



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

264 963

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 05 C 9/00

(22) Prihlášené 25 05 87

(21) PV 3781-87.A

(40) Zverejnené 15 12 88

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., GABČO MILAN ing. CSc.,
BRATISLAVA, KOPČANOVÁ ĽUDMILA doc. ing. CSc., NITRA

(54) Spôsob výroby tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický
dusík

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík, ktorý spočíva v tom, že zmes obsahujúca 65 až 99,5 hmotnostných percent močoviny, $\text{CO}/\text{NH}_2/2$ a 0,5 až 35 hmotnostných percent dikyanimidu, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ sa homogenizuje vo forme taveniny pri teplote 116 až 154 °C a pripravená tavenina sa rozstrekuje do chladiaceho média. Takto dochádza k stuhnutiu kvapiek taveniny do formy granuliek tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík. Ako efektívne sa ukázalo, ak zmes obsahuje 84 až 98 hmotnostných percent močoviny a 2 a 16 hmotnostných percent dikyanimidu, pričom je výhodné ak homogenizácia prebieha pri teplote 121 až 142 °C. Osobitne výhodné je, ak sa tavenina rozstrekuje do prúdu chladiaceho vzduchu.

Vynález sa týka spôsobu výroby tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík.

Úspešné plnenie čoraz náročnejších úloh v rastlinnej výrobe zvyšuje nároky na vedecký, kvalifikovaný prístup i k zvyšovaniu úrodnosti a kultúrnosti pôd celým komplexom agrotechnických opatrení.

Dnes je už dobre známe, že používanie vysokých dávok priemyselných hnojív pri nedostatočnej zásobe organickej hmoty v pôdach a nízkej sorbčnej schopnosti pôdy je nielen málo efektívne, ale môže i negatívne ovplyvňovať výšky úrod, zhoršiť ich kvalitu, môže spôsobovať okysľovanie pôd, rozrušovanie pôdných agregátov, čiže môže mať vplyv na zhoršovanie chemických i fyzikálnych vlastností pôd.

Presnými pokusmi sa zistilo, že dusík aplikovaný v hnojivách sa rastlinami využíva v priemere na 30 až 40 %. Straty dusíka sú tiež príčinou závažných ekologických problémov (Referáty a závery IX. svetového kongresu C.I.E.C. o priemyselných hnojivách, Budapešť, 11. až 16. jún 1984).

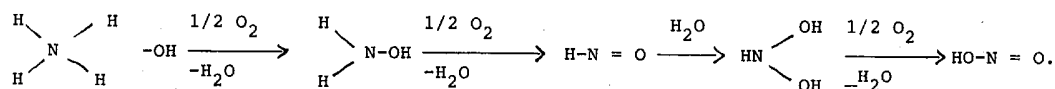
V poslednej dobe sa preto preverujú nové spôsoby efektívnejšieho využitia dusíka z hnojív, medzi ktorými zaberá významné postavenie použitie inhibítorov enzymatickej oxidácie amoniakálneho dusíka, ako i enzymatickej hydrolýzy amidického dusíka.

Vplyvom inhibítorov nitrifikácie dochádza v pôde k spomaleniu, alebo po určitú dobu až k úplnému zastaveniu premeny amoniakálneho na dusitanový dusík, čo umožňuje znížiť straty dusíka vyplavovaním alebo denitrifikáciou, vzhľadom k tomu, že amoniakálny dusík je v pôde podstatne menej pohyblivý než dusičnanový, prípadne dusitanový dusík.

Nitrifikácia je biologický enzymatický proces, pri ktorom sa oxidujú redukované dusíkaté látky s prechodným uvoľňovaním dusitanov a ich následnou oxidáciou na dusičnany. Zdrojom dusíka pre oxidáciu sú predovšetkým amonné soli (tzv. autotrofná nitrifikácia), prípadne aj organické dusíkaté látky (heterotrofná nitrifikácia). Tieto procesy zabezpečuje špecifická fyziologická skupina mikroorganizmov - nitrifikačná mikrofóra, ktorá procesmi oxidácie získava energiu pre svoje životné pochody.

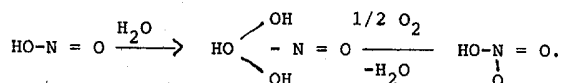
V procesoch autotrofnej nitrifikácie rozlišujeme dva základné stupne. V prvom sa oxiduje amoniak na dusitany (nitritácia), v druhom pokračuje oxidácia až na dusičnany (nitratacia).

Každý stupeň oxidácie zabezpečuje špecifická skupina autotrofných mikroorganizmov. Nitráciu vykonáva nitratačná mikrofóra reprezentovaná baktériami, predovšetkým z rodov *Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* a *Nitrosospira*. Biochemickú podstatu ich aktivity možno stručne vyjadriť zjednodušenou reakčnou schémou (ALEXANDER, M.: Soil Nitrogen. Madison - Wisconsin, 1965, s. 309/):



Aj následná oxidácia dusitanu na dusičnan je viazaná na funkciu špecifických tzv. nitratačných baktérií, reprezentovaných predovšetkým rodom *Nitrobacter*.

Pri značnom zjednodušení možno nitrataciu, ktorá je spojená najskôr s hydratáciou a potom s následnou oxidáciou a dehydratáciou:

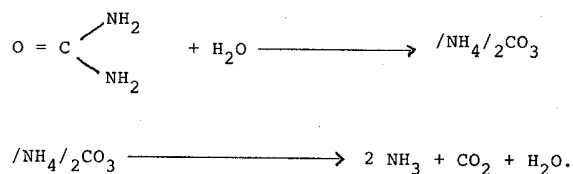


Uvádza sa (DELVIČ, K.: Krugovorot azota. Biosfera, Izd. Mir 1972), že energetický zisk nitrifikácie je asi 276 KJ a pri následnej nitratacii 73 KJ na mól.

Dusík močoviny, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ je pre rastliny priamo neprijateľný. Keďže močovina je obsiahnutá v moči ľudí a zvierat (ľudský moč obsahuje cca 2,4 %), v truse vtákov a hlavne plazov, močovina je tiež splodinou látkovej premeny niektorých húb a močovina sa stala významným priemyselným hnojivom, je pochopiteľné, že ďalší osud močovínového dusíka mikrobiológov už dávno zaujímal (KÁŠ, V.: Zemědělská mikrobiologie, SZN - Praha 1964, s. 207).

Rozklad močoviny na uhličitán amónny poznali už v 18. storočí, avšak až PASTEUR v roku 1862 dokázal jeho biochemický charakter. V kvasiacom moči objavil gulôčkovitú baktériu, ktorú nazval *Torula ammoniacale* a ktorú PASTEUR považoval za jediného pôvodcu rozkladu močoviny. COHN ju neskôr pomenoval ako *Micrococcus ureae*. Neskôr bolo v pomerne krátkom čase popísaných mnoho baktérií rozkladajúcich močovinu a to baktérií kokovitých (napr. *Planosarcina ureae*) a tyčinkovitých (napr. *Pacillus probatus*, *Urobacillus Leubii*), ktoré boli zahrnuté do zvlášťnej fyziologickej skupiny tzv. urobaktérií.

Močovinu štiepia tieto baktérie enzýmom ureázou na uhličitán amónny, ktorý sa ďalej ľahko rozkladá na amoniak, oxid uhličitý a vodu:



Okrem ureobaktérií sú schopné močovinu rozkladať i viaceré iné baktérie, najmä baktérie amonizačné (*Bact. vulgare*, *Pseudomonas fluorescens* a pod.). Dokonca sa uvádza, že táto schopnosť nie je ani u iných mikróbov vzácná. Urobaktérie majú však tú špecifickú vlastnosť, že znášajú značne vyššiu koncentráciu močoviny i uhličitánu amónneho a v súvislosti s tým aj značné alkalické prostredie. Tieto sú v prírode rozšírené, pričom najviac je ich v dobrých humózných pôdach, v maštálnom hnoji a v odpadných komunálnych vodách miest (KÁŠ, V.: Zemědělská mikrobiologie, SZN-Praha 1964; PEJVE, J. V.: Biochemia půd. SVPL-Bratislava, 1966).

Dnes poznáme už niekoľko desiatok chemických látok schopných selektívne potláčať aktivitu nitrifikačnej mikrofluóry - inhibítorov nitrifikácie. Patentované sú napríklad tieto inhibítory: 2-chlór-6-trichlórmetylpyridín ("NITRAPYRIN", "N-SERVE"), 4-amino-4H-1,2,4-triazolhydrochlorid ("ATC"), 2-merkapt-1,3,4-triazol ("MT"), amidinotiomočovina ("ATU"), 2,4-dichlór-anilín, N-/2,5-dichlór-fenyl/sukcinimid, 2-merkaptobenzotiazol ("MBT"), dikyanimid (dikyandiamid), 2-amino-4-chlór-6-metyl-pyrimidin ("AM"), 2-/4-aminofenylsulfonylamido/ tiazol ("CIBAZOL", "ST"), 1-karbamoil-3/5/-metylpyrazol ("KMP") (HAUCK, R. D.: Mode of Action of Nitrification Inhibitors. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison 1980; TOMAN, J. - SOCHA, J.: Zefektivnění využití dusíku v zemědělství - nitrifikační inhibitory. Chemické listy, 75 (1981), s 743 až 752; SLANGEN, J.H.G. - KERK-HOFF, P.: Nitrification inhibitors in agriculture and horticulture: A literature review. Agricultural University, De drejen 3, 6 703 BC Wageningen, Netherlands).

V záujme zvýšenia využitia dusíka obsiahnutého v močovine vyrábanej pre výživu rastlín sa hlavne v poslednom období výskumne hľadajú spôsoby výroby kombinovaných prípravkov obsahujúcich močovinu a inhibítory ureázy a nitrifikácie.

Hnojivá na báze močoviny a inhibítorov ureázy sú obsahom napríklad týchto prác: pat. NSR č. 3 322 724 (bromo-nitro alkány), Aut. osved. NDR č. 215 075 (komplexy fenyléster diamidu kyseliny fosforečnej), Aut. Osved. NDR č. 157 611 (Na, Cu, Mn a Zn - ditiokarbamáty), pat. Europa č. 119 495 (S-hydrokarbyldiamid fosforo-triolát), pat. USA č. 4 528 020 (kyselina hydroxaminová, diaminofosfínové zlúčeniny), pat. USA č. 4 518 413 (polyfosforodiamidové

zlúčeniny), pat. USA č. 4 517 005 (amínofenolové zlúčeniny), pat. č. 4 517 002 (viaceré fosforodiamidy s rôznymi substituentami) a pat. USA č. 4 462 819 (kyselina aminobenzénboritá).

Močovina v kombinácii s rôznymi inhibítormi nitrifikácie je predmetom napríklad týchto odborných prác a patentov: MICHAJLOV, Ju. I. a spol.: Chim. Prom. 1986, č. 6, 344 až 6; MICHAJLOV, Ju. I. a spol.: Chim. Prom. 1985, č. 2, 97 až 99 ("N-SERVE"); MICHAJLOV, Ju. I. a spol.: Chim. Prom. 1985, č. 9, 540 až 43 (4-amino-1,2,4-triazol); Aut. osvedč. ZSSR č. 1 213 014 (metylpyrazol, aminotriazol, cheláty medi, kobaltu a zinku).

Využitie dikyanimidu (dikyandiamidu), $\text{NH}_2\text{C}/\text{NH}_2\text{CN}$ na inhibovanie pôdnej mikrobiálnej oxidácie $\text{N}-\text{NH}_4$, je známe už od dvadsiatych rokov tohoto storočia (ALLISON, F. E. a spol.: Journal of Agricultural Research 28, 971 až 975, 1924; Ibid. 30, 419 až 429, 1925). Z patentovej rešerše vyplynulo, že už je tiež známy väčší počet priemyselných hnojív obsahujúcich dikyanimid. Rovnako sú dnes už známe i dusíkaté hnojivá obsahujúce močovinu a dikyanimid.

BUECHLER, K. vo svojom patentovom spise Ger. Offen č. 2 531 962 popisuje prípravu hnojiva na báze močoviny spôsobom nabaľovacej granulácie za použitia jedlého oleja, emulgátora a dikyandiamidu.

KASANO, K., HATA, J. patentovali (Japan Kokai Tokyo Koho 80 51, 790) granulované NPK hnojivo typu 16-10-14, ktoré bolo obalené dikyandiamidom.

Spôsob výroby viaczložkových hnojív spočívajúci v prevrstvovaní hnojivých zložiek mletým a preosiatym dikyandiamidom s kremelinou, bentonitom alebo kaolinom je predmetom patentu japonskej firmy ASAHI CHEMICAL IND KK (Japan. Kokai 85-045 157).

Obdobne USHIODA, T. a spol. (CHISSO ASAHI FERTILIZER Co., Ltd.) patentovali granulované hnojivo obaľované fosforečnanmi horečnatými s prídavkom dikyandiamidu (Japan. Koaki 73 90, 850).

Granulované dusíkaté hnojivá s obsahom nitrifikačného inhibítora, napríklad dikyandiamidu, pričom veľkosť granúl sa pohybuje od 6 do 10 mm, možno podľa NSR patentu č. 3 237 905 vyrábať lisovaním alebo nabaľovacou granuláciou zmesi močoviny a/alebo síranu amónneho s prídavkom 1 až 30 % dikyandiamidu.

Obdobný typ dusíkatých priemyselných hnojív patentovali tiež SOUBIES, L. a GADET, R. (Office National Industriel de l'Azote) vo Francúzsku (Francúzsky pat. č. 1 232 366).

Aj keď použitím dikyandiamidu pri výrobe granulovaných hnojív sa podarilo zvýšiť agrochemickú účinnosť týchto hnojív, najmä stupeň využitia v nich obsiahnutej dusíkatej zložky, spôsob ich výroby je obvykle značne komplikovaný a značne náročný na spotrebu technologickej energie. Rovnako použitím známych spôsobov ich výroby sa pozitívne neovplyvňujú skladovacie a manipulačné vlastnosti finálnych produktov.

Teraz sa zistilo, že tuhé priemyselné hnojivá obsahujúce amidický dusík, obsahujúce 65 až 99,5 hmotnostných percent močoviny, $\text{CO}/\text{NH}_2/2$ a 0,5 až 35 hmotnostných percent dikyanimidu, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ možno pripravovať tak, že tieto sa homogenizujú vo forme taveniny pri teplote 116 až 154 °C, pričom pripravená tavenina sa rozstrekuje do chladiaceho média, čím dochádza k stuhnutiu kvapiek taveniny do formy granuliek tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík.

Štúdiom fázových rovnováh binárneho systému močovina-dikyanimid sa zistilo, že v sústave dochádza vo forme taveniny k tvorbe močovino-dikyanimidového aduktu, pričom eutektikum systému je možno charakterizovať 30,5 %-ným obsahom dikyanimidu v jeho binárnej zmesi s močovinou a teplotou topenia 116 °C.

Pre dosiahnutie potrebných agrochemických vlastností produktu sa pri zohľadnení ekonomickej náročnosti ich prípravy ukázalo ako zvlášť výhodné ak taveninová zmes pred granuláciou obsahuje 84 až 98 hmotnostných percent močoviny a 2 až 16 hmotnostných percent dikyanimidu. Pritom je účelné v záujme dosiahnutia potrebných reologických vlastností taveniny a potláčania priebehu nežiadúcich vedľajších reakcií uskutočňovať homogenizáciu močoviny s dikyanimidom pri teplote vyššej než 121 a nižšej než 142 °C. Granuláciu taveniny možno realizovať po jej rozptýlení do formy kvapiek, účinkom odstredivej sily, alebo rôzne veľkého tlaku, do plynného, alebo kvapalného chladiaceho média. Z prevádzkového hľadiska sa ukázalo dostatočne účelné, ak sa pripravená tavenina močoviny a dikyanimidu rozstrekuje do prúdu chladiaceho vzduchu, čo sa prevádzkovo využíva i pri výrobe granulovanej, bežne vyrábanej močoviny.

Z vlastností študovanej binárnej taveninovej sústavy vyplýva, že prídavkom dikyanimidu v množstve podľa nášho vynálezu sa významne znižuje teplota topenia zmesi (pri obsahu 30,5 hmot. % dikyanimidu v zmesi až na teplotu 116 °C), z čoho vyplýva i nižšia energetická náročnosť jej tavenia v porovnaní s tavením samotnej močoviny pri niektorých technológiach jej granulácie (KOZYRO, A. A. - DALIDOVICH, S. V. - KRASULIN, A. P.: Teploemkost, entalpija plavleniya i termodinamicheskie svoystva mocheviny. Ž. Prikl. Chim., 1986, 59, č. 7, 1 456 až 1 459).

Prítomnosť dikyanimidu v dusíkatom hnojive pripravovanom spôsobom podľa vynálezu priaznivo ovplyvňuje jeho kryštalickú štruktúru /pravdepodobne dochádza k tvorbe aduktu medzi zložkami tvoriacimi základ hnojiva), čo sa pozitívne prejavuje na skladovacích, dopravných a manipulačných vlastnostiach finálneho produktu (FILIPESCU, L. a spol.: Proprietatile structurale si rezistentia mecanica a ureei granulate. Rev. Chim. 1986, 37, č. 5, 287 až 292).

Vysoký stupeň homogenity dikyanimidu v dusíkatých hnojivách vyrábaných spôsobom podľa vynálezu vytvára predpoklady pre dlhodobú a rovnomernú účinnosť dusíkatej zložky obsiahnutej v hnojive pri podstatnom znížení jej strát v dôsledku mikrobiálnej oxidácie dusíka.

Vzhľadom na vysoký obsah dusíka v dikyanimide, $\text{NH}_2\text{C}/\text{NH}/_2\text{CN}$ (66,63 % N) nedochádza pri výrobe dusíkatých hnojív spôsobom podľa vynálezu k zníženiu koncentrácie dusíkatej zložky vo finálnych produktoch, ale práve naopak k jeho zvýšeniu.

Ďalej uvádzané príklady ilustrujú, ale v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

V záujme určenia vlastností binárnych sústav močovina-dikyanimid charakterizovaných rôznymi zastúpením zložiek v študovanej sústave sa tieto študovali polytermickou metódou - určením tzv. kriviek chladnutia.

Vyhodnotením grafických závislostí typu $t = f$ (času) sa pre sústavy obsahujúce popri močovine ešte i 5 až 50 hmot. % dikyanimidu získali tieto údaje o teplotách charakterizujúcich sledovanú fázovú zmenu:

Obsah dikyanimidu, $\text{CNH}_2/\text{NH}/_2\text{CN}$ v taveninovej zmesi s močovinou (hmot. % $\text{CNH}_2/\text{NH}/_2\text{CN}/$	Určená teplota študovanej fázovej zmeny sústavy (°C)
5	131,9
10	129,3
15	125,2
20	120,0
25	116,3
30,5	116,0
35	135,6
40	147,8
45	154,4
50	158,9

Z priebehu nameranej závislosti, charakterizujúcej fázovou rovnováhou vyplynulo, že do obsahu 30,5 hmot. % $\text{CNH}_2/\text{NH}_2\text{CN}$ v sledovanom binárnom systéme sa teplota fázovej rovnováhy so zvyšovaním obsahu dikyanimidu znižuje až po 116°C (pravdepodobne teplota fázovej premeny eutektickej zmesi) a pri ďalšom zvýšení jeho obsahu v sústave prudko stúpa až nad teplotu bodu topenia čistej močoviny ($132,7^\circ\text{C}$).

P r í k l a d 2

V rámci laboratórneho pokusu sa v kovovej nádobke umiestnenej v olejovom temperačnom kúpeli, udržiavanom na teplote $132 \pm 2^\circ\text{C}$, roztavilo 880 g technickej močoviny a 120 g technického dikyanimidu, $\text{CNH}_2/\text{NH}_2\text{CN}$. Homogénna tavenina sa potom z duplikovanej, cirkulujúcim olejom teploty $132 \pm 2^\circ\text{C}$ vyhrievanej nádoby cez vyhrievané hrdlo opatrené regulačným kohútom, po kvapkách vypustila do nádoby naplnenej metylsilikónovým olejom "Lukoil", ktorý cirkuloval cez vodný chladič. Kvapky taveniny počas pádu v stĺpci oleja vytvorili symetrický guľovitý tvar a po stuhnutí sa zhromažďovali na dne nádoby s chladiacim olejom. Oddelením granuliek od oleja sa takto získal cca 1 kg granulovaného dusíkatého hnojiva obsahujúceho 48,6 hmot. % celkového dusíka.

P r í k l a d 3

Do taviča kryštalickej močoviny, nachádzajúceho sa nad prilačnou - granulačnou vežou výšky cca 45 m a priemeru 13 m, sa pneumatically cez cyklónový odlučovač ukončený turniketovým uzáverom, priemerne hodinovo dávkovalo 11,25 t kryštalickej močoviny z odstrediviek a 1 250 kg technického dikyanimidu, $\text{CHN}_2/\text{NH}_2\text{CN}$.

Teplota v taviči sa ohrevom tlakovou parou udržiavala na 135 až 138°C .

Homogénna tavenina kontinuálne natekala pod hydrostatickým tlakom, cez filter do granulačných "sít" a z nich vytekala vo forme kvapiek do vnútra granulačnej veže.

Chladiaci vzduch, nasávaný do granulačnej veže výkonným ventilátorom, sa privádza do veže prostredníctvom rozdeľovača chladiaceho vzduchu, nachádzajúceho sa v spodnej časti granulačnej veže. Kvapôčky homogénnej zmesnej taveniny v prúde chladiaceho vzduchu prúdiaceho granulačnou vežou postupne tuhnu, padajú na kónické dno, odkiaľ sú vyhrabávačom postupne vynášané k zbernému otvoru produktu.

Uvedeným spôsobom sa hodinovo vyrábalo priemerne 12,5 t tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho 48,2 hmot. % celkového dusíka, vyznačujúceho sa jeho podstatne vyšším využitím v porovnaní s bežne vyrábanou močovinou.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík vyznačujúci sa tým, že zmes obsahujúca 65 až 99,6 hmotnostných percent močoviny, $\text{CO}/\text{NH}_2/2$ a 0,5 až 35 hmotnostných percent dikyanimidu, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4$ sa homogenizuje vo forme taveniny pri teplote 116 až 154°C , pričom takto pripravená tavenina sa rozstrekuje do chladiaceho média za stuhnutia kvapiek taveniny do formy granuliek tuhého priemyselného hnojiva obsahujúceho amidický dusík.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zmes obsahuje 84 až 98 hmotnostných percent močoviny a 2 až 16 hmotnostných percent dikyanimidu.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že tavenina sa homogenizuje pri teplote 121 až 142°C .

4. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že pripravená tavenina sa rozstrekuje do prúdu chladiaceho vzduchu.