuálne vedenej neutralizácii trihyd-

rogénfosforečnej kyseliny, alebo zmesi trihydrogénfosforečnej a sírovej kyseliny amoniakom a/alebo amoniakátom dusičnanu amónneho, pričom produkt neutralizačnej reakcie sa kontinuálne granuluje s tuhými surovinami a vratným materiálom, vyznačujúci sa tým, že k zabudovaniu fosforitu do granúl hnojiva dochádza po kontakte častíc fosforitu s reakčným produktom vysokoteplotnej neutralizácie spojenej s molekulárnou dehydratáciou produktu majúceho charakter taveninovo-paro-plynnej zmesi, pričom stupeň premeny monofosforečnavej zložky na lineárne kondenzované fosforečnany amónne v tavenine je 0,3 až 75 % a jej teplota je 145 až 395 °C, pričom hmotnotný pomer P_2O_5 v tavenine a P_2O_5 vo fosforite je 0,05 až 0,92.