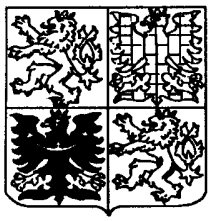
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 05.08.94

(32) 06.08.93

(31) 93/1569

(33) AT

(40) 15.02.95

(21) 1895-94

(13) A3

6(51)

C 05 F 3/00

C 05 C 9/00

(71) Agrolinz Melamin GmbH, Linz, AT;

(72) Hohenwarter Karl dr., Linz, AT;
Hofmair Wolfgang dipl.-ing., Wels, AT;

(54) Způsob snížení emise plynů z močůvky a prostředek k provádění tohoto způsobu

(57) Způsob snížení emise plynů z močůvky, postup spočívá v tom, že se k močůvce přidá účinné množství baktericidního prostředku a alespoň jedna sůl kyseliny dusičné. Řešení se týká rovněž prostředku k provádění uvedeného způsobu.

1895-94

- 1 -

Způsob snížení emise plynů z močůvky a prostředek k provádění tohoto způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu snížení emise plynů z močůvky skotu, vepřů a drůbeže a také z brýd. Vynález se rovněž týká prostředku k provádění uvedeného způsobu.

Dosavadní stav techniky

Při chovu hospodářských zvířat ve velkém měřítku se vytvářejí velká množství močůvky v případě chovu skotu, vepřů a drůbeže, podobný obsah dusíkatých látek mají také brýdy. Jak vyplývá z publikace European Fertilizer Manufactorers Association, září 1991, str. 1 až 8, je velké množství dusíku v močůvce ve formě amoniaku, unikajícího do atmosféry, ztraceno pro použití močůvky jako hnojivo. Uvedeným způsobem se množství dusíku snižuje, takže močůvka pak již není výhodným hnojivem. Mimoto zatěžuje přítomnost amoniaku v životním prostředí a zvláště prostředí ve stájích. Dále je například ze zprávy komise "Schutz der Erdatmosphäre" ze dne 25. a 26. 11. 1991 v Bonnu, SRN, která byla shrnuta v článku K. Isermann "Anteile der Landwirdschaft an der Emission klimarelevanter Spurengasse und ursachernorientierte Lösungsansätze zu ihrer hinreichenden Verminderung" známo, že se z močůvky uvolňují také podstatná množství oxidu uhličitého.

Ke snížení emisí amoniaku bylo podle EP 370 565 navrhováno přidávat do močůvky kyselinu dusičnou a/nebo sírovou a oxidační reakční činidlo, jako peroxid vodíku, čímž měl být obsah dusíku udržen na stálé hodnotě.

Vzhledem k tomu, že emise plynů by měly být sníženy pokud možno již ve stáji, není přidávání kyseliny dusičné a/nebo sírové k močůvce možné z bezpečnostních důvodů s ohledem na zvířata i na pracovníky ve stáji. Mimoto rozrušují uvedené kyseliny také podlahy stájí a stěny nádržek na močůvku.

Podstata vynálezu

Nyní bylo neočekávaně zjištěno, že emise amoniaku z močůvky je možno snížit tak, že se k močůvce přidá baktericidní prostředek a sůl kyseliny dusičné. Tímto způsobem je možno zcela neočekávaně účinně omezit emise amoniaku, takže se zlepší klima ve stájích a uchovávají se dobré vlastnosti močůvky jako hnojiva, pokud jde o vysoký obsah dusíku. Mimoto se sníží také nepříznivý vliv na životní prostředí vzhledem k tomu, že se nejen váže amoniak ve formě dusičnanu, nýbrž také oxid uhličitý ve formě uhličitanu a podlaha stáje zůstává čistá.

Podstatu vynálezu tedy tvoří způsob snížení emise plynů z močůvky, který spočívá v tom, že se k močůvce přidá účinné množství baktericidního prostředku a alespoň jedna sůl kyseliny dusičné.

Baktericidním prostředkem se rozumí prostředek, schopný zbrzdit růst bakterií v močůvce nebo bakterie v močůvce usmrtit. S výhodou se užije prostředku, který bakterie usmrcuje. Takové prostředky jsou známé, jde například o hexamethylentetramin (Urotropin), 1-kyanguanidin (dikyandiamid), 2-chlor-(6-trichlormethyl)-pyridin (nitrapyrin), thiosulfáty, síran měďnatý a peroxid vodíku.

Optimální množství baktericidního prostředku závisí na povaze močůvky a na chemické povaze a účinnosti baktericidního prostředku a je možno je pro každý jednotlivý případ snadno určit pomocí předběžných pokusů. V případě močůvky vepřů se ukázalo, že při použití urotropinu je zapotřebí 0,001 až 0,1 % hmotnostních, při použití dikyandiamidu 0,05 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost močůvky, aby bylo možno dosáhnout inhibice růstu bakterií nebo jejich usmrcení.

Soli kyseliny dusičné, které je možno vytvořit s celou řadou kovů, jsou dusičnany. Vzhledem k tomu, že v komplexech kovů může být rovněž obsažen jako vazná složka dusičnan a kovové ionty, zahrnují se pod uvedený pojem také komplexy kovů s obsahem dusičnanových vazných složek. Zvláště výhodné pro použití při provádění způsobu podle vynálezu jsou soli kyseliny dusičné nebo komplexy kovů s obsahem dusičnanových vazných složek, obsahující ionty kovů, které mohou tvořit nejen dusičnany, nýbrž také uhličitany. Při použití těchto látek mohou uvedené ionty kovů reagovat také s vyvíjejícím se oxidem uhličitým a vázat jej ve formě uhličitanu. Výhodné jsou dusičnany, zejména dusičnany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, zvláště výhodné jsou dusičnan sodný, draselný, hořečnatý a vápenatý. Nejvýhodnějším dusičnanem je dusičnan vápenatý. Dusičnan může být použit také v hydratované formě, příkladem této formy může být tetrahydrát dusičnanu vápenatého.

Sůl kyseliny dusičné se užívá v množství alespoň 0,05 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost močůvky. Optimální použité množství závisí na původu a stáří močůvky a je možno je snadno zjistit předběžnými pokusy. V případě močůvky vepřů je možno při použití 0,5 až 10 % hmotnostních dusičnanu účinně snížit emisi plynů.

Sůl a/nebo baktericidní prostředek je možno použít v pevné formě, ve formě roztoků nebo ve formě suspenze v rozpouštědle nebo ředidle. Jako rozpouštědlo se s výhodou užije voda, jako ředidlo je možno použít běžná organická ředidla, jsko ketony, alkoholy, alifatické uhlovodíky nebo ether. S výhodou se sůl pro snadnější promísení s močůvkou přidává ve formě vodného roztoku.

Baktericidní prostředek a sůl kyseliny dusičné je možno do močůvky přidávat odděleně nebo společně. S výhodou se obě láky přidávají společně, například ve formě příslušného prostředku. Tento prostředek rovněž tvoří součást podstaty vynálezu. Prostředek může obsahovat pouze pevné účinné složky a popřípadě rozpouštědlo nebo ředidlo, nebo může obsahovat ještě běžné pomocné látky. V tomto případě je možno připravit prostředek běžným způsobem, například smísením účinné látky s nosičem, například kapalným rozpouštědlem a/nebo pevným nosičem, popřípadě za použití povrchově aktivních látek, jako emulgátorů a/nebo dispergačních činidel a/nebo smáčedel a/nebo činidel pro tvorbu pěny a/nebo činidel pro stabilizaci suspenze. V případě použití vody je možno jako pomocná rozpouštědla použít například organická rozpouštědla. Z kapalných nosičů padají v úvahu především voda nebo alkoholy, jako ethanol, butanol, isopropanol nebo glykol a také ethery a estery. Z pevných nosičů je možno použít například přírodní hlinky, jako kaoliny, jíly, mastek, křídu, křemen, attapulgit, montmorillonit, infusoirovou hlinku nebo také syntetické produkty, například vysoce dispergovaný oxid křemičitý, oxid hlinitý a křemičitany, z pevných nosičů pro granuláty padají v úvahu například drcené a frakcionované přírodní minerální látky, jako kalcit, mramor, pemza, sepiolit nebo dolomit a pro systetické granuláty z anorganických a organických materiálů nebo pro granuláty z organických materiálů lze použít také mouku ze sága, drcené slupky koko-

sových ořechů, drcené kukuřičné nebo tabákové stonky. Z emulgačních prostředků a/nebo povrchově aktivních látek padají v úvahu například neionogenní nebo ionogenní látky, jako polyoxyethylensorbitanester oleje z loje, sodná sůl oleylmethyltauridu, estery polyoxyethylenu a nasycených alifatických kyselin, ethery polyoxyethylenu a nasycených alifatických alkoholů, například alkylarylpolyglykolether, dále alkylsulfonáty, alkylsulfáty, arylsulfáty a arylalkylsulfonáty a také hydrolyzáty bílkovin. Ze smáčedel je možno použít polyoxyethylované alkylfenoly, polyoxyethylované aminy kyseliny olejové nebo stearové, alkyl- nebo alkylfenylsulfonáty. Z dispergačních prostředků padají v úvahu například ligninsulfonáty nebo kondensační produkty arylsulfonátů s formaldehydem. Z činidel pro stabilizaci suspenze padají v úvahu především hlinky, jako attapulgit.

Je také možné přidávat prostředky pro snadnější přilnutí a zahušťovadla, jako jsou karboxymethylcelulosa, methylcelulosa, přírodní a syntetické polymery ve formě pášků, granulátů nebo latexů, například arabskou gumu, polyvinylalkohol nebo polyvinylacetát.

Prostředek může dále obsahovat látky, schopné vázat pachové látky nebo bránicí vzniku pachů, jako jsou řepkový olej, melasa, organické kyseliny a podle způsobu použití také další hnojiva, jako fosfáty, draslík, stopové prvky, například železo, mangan, bor, měď, kobalt, molybden nebo zinek.

Je také možno přidávat barviva, jako anorganické pigmenty, například oxid železitý, oxid titaničitý, ferrokyanátovou modř nebo organická barviva, jako alizarinová barviva, azobarviva a fralocyaniny kovů.

Prostředek obsahuje 5 až 100 % účinných látek, přičemž podíl baktericidního prostředku závisí na jeho účinnosti a je obecně nejvýše 20 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost účinných složek.

Účinné složky je možno použít jako takové, ve formě prostředků nebo ve formě, vznikající z těchto prostředků dalším ředěním, může tedy jít o roztoky, emulze, suspenze, prášky, pasty a granuláty. Smáčivé prášky jsou ve vodě rovnoměrně dispergovatelné prostředky, které kromě účinných látek a popřípadě ředidel nebo inertních nosičů mohou ještě obsahovat smáčedla. Emulgovatelné koncentráty je možno vytvořit rozpuštěním účinné látky v organickém rozpouštědle za přidání alespoň jednoho emulgačního prostředku. Poprašky je možno získat mletím účinné látky, popřípadě spolu s pevnými nosiči ve formě jemných prášků.

Prostředek je možno použít v koncentraci 5 až 100 %, vztaženo na účinnou složku, s výhodou se užívá v koncentracích 50 až 85 % hmotnostních.

K použití dochází s výhodou přímo ve stáji, přičemž účinné látky nebo prostředek, který je obsahuje, popřípadě po rozpuštění ve vodě a/nebo po zředění na požadovanou koncentraci je možno rozprášit nebo rozstřikovat. Prostředek je však možno přidávat také do močůvky, která již byla svedena na jedno místo, například do nádržky na močůvku s následným promísením obsahu.

Při styku močůvky se solí kyseliny dusičné a s baktericidním prostředkem vzniká roztok dusičnanu amonného, v němž je amonný ion stabilizován, takže se množství unikajícího amoniaku snižuje. V případě, že je ion kovu v soli kyseliny

dusičné vhodný také pro tvorbu uhličitanu, je možno současně vázat vyvíjející se oxid uhličitý jako uhličitan. Tímto způsobem se sníží celková emise plynů z močůvky. Přítomnost baktericidního prostředku bez soli kyseliny dusičné nebo přítomnost soli kyseliny dusičné bez baktericidního prostředku ke snížení emise amoniaku nestačí. Ze vzorku močůvky, k němuž byl přidán dusičnan vápenatý a urotropin se při dlouhodobém pokusu odpařilo přibližně 30 % dusíku ve formě amoniaku, kdežto ze vzorku nezpracované močůvky nebo ze vzorku, k němuž byl přidán pouze urotropin nebo pouze dusičnan se odpařilo přibližně 90 % dusíku ve formě amoniaku.

Ze vzorků močůvky, k nimž byl přidán dusičnan vápenatý, se viditelně vysrážel uhličitan vápenatý, což je důkazem, že došlo k účinné vazbě oxidu uhličitého.

Močůvka, v níž byl amoniak a popřípadě oxid uhličitý vázán ve formě dusičnanů, popřípadě uhličitanu, může být dále skladována jako hnojivo nebo zpracována obvyklým způsobem na pevné hnojivo. Tyto postupy jsou známé a není zapotřebí je dále popisovat.

Způsobem podle vynálezu je možno účinně snížit emise amoniaku a oxidu uhličitého z močůvky. Mimoto se ukázalo, že uložením baktericidního prostředku a soli kyseliny dusičné do nádržky pro močůvku je možno snížit tvorbu běžného povlaku na povrchu močůvky. Způsob podle vynálezu tedy znamená podstatný technický pokrok.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

100 g čerstvé močůvky vepřů bylo

a) nezpracováno

b) smíseno se 4,8 g vodného, 83,3% (% hmotnostní) roztoku $CaNO_3.4H_2O$,

c) smíseno se 4,8 g vodného roztoku s obsahem 83,3 % hmotnostních $CaNO_3.4H_2O$ a 3 % hmotnostní H_2O_2,

d) smíseno se 4,8 g vodného roztoku s obsahem 83,3 % hmotnostních $CaNO_3.4H_2O$ se 3 mg $CuSO_4$.

Směs byla ponechána 14 dnů a pak dalších 7 dnů na vodní lázni při teplotě 35 °C za lehkého povrchového probublávání zvlhčeného vzduchu. Pak byl stanoven obsah dusíku ve vzorcích a) až d) pomocí přístroje Autoanalyzer II (Technicon) při použití vnitřního standardu. Vzorek a) obsahoval na počátku pokusu 0,46 % hmotnostních dusíku ve formě amoniaku NH_3 a 0,0 % hmotnostních dusíku ve formě dusičnanu ($-NO_3$), vzorek b) až d) obsahoval 0,46 % hmotnostních dusíku jako amoniaku a 0,44 % hmotnostních dusíku jako dusičnanu. Po 14 dnech byly získány výsledky, uvedené v tabulce 1

T a b u l k a 1

dusík ve formě	a	b	c	d
NH_3	0,04	0,06	0,17	0,13
$-NO_3$	0,00	0,01	0,21	0,18

Výsledky, které byly získány po 14 dnech, zůstaly po dalším tádnu pokusu v podstatě nezměněny. Ve vzorku a) zůstalo tedy 9 %, ve vzorku b) 13 %, ve vzorku c) 37 % a ve vzorku d) 28 % původního obsahu dusíku ve formě amoniaku nezměněno.

Příklad 2

Pokus byl prováděn stejně jako pokus v příkladu 1, avšak byly vytvořeny následující směsi ze 100 g čerstvé močůvky vepřů:

a) směs se 41 mg urotropinu,

b) směs se 4,8 g vodného roztoku s obsahem 83,3 % hmotnostních $CaNO_3.4H_2O$ a 7 mg urotropinu,

c) směs se 4,8 g vodného roztoku s obsahem 83,3 % hmotnostních $CaNO_3.4H_2O$ s 0,2 ml kapalného didinu.

Na počátku pokusu obsahoval vzorek a) 0,52 % hmotnostních dusíku ve formě amoniaku a žádný dusík ve formě dusičnanu, vzorek b) a c) obsahoval 0,57 % hmotnostních dusíku ve formě amoniaku a 0,52 % hmotnostních dusíku ve formě dusičnanu. Po 7 a po 14 dnech bylo dosaženo hodnot, které jsou uvedeny v následující tabulce 2. Didin je známá kapalná baktericidní látka firmy SKW Trostberg AG, SRN a obsahuje 1-kyanguanidin, thiosulfát amonný a fosforečnan amonný.

T a b u l k a 2

dusík ve formě	a	b	c
NH_3 (7)	0,13	0,50	0,46
$-NO_3$ (7)	0,00	0,49	0,46
NH_3 (14)	0,04	0,40	0,40
$-NO_3$ (14)	0,00	0,33	0,39

Ve vzorku a) zbylo tedy po týdnu 25 %, ve vzorku b) 88 % a ve vzorku c) 81 % a po 14 dnech zbylo ve vzorku a) 8 % a ve vzorcích b) a c) ještě 70 % původního obsahu dusíku ve formě amoniaku. Ve vzorcích b) a c) byl mimoto prokázán uhličitan vápenatý.

Uvedené výsledky zůstaly po dalším týdnu trvání pokusu v podstatě beze změny.

Zastupuje:

1895-94

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob snížení emise plynů z močůvky, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se k močůvce přidá účinné množství baktericidního prostředku a alespoň jedna sůl kyseliny dusičné.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako baktericidní prostředek přidá hexamethylentetramin a/nebo 1-kyanguanidin a/nebo 2-chlor-(6-trichlormethyl)pyridin a/nebo peroxid vodíku a/nebo thiosulfát a/nebo síran měďnatý.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako sůl kyseliny dusičné užije dusičnan kovu, jehož kovový ion může vytvořit také uhličitan.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako sůl kyseliny dusičné přidává dusičnan alkalického kovu nebo dusičnan kovu alkalických zemin.

5. Způsob podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se sůl kyseliny dusičné přidává ve formě hydrátu.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se baktericidní prostředek k močůvce přidává v množství 0,001 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost močůvky.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se sůl kyseliny dusičné k močůvce přidává v množství alespoň 0,05 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost močůvky.

8. Způsob podle nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se baktericidní prostředek a sůl kyseliny dusičné k močůvce přidává ve formě prostředku spolu s běžnými pomocnými látkami.

9. Způsob podle nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se k močůvce navíc přídávají látky, schopné vázat pachy a/nebo hnojiva.

10. Prostředek pro snížení emise plynů z močůvky, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje účinné množství baktericidního prostředku a alespoň jednu sůl kyseliny dusičné.

Zastupuje: