

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 901

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 16b, 9/00

Zgłoszono: 24.II.1967 (P 119 149)

Pierwszeństwo: 24.II.1966 Stany
Zjednoczone
Ameryki

MKP C05c 9/00

Opublikowano: 15.III.1974

Twórca wynalazku: Jonas Kamlet

Właściciel patentu: Edna Yadvén Kamlet, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania nawozu biuretowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu biuretowego, w którym zawartość azotu asymilowanego przez rośliny może być przyswajana z szybkością równomierną przez dłuższy okres czasu, na drodze reakcji autokondensacji mocznika.

Wiele zbóż, zwłaszcza tych o wysokim zapotrzebowaniu na azot, wymaga kilku dawek nawozów w czasie okresu wegetacyjnego. Ponieważ jednorazowe stosowanie całego zapotrzebowania nawozu azotowego na okres wegetacyjny powoduje zazwyczaj „wypalanie” i rozległe szkody lub zniszczenie zbóż, często potrzebne jest dostarczanie tego azotu za pomocą kilku zwiększających się dawek. Celem wynalazku jest otrzymanie takiego składu nawozu azotowego, który by wyzwalał azot asymilowany przez rośliny w przedłużonym okresie czasu tak, aby nawóz wymagany na cały okres wegetacyjny można było bezpiecznie zastosować w jednej lub w dwóch dawkach bez szkody dla zbóż. Pozwoli to na znaczną oszczędność pracy, sprzętu i ułatwi składowanie nawozu.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.768.895 podano stosowanie produktów autokondensacji mocznika jako nawozu azotowego. Określenie „produkty autokondensacji mocznika” zastosowane w amerykańskim opisie patentowym nr 2.768.895 i w niniejszym wynalazku odnosi się do mieszaniny biuretu, triuretu, tetrauretu, pentauretu, kwasu cyjanurowego, amelidu, cyjanianu amonowego i ameliny, przy czym biuret stanowi główny składnik tej mieszaniny otrzymanej przez autokondensację mocznika. Jak podano w wyżej wymienionym patencie w czasie ogrzewania mocznika bez katalizatorów w temperaturze 120°

2 –205°C pod ciśnieniem atmosferycznym, niższym lub wyższym od atmosferycznego zachodzą reakcje autokondensacji z wydzielaniem się gazowego amoniaku.

Głównym produktem wytworzonym przy tych reakcjach autokondensacji jest biuret, $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$, o temperaturze topnienia 190–193°C. Innymi produktami autokondensacji, wytworzonymi w powyższej reakcji w ilościach zmieniających się od śladów do kilku procent są: triuret, $\text{NH}_2\text{CONHCONHCONH}_2$, o temperaturze topnienia 231°C, tetrauret o temperaturze topnienia 186°C, pentauret o temperaturze topnienia 235°C, kwas cyjanurowy o temperaturze topnienia 360–370°C, amelid o temperaturze topnienia 170–175°C, cyjanian amonowy NH_4CNO , o temperaturze topnienia 80–81°C i amelina o temperaturze topnienia 200–210°C.

Stwierdzono, że produkt otrzymany przez ogrzewanie mocznika w temperaturze 120°–205°C pod ciśnieniem atmosferycznym, niższym lub wyższym od atmosferycznego zawiera 30–70% produktów autokondensacji mocznika (określonych powyżej), przy czym pozostałe 70–30% stanowi nieprzereagowany mocznik (zależnie od metody prowadzenia reakcji autokondensacji). Mieszaninę tę stosuje się bezpośrednio bez dalszej obróbki jako nawóz azotowy zawierający szybko absorbowany, rozpuszczalny mocznik z wolno absorbowanymi, stosunkowo nierozpuszczalnymi produktami autokondensacji mocznika.

Stwierdzono ponadto, że opisane powyżej produkty autokondensacji mocznika ulegają zasadniczo ilościowej hydrolizie w glebie i ostatecznie wydają cały zawarty w nich azot w postaci amoniaku, który wówczas przyswajany jest przez

4

1

1

1

2

2

3

3

4

3

1

1

1

Drugi cykl	79%
Trzeci cykl	89%
Czwarty cykl	92%
Piąty cykl	92%

Stosując produkt biuretowy otrzymany w czasie pierwszego cyklu (nazywany w dalszym ciągu „biuretem”) przeprowadzono szereg doświadczeń w doniczkach cieplarnianych celem oceny tego produktu jako takiego i w mieszaninach z nawozami szybko wyzwalającymi azot. Dla zapewnienia warunków optymalnej reakcji dla dodanych nawozów azotowych, trawy doświadczalne (kontrolne) uprawiano w glebie piaszczysto-gliniastej o pH—4,5.

Zmieszano 4 gatunki wieloletniego rajgrasu (angielskiego) i nasiona te wybrano jako wskaźnik roślin, ponieważ trawa ma duże zapotrzebowanie na azot i może być zbierana w częstych odstępach czasu.

Nasiona wysiano do doniczek o pojemności około 7,6 l, przy czym powierzchnia każdej doniczki wynosiła 929,03 cm², a ciężar jej zawartości około 9,07 kg.

Obróbka podstawowa polegała na dodaniu 50 g dobrej ziemi ogrodowej jako organizmu inokulującego dla bakterii nitryfikujących i jako źródła potrzebnych pierwiastków śladowych, z dodatkiem 2,5 g dolomitu (stopień rozdrobnienia 100), 3,0 g P₂O₅ (w postaci superfosfatu) i 1,2 g K₂O (w postaci siarczanu potasowego) na doniczkę. Materiały te zmieszano dokładnie z ziemią piaszczysto-gliniastą w doniczkę i wysiano nasienie trawy w ilości 500 nasion na doniczkę, odstawiając ją do wegetacji na 9 miesięcy bez dodawania nawozów azotowych. Na zakończenie tego wstępnego okresu wegetacji wszystkie doniczki z trawą o wysokości powyżej 3,8 cm ostrzyżono i trawę odrzucono.

Ta wstępna obróbka w dużym stopniu usunęła źródło początkowego azotu obecnego w glebie i w organizmie inokulującym. Badane nawozy azotowe stosowano następnie w obróbce powierzchniowej w ilości 0,02 kg N na m² i 0,04 kg N na m². Następnie rośliny z doniczek strzyżono co 2 miesiące, a zebrane ilości z doniczek suszono, ważono i analizowano na całkowitą zawartość azotu.

Doświadczenia zakończono po 10-miesięcznym okresie wegetacji, a na zakończenie zebrano koronę roślin i korzenie i podobnie przeprowadzono ich analizę. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicy 1. Jako źródła azotu zastosowano: biuret, 1/3 biuretu i 2/3 NH₄NO₃, 2/3 biuretu i 1/3 NH₄NO₃, 1/3 biuretu i 2/3 (NH₄)₂SO₄, 2/3 biuretu i 1/3 (NH₄)₂SO₄. W tablicy w pierwszym wierszu podano zawartość azotu w zebranym materiale, a w drugim wierszu — całość odzyskanego azotu w miligramach.

Powyższe dane wykazują, że nawóz wytworzony sposobem według wynalazku można skutecznie stosować w celu uzyskania stosunkowo równomiernego i jednakowego wyzwalań azotu w czasie okresu wegetacji. Aczkolwiek stosowanie samego produktu biuretowego prowadzi do wolniejszego wyzwalań azotu w ciągu pierwszych dwóch miesięcy, to całość wydzielonego azotu w ciągu 10-miesięcznego okresu jest zasadniczo taka sama jak przy pozostałych sześciu mieszanych nawozach azotowych. Najkorzystniejszymi nawozami stosowanymi w rolnictwie są te, które za-

wierają źródło azotu szybko przyswajalnego i stosunkowo mało kosztownego, takie jak mocznik, azotan amonowy lub siarczan amonowy oraz źródło azotu powoli przyswajalnego, takie jak produkt biuretowy według wynalazku.

W celu zbadania przyswajalności azotu z tych nowych nawozów i oznaczenia względnie całkowitego zużycia azotu, przeprowadzono następujące doświadczenia.

Doniczki kwiatowe, takie jak w poprzednim doświadczeniu obsiano jęczmieniem w ilości 10 ziarn na doniczkę. Po 2 tygodniach rośliny w doniczkach przetrwano pozostawiając po 5 roślin. W ten sposób potraktowano 20 doniczek. Do 4 doniczek dodano 1,0 g azotu w postaci samego biuretu i mieszanin (50 : 50) biuretu z azotanem amonowym, siarczanem amonowym lub mocznikiem. Cztery doniczki pozostawiono nienawożone jako sprawdziany.

Rośliny jęczmienia rosły przez 3 miesiące, po czym usunięto je całkowicie (z korzeniami), a w doniczkach zasadzono gorczycę białą dla wykorzystania pozostałego azotu. Biała gorczyca rosła przez 4 miesiące, po czym usunięto całe rośliny. Oznaczono wówczas w każdym przypadku suchą substancję, zawartość azotu i całość zużytego azotu.

Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

Wyniki te nie ustępują wynikom odzyskiwania azotu z innych przemysłowych nawozów azotowych.

Dla zbadania nitryfikacji biuretu przez bakterie glebowe, 20 mg biuretu zmieszano z 100 mg dobrej ziemi ogrodowej. Oznaczono azotany w glebie dla kontroli (jako sprawdzian) i w mieszaninie (utrzymywanej w doniczkę w warunkach cieplarnianych) w okresach dwutygodniowych. Zwiększenie się azotanu na skutek nitryfikacji biuretu wskazuje na następujące szybkości przemiany: 2 tygodnie — 17,8%; 4 tygodnie — 37,0%; 6 tygodni — 59,8%; 12 tygodni — 88,0%; 18 tygodni — 92,6%.

Wszystkie te wyniki wskazują na to, że biuret zmieszany z nawozami azotowymi szybko wyzwalającymi azot stanowi skuteczny nawóz „zapasowy” powoli wyzwalający azot. W czasie powyższych doświadczeń nie zaobserwowano żadnego działania toksycznego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu biuretowego na drodze reakcji autokondensacji mocznika przez ogrzewanie go w temperaturze 120—205°C, znamienny tym, że produkty autokondensacji mocznika i nieprzereagowany mocznik rozpuszcza się we wrzącej wodzie, a powstały wodny roztwór ochładza się do wytrącenia się osadu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że osad biuretu oddziela się od roztworu wodnego, który odparowuje się do sucha, a suchą pozostałość zwraca do obiegu do stadium autokondensacji mocznika.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że suchą pozostałość przed zawróceniem do obiegu miesza się z mocznikiem.

Tablica I

Źródło azotu	2 miesiąc zbiór	4 miesiąc zbiór	6 miesiąc zbiór	8 miesiąc zbiór	10 miesiąc zbiór	Korzenie i korona	Całość odzyskanego azotu w mg
nie ma	2,7% 62,4	2,8% 31,6	2,4% 30,4	2,1% 31,8	2,3% 34,6	1,0% 119,7	310,5
0,02 kg azotu na m ²							
1/3 biuretu	3,6%	3,8%	3,1%	3,0%	3,1%	2,1%	
2/3 mocznika	124,6	126,8	100,4	79,6	80,4	290,4	802,2
2/3 biuretu	3,7%	3,9%	3,4%	3,4%	3,6%	2,8%	
1/3 mocznika	130,4	124,0	107,8	90,8	81,6	320,4	855,0
1/3 biuretu	3,4%	3,4%	3,0%	2,9%	3,2%	2,8%	
2/3 NH ₄ NO ₃	118,6	117,9	118,6	84,0	78,4	299,0	816,5
2/3 biuretu	3,7%	3,6%	3,2%	3,6%	3,4%	2,3%	
1/3 NH ₄ NO ₃	120,4	111,0	116,4	90,0	73,0	310,2	812,0
1/3 biuretu	3,1%	3,7%	3,4%	3,4%	3,1%	2,8%	
2/3 (NH ₄) ₂ SO ₄	108,4	112,4	119,0	90,2	80,0	285,2	795,2
2/3 biuretu	3,6%	3,4%	3,6%	3,7%	3,5%	2,4%	
1/3 (NH ₄) ₂ SO ₄	120,4	112,6	120,0	104,2	88,0	300,2	845,4
całość	2,9%	3,5%	3,8%	3,8%	3,4%	2,9%	
biuret	90,2	130,4	131,6	130,2	109,0	268,6	860,0
0,04 kg azotu na m ²							
1/3 biuretu	4,2%	4,7%	4,6%	4,5%	4,1%	2,5%	
2/3 mocznika	271,6	266,0	261,2	230,4	210,4	360,2	1599,8
2/3 biuretu	4,0%	4,8%	4,7%	4,6%	4,2%	2,6%	
1/3 mocznika	280,4	251,8	234,6	230,4	228,0	348,2	1573,4
1/3 biuretu	4,0%	4,6%	4,5%	4,2%	4,1%	2,6%	
2/3 NH ₄ NO ₃	278,4	251,0	244,0	245,6	230,2	329,0	1578,2
2/3 biuretu	4,3%	4,4%	4,0%	4,1%	3,9%	2,7%	
1/3 NH ₄ NO ₃	281,6	258,0	247,0	249,2	244,6	318,8	1599,2
1/3 biuretu	4,1%	4,7%	4,6%	4,7%	3,9%	2,8%	
2/3 (NH ₄) ₂ SO ₄	270,4	244,2	248,1	230,6	234,0	320,0	1547,3
2/3 biuretu	4,3%	4,6%	4,2%	4,2%	4,1%	2,8%	
1/3 (NH ₄) ₂ SO ₄	271,6	240,0	244,0	221,6	228,4	337,0	1542,6
całość	3,2%	3,9%	4,6%	4,7%	4,7%	3,2%	
biuret	201,6	261,0	262,8	250,4	239,6	334,8	1550,2

Tablica II

Źródło azotu

	Całość biuret	1/2 biuretu 1/2 mocznika	1/2 biuretu 1/2 NH ₄ NO ₃	1/2 biuretu 1/2 (NH ₄) ₂ SO ₄	nie ma (sprawdzian)
Pierwszy zbiór – jęczmień					
% kiełkowania	88%	88%	90%	84%	90%
Czas kiełkowania	7dni	7dni	6dni	6dni	7dni
Sucha substancja/doniczkę	21,6	21,8	21,4	22,6	15,0
Odzyskany azot na doniczkę – mg	481,0	531,0	548,0	588,0	230,0
Drugi zbiór – gorczyca					
Sucha substancja/doniczkę	4,8	4,6	4,7	4,8	3,0
Odzyskany azot na doniczkę – mg	168,0	122,0	126,0	130,0	70,0
Mg azotu odzyskanego w całości	649	653	674	718	300 (ze źródeł azotu w glebie i w organizmie inokulującym)
% dodanego azotu – odzyskanego	34,9%	35,3%	37,4%	41,8%	