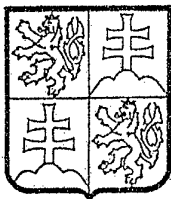


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 407

(21) Číslo přihlášky : 1068-89.K

(22) Přihlášeno : 20 02 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 05 C 9/02

(40) Zveřejněno : 12 02 91

(47) Uděleno : 20 03 92

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

- (73) Majitel patentu :
TEREN JÁN ing. CSc.,
HUTÁR EDUARD ing.,
GABČO MILAN ing. CSc., BRATISLAVA,
UHER PAVEL ing.,
ŽILKA MILOSLAV ing., TREŇČÍN
- (72) Původce vynálezu :
TEREN JÁN ing. CSc.,
HUTÁR EDUARD ing.,
GABČO MILAN ing. CSc., BRATISLAVA,
UHER PAVEL ing.,
ŽILKA MILOSLAV ing., TREŇČÍN

- (54) Název vynálezu : Spůsob výroby účinkom tlaku tvarovaných
viaczložkových hnojív

(57) Anotace :
Riešenie sa týka spôsobu výroby účinkom tlaku tvarovaných viaczložkových hnojív obsahujúcich časť alebo celý podiel dusíkatej zložky vo forme močovinoformaldehydového kondenzátu. Podstata riešenia spočíva v tom, že na aspoň jednu zložku hnojiva sa pred tvarovaním zmesi účinkom tlaku, za miešania, nanesie kvapalný predkondenzát močoviny a formaldehydu. Takto upravená zmes sa pri teplote 15 až 110 °C vystaví účinku lisovacieho-prítlačného tlaku a to bez, alebo v prítomnosti močoviny a/alebo v prítomnosti amonnych solí a/alebo v prítomnosti kyslo reagujúcich látok.

Spůsob výroby v zmysle riešenia sa môže výhodne uplatniť pri výrobe účinkom tlaku tvarovaných - tabletovaných, briketovaných, kompakáciou granulovaných, alebo extrudovaných organo-minerálnych alebo minerálnych hnojív, určených predovšetkým na zásobné hnojenie sadeníc, lesných, ovocných alebo okrasných drevín, dekoratívnych rastlín, na zásobné hnojenie špeciálnych kultúr, alebo na hnojenie trávnych porastov.

Vynález sa týka spôsobu výroby účinkom tlaku tvarovaných viaczložkových hnojív, obsahujúcich časť alebo celý podiel dusíkatej zložky vo forme močovinoformaldehýdového kondenzátu určených predovšetkým na zásobné hnojenie sadení lesných, ovocných alebo okrasných drevín, dekoratívnych rastlín, na zásobné hnojenie špeciálnych plodín, alebo hnojenie trávnych porastov.

V lesnom hospodárstve pri výsadbe sadeníc lesných drevín, ale tiež pri vysadzovaní okrasných a ovocných drevín, vínnej révy a chmelu je všeobecne veľmi výhodné, ak súčasne s výsadbou sadeníc možno do tesnej blízkosti koreňového systému mladšej rastliny zapraviť plnú dávku živných a prípadne tiež niektorých ďalších biologicky účinných látok (rastové stimulátory, pôdne insekticídy a fungicídy a pod.), ktoré sadenice potrebujú k svojmu zdravému vývoju v priebehu prvých 2 až 3 rokov po výsadbe. Podmienkou úspešného riešenia tohto problému je, aby živiny sa zo zapraveného hnojiva v priebehu uvedenej doby postupne uvoľňovali pokiaľ možno čo najrovnomernejšie, pričom hnojivo nesmie ani pri priamom styku s koreňovým systémom dreviny pôsobiť fyto toxicky vytváraním vysokej koncentrácie iónov v pôvodnom roztoku.

V zahraničí sa pre zásobné hnojenie lesných drevín vyrábajú niektoré typy špeciálnych hnojív. Agriform International Chemicals Inc. ponúka takýto typ kombinovaného hnojiva pod komerčným označením Agriform. Prípravok je určený pre zásobné hnojenie sadeníc ihličnatých lesných a tropických drevín a zabezpečuje im potrebnú výživu po dobu prvých dvoch rokov. Obdobný druh hnojiva vyrába pod obchodným označením Fertilin tiež firma rakúska Chomle Linz, ktoré je patentovo chránené tiež v ČSSR autorské osvedčenie č. 188 886.

Tabletované NPK hnojivo určené pre lesné porasty po ich vysadení pozostávajúce zo zmesi $(KPO_3)_n$ ako zdroja P_2O_5 a K_2O a kondenzačného produktu močoviny s nasýteným alifatickým aldehydom je predmetom anglického patentu 1 363 388. Japonský patent 5-2034-261 uvádza prípravu špeciálneho hnojiva určeného rovnako na zásobné hnojenie drevín dusikom, ktorého zdrojom je izobutylidendimochovina. Iný druh tvarovaných hnojív je predmetom maďarského patentu č. 27 409.

Obdobné typy tvarovaných hnojív sa uplatňujú tiež pri pestovaní dekoratívnych rastlín ozdobných listami alebo kvetmi.

V súvislosti s výskumom problematiky tabletovaných a briketovaných hnojív bolo v uplynulom období vytvorených niekoľko riešení na úrovni vynálezov i v ČSSR (autorské osvedčenia č. 201 231, 222 866, 222 867, patent č. 276 123).

Podobné typy špeciálnych hnojív sa v zahraničí a v poslednom období už i v ČSSR vyvíjajú tiež pre účely zásobného hnojenia trávnych porastov (napr. účinkom tlaku granulované hnojivo DUKOFERT - T). Hnojivá tohto typu sú určené predovšetkým pre zásobné hnojenie špeciálnych trávnych plôch, ako sú ihriská, cvičiská, štadióny, kúpaliská, parkové trávniky a iné rekreačné a okrasné zatravnené plochy.

V prípade všetkých typov vyššie uvedených špeciálnych tvarovaných hnojív je potrebné osobitnú pozornosť venovať riešeniu vhodného zdroja dusíkatej zložky, pričom doposiaľ u nás a v zahraničí známe riešenia uvádzajú hlavne použitie:

- rozmanitých kondenzačných produktov močoviny s rôznymi typmi aldehydov,
- prídavky látok spomaľujúcich účinok dusíkatej zložky,
- prídavky rôznych hydrofobizujúcich prísad a obalov,
- netradičné zdroje dusíkatej zložky prírodného alebo syntetického pôvodu obvykle s bielkovinovým typom väzby dusíka.

Aj keď prevážna väčšina spomínaných spôsobov používaných v súvislosti so zabezpečením pozvoľnej účinnosti dusíkatej zložky v tvarovaných hnojivách umožňuje ich prípravu a používanie, tieto majú tiež niekoľko nevýhod, z ktorých možno uviesť

predovšetkým tieto:

- zabezpečenie pozvoľného uvoľňovania dusíkatej zložky počas celého požadovaného obdobia účinnosti aplikovaného tvarovaného hnojiva;
- používanie z hygienického a ekologického hľadiska nie vždy úplne nezávadných zložiek (aldehydy, minerálne oleje, inhibítory funkcie mikrobiálnej a enzymatickej pôdnej mikroflóry ...);
- zložitosť a prevádzková náročnosť prípravy, resp. úpravy používanej dusíkatej zložky a jej zapravenia do finálneho tvarovaného hnojiva;
- neštandardnosť účinnosti tvarovaných hnojív, ktorá je obvykle závislá od presnosti dodržaním podmienok prípravy, resp. úpravy používanej dusíkatej zložky;
- obmedzená dostupnosť niektorých, v súvislosti s výrobou tvarovaných hnojív dnes navrhovaných dusíkatých zložiek (hlavne v prípade použitia dusíkatých surovín bielkovinového charakteru);
- obtiažna biologická degradovateľnosť vysokomolekulárnych dusíkatých produktov, najmä kondenzačného typu;
- relatívne nízka koncentrácia dusíka v niektorých zdrojoch dusíkatej zložky (hlavne v prípade použitia vysokomolekulárnych kondenzátov, získavaných reakciami močoviny s viacuhlíkatými aldehydmi a tiež v prípade používania dusíkatých surovín bielkovinovej povahy), čoho dôsledkom je neprijateľné zriadenie biologicky aktívnych zložiek vo finálnom tvarovanom hnojive, alebo nevýhodné zväčšenie jednotkovej častice tvarovaného hnojiva - tablety, brikety a podobne.

Prevažná väčšina dnes používaných spôsobov výroby uvedených účinkom tlaku tvarovaných hnojív pozostáva z prípravy jednotlivých zložiek, ich naváženia, homogenizácie, ktorá môže byť spojená s hydrofobizáciou povrchu zmiešavaných zložiek, vlastného tvarovania účinkom tlaku (tabletovanie, briketovanie, kompaktácie medzi váhami, extrudácie a pod.), v prípade kompaktácie a extrudácie ďalej z čiastočnej dezintegrácie, triedenia a prípadnej povrchovej úpravy tvarovaného produktu. V prípade tvarovania zmesi jej extrudáciou je súčasťou technológie obvykle i sušenie.

Vzhľadom na špecifické určenie tvarovaných hnojív predmetného typu je vzhľadom na ich viac, alebo menej dlhodobé pôsobenie potrebné venovať zvláštnu pozornosť riešeniu vhodného zdroja dusíkatej zložky.

Napriek tomu, že odborná a hlavne patentová literatúra uvádza viaceré riešenia tejto - v prípade predmetnej skupiny hnojív - kľúčovej otázky, vo výrobní praxi sa doposiaľ najviac rozšírilo používanie močoviny - formaldehydových kondenzátov. Tieto sa prejavujú kondenzáciou močoviny s formaldehydom, pričom reakcia je podľa typu pripravovaného kondenzátu katalyzovaná buď kyslým, alebo alkalickým prostredím. Výhodou je, že zmenou vzájomných pomerov, reagujúcich zložiek, ako aj zmenou pH a teploty možno v širokom rozmedzí meniť vlastnosti kondenzátov. Z hľadiska následného spracovania kondenzátu je tiež výhodné uskutočňovať reakciu medzi formaldehydom a močovinou, v prostredí vhodného rozpúšťadla, a pripravovať tak močovino - formaldehydové kondenzáty vo forme suspenzie, resp. po oddelení rozpúšťadla v jemne práškovitej forme. Aj keď spracovania močovino - formaldehydového kondenzátu v jeho práškovej forme do účinkom tlaku tvarovaných hnojív je možné, má takýto spôsob výroby tvarovaných hnojív niektoré nevýhody, z ktorých možno uviesť napríklad tieto:

- obmedzená dostupnosť močovino - formaldehydových kondenzátov v požadovaných množstvách a kvalite;
- neštandardná akosť niektorých komerčne dostupných typov kondenzátov (väčšinou sa jedná o produkty získavané v súvislosti s odstraňovaním formaldehydu z odpadných

- vôd), pričom sa v širokom rozmedzí mení ich rozpustnosť vo vode a produkty obsahujú i ďalšie z hygienicko-ekologického hľadiska nežiadúce prímiesy;
- problémy súvisiace s nehomogenitou zmesí určených na tvarovanie;
 - obvykle zlé tvarovanie vlatnosti zmesí - pružnosť kondenzátov ich nízka adhezivita, amorfný charakter kondenzátu a pod.;
 - relatívne vysoká cena práškovitých močovino-formaldehydových kondenzátov;
 - vysoká prašnosť pri manipulácii s týmto typom dusíkatej suroviny;
 - nízka úroveň hygieny a kultúrnosti práce pri manipulácii a spracovávaní práškovitých močovino-formaldehydových kondenzátov.

Prakticky všetky uvádzané nevýhody typické pre spôsob výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív na báze práškovitého močovino-formaldehydového kondenzátu odstraňuje a v celom rozsahu rieši spôsob výroby takýchto hnojív podľa vynálezu.

Podstata riešenia spočíva v tom, že na aspoň jednu alebo viacero zložiek hnojiva sa pred tvarovaním zmesi účinkom tlaku za miešania, nesie kvapalný prekondenzát močoviny a formaldehydu. Takto upravená zmes sa pri teplote 15 až 110 °C vystaví účinku lisovacieho-prítlačného tlaku a to bez, alebo v prítomnosti močoviny a/alebo v prítomnosti amónnych solí a/alebo v prítomnosti kyselín reagujúcich látok. Použitý kvapalný predkondenzát močoviny a formaldehydu má charakter roztoku, alebo neneutronovskej kvapaliny. Ako zvlášť vhodné sa ukázalo vo funkcii kvapalného močovino-formaldehydového kondenzátu používať niektoré z močovino-formaldehydových lepidiel. Ako vhodné amónne soli možno s výhodou použiť niektorý zo síranov a/alebo fosforečnanov amónnych a/alebo chlorid amónny.

Osobitne vhodnými kyslo reagujúcimi látkami pri spôsobe výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív v zmysle riešenia sa ukázali byť karboxylové a/alebo hydroxykarboxylové a/alebo minerálne kyseliny a/alebo niektorá z kyselín reagujúcich solí.

Ďalej uvedené príklady dokumentujú a bližšie ozrejmujú, avšak v žiadnom prípade nijako neobmedzujú predmet riešenia podľa tohto vynálezu.

Príklad 1

Do miešača typu Lödige sa predložilo 10,8 kg úsuškov hydínového trusu obohatených pri sušení lignosulfonátovým koncentrátom komplexu stopových prvkov. Takto obohatené úsušky hydínového trusu obsahovali:

- 3,48 hmot. % celkového dusíka,
- 4,29 hmot. % celkového P_2O_5
- 5,13 hmot. % celkového K_2O
- 0,88 hmot. % Fe
- 0,11 hmot. % Cu
- 0,35 hmot. % Mn
- 0,06 hmot. % Zn
- 0,2 hmot. % B
- 0,01 hmot. % Co
- 0,01 hmot. % Mo
- a 0,06 hmot. % Ti.

Ďalej sa do miešača predložilo 7,0 kg vopred na kolíkovom mlyne predomletej zmesi močoviny (3,50 kg), technického dihydrogénfosforečnanu amónneho, tzv. MAP (0,95 kg), síranu draselného (2,25 kg) a tiomočoviny (0,30 kg).

Po krátkodobej homogenizácii obsahu miešača sa postupne ďalej pridalo 3,90 kg mletého fosforitu, 0,4 kg kalcinovaného magnezitu, tzv. tehliarskej múčky a 1,0 kg mletého zeolitu (ZEOCHEM).

Potom sa homogenizátor uzatvoril, do chodu sa uviedlo i nožové miešadlo a cez komínový otvor sa najprv pridalo 25 ml 0,5%ného alkoholického roztoku kyseliny β -indolyloctovej a po krátkej homogenizácii ďalej v priebehu asi 1 minúty 1,9 kg močovino - formaldehydového predkondenzátu dodávaného pod komerčným označením DIAKOL - DM. Použitý predkondenzát mal medovitú konzistenciu (viskozita pri laboratórnej teplote : 800 mPas), podľa údajov výrobcu molárny pomer močoviny k formaldehydu bol v ňom rovný $1 : 1,65 \pm 0,5$ a jeho pH bolo rovné 7,6. Vplyvom prebiehajúcej kondenzačnej reakcii sa obsah homogenizátora po zadávkovaní močovino - formaldehydového lepidla DIAKOL mierne zohrial.

Hnedo - čierna homogénna zmes po vypustení z miešača sa spracovala na tabletovanom stroji do formy tabliet priemeru 48 mm a priemernej hmotnosti 43 kg. Takto pripravené tabletované organo - minerálne hnojivo bolo použité pre zásobné hnojenie sadeníc lesných drevín.

Príklad 2

Za účelom prípravy organo - minerálneho hnojiva určeného pre zásobné hnojenie trávnych porastov sa v homogenizátore typu Lödige zhomogenizovalo:

- 50,0 hmot. dielov sušeného hydinového trusu SUHYT
- 30,0 hmot. dielov práškovej močoviny
- 5,0 hmot. dielov kryštalického síranu hořečnatého
- 3,0 hmot. dielov jemne mletého dolomitu
- a 2,0 hmot. dielov kryštalickej kyseliny citrónovej.

K homogénnej zmesi sa za miešania pomaly pridalo 10,0 hmot. dielov močovino - formaldehydového lepidla DIAKOL - F. Použitý DIAKOL - predkondenzát močoviny a formaldehydu mal krémovitú konzistenciu, pričom podľa údajov výrobcu (Chemko n.p. Strážske) obsahoval $1,85 \pm 0,5$ mólu formaldehydu na mól močoviny.

Po dôkladnej homogenizácii sa pripravená zmes podrobila granulácii účinkom tlaku medzi dvoma proti sebe sa otáčajúcimi váhami. Kompaktáciou získaný nekonečný plást sa podrobil čiastočnej dezintegrácii, pričom z rozdrteného materiálu sa triedením odseparovala produkčná frakcia $1 \text{ mm} \leq d \leq 5 \text{ mm}$.

Podsitná a nadsitná frakcia sa vrátila na ďalšie spracovanie kompaktáciou.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív obsahujúcich časť alebo celý podiel dusíkatej zložky vo forme močovinoformaldehydového kondenzátu, vyznačujúci sa tým, že na aspoň jednu zložku hnojiva sa pred tvarovaním zmesi účinkom tlakovej sily, za miešania, naniesie kvapalný predkondenzát močoviny a formaldehydu a takto upravená zmes sa pri teplote 15 až 110 °C vystaví účinku lisovacieho-prietlačného tlaku a to bez, alebo v prítomnosti močoviny a/alebo v prítomnosti amónnych solí a/alebo v prítomnosti kyslo reagujúcich látok.
2. Spôsob výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kvapalným predkondenzátom močoviny a formaldehydu je kvapalné močovinoformaldehydové lepidlo.
3. Spôsob výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že amónnou solou je síran a/alebo fosforečnan a/alebo chlorid.
4. Spôsob výroby účinkom tlaku tvarovaných hnojív podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že kyslo reagujúcou látkou je niektorá z kyslých solí a/alebo niektorá z karboxylových a/alebo hydroxykarboxylových a/alebo minerálnych kyselín.