DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 219 019 A3

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

3(51) C 05 G 3/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 05 G / 238 977 6 (22) 14.04.82 (45) 20.02.85

(71) VEB Stickstoffwerk Piesteritz, 4602 Wittenberg Lutherstadt-Piesteritz, Straße der Neuerer, DD
(72) Thieme, Hermann, Dr. Dipl.-Chem.; Jödicke, Reinhard, Dipl.-Chem.; Tominski, Eveline; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Oertel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Düngerlösungen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Stickstoff-Düngemittellösungen mit verbesserter Stickstoffwirkung, die Mikronährstoffe enthalten können. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, einen mit Dicyandiamid (DCD) modifizierten Flüssigdünger mit N-Konzentrationen gegebenenfalls > 35 % bei guter Stabilität und Lagerfähigkeit zu entwickeln. Weiterhin sollen auf dieser Basis Spurenelementkonzentrate hergestellt werden. Es wurde gefunden, daß ein flüssiges Dicyandiamid-Formaldehyd-Produkt hervorragend für eine Einbringung von DCD in stickstoffhaltige Düngemittellösungen geeignet ist. Ein solches Dicyandiamid-Formaldehyd-Produkt liegt vor, wenn DCD mit Formalin zur Umsetzung gebracht wird, wobei je nach dem Verhältnis DCD zur Formaldehyd (FA) wasserlösliche bzw. wasserunlösliche DCD-FA-Produkte erhalten werden, die aus Dicyandiamid und Formaldehyd im Molverhältnis von 1:1,5 bis 1:5 und 25 bis 40 % Wasser bestehen. Weiterhin können in diese Düngerlösungen zusätzlich Magnesium und/oder Mikronährstoffe eingebracht werden.

ISSN 0433-6461

12 Seiten

Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Düngerlösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Stickstoff-Düngemittellösungen mit verbesserter Stickstoffwirkung, die Mikronährstoffe enthalten können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Flüssige Düngemittel haben eine wachsende Bedeutung erlangt. Sie sind bequem in ihrer Handhabung, die Applikation ist einfach und die Nährstoffdosierung exakt durchführbar. Es können Makro- und Mikronährstoffmischungen sowie Pflanzenschutzmittel und/oder andere biologisch aktive Substanzen in einem Arbeitsgang ausgebracht werden.
Arbeitswirtschaftliche Vorteile werden durch die einmalige Ausbringung hoher Stickstoffgaben erreicht, die jedoch auch Nachteile in der Gefahr der erhöhten Stickstoffverluste durch Auswaschung und Denitrifikation beinhalten. Weiterhin kann das Pflanzenwachstum und die Qualität der pflanzlichen Erzeugnisse durch das Überangebot an Stickstoff ungünstig beeinflußt werden. Zur Inhibierung der im Boden ablaufenden mikrobiellen Stickstoffumwandlungsprozesse von Amid- bzw. Ammonium-Stickstoff in Nitrat-Stickstoff wurden schon mit beachtlichem Erfolg Nitrifikationshemmer eingesetzt. Nach Zugabe ge-

-7. JUN. 1982*01[illegible]

eigneter Inhibitoren zu amid-/ammoniumhaltigen Düngerlösungen können ohne Bedenken höhere Stickstoffgaben ausgebracht werden, ohne daß die erwähnten Nachteile auftreten. So kann beispielsweise Dicyandiamid (DCD) als Nitrifikationsinhibitor in der Stickstoffdüngung sowohl bei festen als auch bei flüssigen Düngemitteln eingesetzt werden. DCD ist im Vergleich zu anderen Nitrifikationsinhibitoren, die meist komplizierte organische Verbindungen darstellen, kostengünstig verfügbar. DCD ist eine feste, kristalline, nicht giftige Substanz. Die Löslichkeit in Wasser ist jedoch nur gering. Sie beträgt bei 0 ^{o}C = 1,27 % und bei 20 ^{o}C = 3,33 %. In der DE-OS 2.702.284 wird die Erhöhung der Löslichkeit von DCD in verschiedenen stickstoffhaltigen Düngerlösungen beschrieben. Hiernach wird DCD direkt in die Düngerlösung eingebracht. Obwohl eine relative Erhöhung der DCD-Löslichkeit erreicht wird, versagt diese Methode bei der Herstellung von höherkonzentrierten Stickstoffdüngerlösungen. Eine höhere DCD-Konzentration wird immer dann erforderlich, wenn die Anwendung von konzentrierten amid-/ammoniumstickstoffhaltigen Flüssigdüngemitteln in Kulturmedien mit besonders hoher biologischer Aktivität erfolgt. Weiterhin neigen DCD-haltige höherkonzentrierte Flüssigdüngemittel zu verminderter Stabilität und besitzen reduzierte Lagerfähigkeit.
Erschwerend auf den Herstellungsprozeß von DCD-haltigen Düngerlösungen mit handelsüblichem DCD wirken die niedrige Lösegeschwindigkeit und der zur Überwindung der starken Agglomerierungsneigung erforderliche Aufwand. Das Einbringen von Mikronährstoffen in Düngerlösungen ist auf Grund der geringen Löslichkeit verschiedener Metallsalze mit Schwierigkeiten verbunden. Zum anderen führen nicht immer zu vermeidende chemische Reaktionen einzelner Verbindungen untereinander zu Ausflockungen, so daß diese Lösungen sofort nach der Zugabe von Mikronährstoffen ausgebracht werden müssen. Das Einbringen

von Mikronährstoffen im Flüssigdüngemittel wird bereits in der DE-OS 2.707.639 vorgeschlagen. Hierbei wird durch das strukturell unveränderte DCD zwar eine Verbesserung der Löslichkeit von Mikronährstoffen erkennbar, jedoch begrenzen Löslichkeitsnachteile der Mikronährstoffsalze in den vorgeschlagenen Mehrkomponentensystemen die Herstellbarkeit von stabilen Spurenelementkonzentraten.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen mit DCD modifizierten Flüssigdünger mit N-Konzentrationen gegebenenfalls größer 35 % bei guter Stabilität und Lagerfähigkeit zu entwickeln. Weiterhin sollen auf dieser Basis Spurenelementkonzentrate hergestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Einarbeitung des Nitrifikationsinhibitors DCD in Stickstoffverbindungen enthaltene flüssige Düngemittel zu entwickeln, das die Einstellung eines je nach den Erfordernissen beliebig hohen bzw. praxisrelevanten DCD-Gehaltes und die Einarbeitung von Magnesium und Mikronährstoffen in stabiler Form ermöglicht. Dazu muß das DCD in eine in N-Flüssigdüngern besser lösliche Form überführt werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein flüssiges Dicyandiamid-Formaldehyd-Produkt hervorragend für eine Einbringung von DCD in stickstoffhaltige Düngemittellösungen geeignet ist. Ein solches Dicyandiamid-Formaldehyd-Produkt liegt vor, wenn DCD mit Formalin zur Umsetzung gebracht wird, wobei je nach dem Verhältnis DCD zu Formaldehyd (FA) wasserlösliche bzw. wasserunlösliche DCD-FA-Produkte erhalten werden, die aus Dicyandiamid und Formaldehyd im Molverhältnis von 1 : 1,5 bis 1 : 5 und 25 - 40 % Wasser bestehen.

Es überrascht weiterhin, daß sich sowohl die wasserlöslichen als auch die wasserunlöslichen DCD-FA-Produkte rasch und rückstandsfrei in Düngemittellösungen, die Stickstoffdüngemittel, besonders amid- und ammoniumhaltige Verbindungen enthalten, lösen. Das DCD-FA-Produkt wird dabei unter Rühren in handelsübliche wässrige stickstoffhaltige Düngerlösungen eingebracht. Zur Erzielung eines besonders hochkonzentrierten flüssigen Düngemittels wird umgekehrt verfahren, indem man beispielsweise feste amid- und ammoniumhaltige Verbindungen in dem flüssigen DCD-FA-Produkt verrührt. Auf diese Weise können Düngerlösungen mit $\geq$ 35 % N erhalten werden, wobei das DCD selbst innerhalb einer Vegetationsperiode zu pflanzenverfügbaren Stickstofformen umgewandelt wird. Diese beachtliche Erhöhung des Gesamtstickstoffgehaltes ist gleichbedeutend mit einer Ersparnis von Verpackungs-, Transport- und Lagervolumen.
Für die Herstellung derartiger Düngerlösungen kommen alle stickstoffhaltigen Produkte in Betracht, die als Düngemittel in der Landwirtschaft Verwendung finden, wie z.B. Harnstoff, Ammonnitrat, Ammonsulfat oder ammoniakhaltige Lösungen bzw. Gemische dieser Verbindungen. Daneben ist das Einbringen von löslichen Mikronährstoffen möglich. Es wurde beobachtet, daß durch das DCD-FA-Produkt die Löslichkeit von Mikronährstoffen wesentlich erhöht wird, so daß im Vergleich zu Lösungen ohne Zusatz von DCD-FA-Produkten ein Vielfaches an Spurenelementen in die Düngerlösungen eingebracht werden kann bzw. die Möglichkeit besteht, von einzelnen Mikronährstoffen Mikronährstoffkonzentrate herzustellen. Die erfindungsgemäß hergestellten Lösungen sind bei 20 °C unbegrenzt stabil. Ein Auskristallisieren von Feststoffen erfolgt in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des flüssigen Düngemittels bei niedrigeren Temperaturen als bei einem vergleichbaren Flüssigdüngemittel ohne DCD-FA-Produkt.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich näher erläutern und nicht einschränken. Sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Herstellung der Dicyandiamid-Formaldehyd-Produkte

- Ansatz A -

84 g DCD werden mit 500 g Formalin (30 %ig) und 2 g Borax 30 min. bei 95 °C erhitzt. Danach werden 14 g Hexamethylentetramin eingerührt und anschließend ca. 200 ml Wasser abgedampft. Es wird ein wasserlösliches Reaktionsprodukt mit folgenden Parametern erhalten:

Molverhältnis DCD : FA:	1 : 5
Wassergehalt:	37,5 %
DCD-Gehalt:	21 %
pH-Wert:	7 - 8
Dichte bei 25 °C:	1,24 g/cm^3
Viskosität bei 25 °C:	54 cP

- Ansatz B -

400 g des Reaktionsproduktes nach Ansatz A werden unter Rühren bei 30 - 40 °C mit 145 g DCD versetzt. Es wird ein in Wasser unlösliches Reaktionsprodukt mit folgenden Parametern erhalten:

Molverhältnis DCD : FA:	1 : 1,8
Wassergehalt:	27,5 %
DCD-Gehalt:	42 %
pH-Wert:	7 - 8
Dichte bei 25 °C:	1,32 g/cm^3
Viskosität bei 25 °C:	68 cP

Beispiel 1

In 100 g einer handelsüblichen Ammonnitrat-Harnstoff-Lösung mit einem Stickstoffgehalt von 28 % (Gemisch aus NH_4NO_3, Harnstoff und Wasser im Gew.-Verhältnis 4 : 3 : 3) werden 10 g bzw. 20 g DCD-FA-Produkt - Ansatz A - eingerührt. Es entstehen schnell und problemlos stabile, klare Lösungen, die 5 bzw. 10 Gew.% DCD-Stickstoff bezogen auf Gesamtstickstoff der Düngerlösung enthalten (Tabelle 1, Nr. 1 und 2).
Bei Verwendung von 10 bzw. 20 g DCD-FA-Produkt - Ansatz B - entstehen in der gleichen Weise stabile, klare Lösungen, die 10 bzw. 20 Gew.% DCD-Stickstoff bezogen auf den Gesamtstickstoff der Düngerlösung enthalten. Hierbei liegt der Gesamtstickstoffgehalt der modifizierten Düngerlösung unverändert bei 28 % (Tabelle 1, Nr. 3 und 4).
Bei Einsatz von Dicyandiamid anstelle von DCD-FA-Produkt ist entweder ein langwieriger Lösungsvorgang erforderlich bzw. das Dicyandiamid löst sich nicht vollständig in der Düngerlösung. Die mit DCD-FA-Produkt hergestellten Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen können bis - 25 °C abgekühlt werden, ohne daß es zu einer Kristallisation kommt, während DCD enthaltende Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen bereits oberhalb -20 °C Ausfällungen bzw. Trübungen aufweisen.

Tabelle 1

Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen mit DCD-FA-Produkt

Nr.	Zusammensetzung der Düngerlösung (Gew.%)							
	Harnstoff	Ammonnitrat	Wasser	DCD-FA-Produkt Ans. A	Ans. B	DCD-Gehalt (Gew.%)	Gew.%DCD-N bez. auf N-Gehalt der Düngerlösg.	Ges.N (Gew.%)
1	27,3	36,3	27,3	9,1	-	1,9	5	26,7
2	25,0	33,3	25	16,7	-	3,5	10	25,6
3	27,3	36,3	27,3	-	9,1	3,8	10	28
4	25,0	33,3	25	-	16,7	7,0	20	28
5	30	40	-	30	-	6,3	15	32,2
6	30	40	-	-	30	12,6	30	36,4

Beispiel 2

Zur Herstellung von Düngerlösungen mit besonders hohen Stickstoffgehalten werden in 100 g DCD-FA-Produkt - Ansatz A - bzw. 100 g DCD-FA-Produkt - Ansatz B - bei 40 °C 100 g Harnstoff und 133,3 g Ammonnitrat verrührt. Es wird eine stabile, klare Lösung mit einem Stickstoffgehalt von 32,2 bzw. 36,4 Gew.% erhalten (Tab. 1, Nr. 5 und 6).
Mit DCD und Wasser anstelle von DCD-FA-Produkt sind keine entsprechenden Düngerlösungen herstellbar.

Beispiel 3

Durch Verrühren von stickstoffhaltigen Düngerkomponenten mit DCD-FA-Produkt und gegebenenfalls Wasser werden weitere, in Tab. 2 aufgeführte, stabile Düngerlösungen erhalten. Mit DCD anstelle von DCD-FA-Produkt hergestellte entsprechende Düngerlösungen weisen sofort oder nach kurzer Zeit eine Trübung bzw. einen Bodensatz auf.

Tabelle 2: Zusammensetzung von stabilen DCD-FA-Produkt enthaltenden Stickstoff-Düngerlösungen siehe Seite 9.

Beispiel 4

300 g Harnstoff und 400 g Ammonnitrat werden mit 200 g DCD-FA-Produkt - Ansatz A - bzw. mit 100 g DCD-FA-Produkt - Ansatz B - und 58 g Wasser verrührt. In die Lösung werden 100 g bzw. 142 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ gegeben. Es werden jeweils 1000 g einer klaren Düngerlösung mit einem Gesamtstickstoffgehalt von 30,8 Gew.% und einem Mg-Gehalt von 1,2 bzw. 1,7 Gew.% sowie einem Gehalt von 10 Gew.% DCD-N, bezogen auf Ammonnitrat-/Harnstoff-N, erhalten. Die Düngerlösungen bleiben über Wochen klar, während entsprechende Düngerlösungen mit DCD anstelle von DCD-FA-Produkt bereits nach 10 Tagen einen Bodensatz und eine Trübung aufweisen.

Tabelle 2

Zusammensetzung von stabilen DCD-FA-Produkt enthaltenden Stickstoff-Düngerlösungen

Nr.	Zusammensetzung der Düngerlösungen (Gew.%)									
	Harnstoff	Ammonnitrat	Ammonsulfat	NH_3-Lösg. 25%ig	H_2O	DCD-Fa-Produkt Ans. A	Ans. B	DCD-Gehalt (Gew.%)	Gew.% DCD-N bezogen auf N-Geh. der Düngerlösung	Ges. N (Gew.%)
1	6	33	-	36	-	25	-	5,2	16,1	25,2
2	40	-	16	-	20	24	-	5,0	15,6	25,4
3	25	25	8,3	-	16,7	25	-	5,2	15,8	25,7
4	38	-	-	30	-	32	-	6,7	18,8	28,4
5	30	40	-	-	10	20	-	4,2	10	30,8
6	21,4	21,4	7,2	-	28,6	-	21,4	9,0	31,6	25,0
7	35,7	-	14,3	-	28,6	-	21,4	9,0	30,5	25,7
8	6	33	-	36	-	-	25	10,5	32,1	28,8
9	38	-	-	30	-	-	32	13,4	37,2	32,8
10	30	40	-	-	10	-	20	8,4	20	33,6

Beispiel 5

In die Düngerlösung Nr. 5 und 6 - Tab. 1 -, bestehend aus

400 g Ammonnitrat
300 g Harnstoff
300 g DCD-FA-Produkt - Ans. A bzw. Ans. B -

werden je 1 % folgender Spurennährstoffverbindungen bzw. Magnesiumchlorid bei 20 °C gelöst:

$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$
$Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
$MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$

Die Spurennährstoffverbindungen und das Magnesiumchlorid lösen sich ohne Rückstandsbildung und die Lösungen bleiben klar und ohne Bodensatzbildung. Die Herstellung von vergleichbaren Lösungen ohne Bodensatz und Trübung unter Verwendung von DCD anstelle DCD-FA-Produkt ist nicht möglich.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Düngerlösungen auf Basis von Dicyandiamid und stickstoffhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Dicyandiamid in Form von Dicyandiamid-Formaldehyd-Reaktionsprodukt und die stickstoffhaltigen Verbindungen in Form von handelsüblichen Stickstoffdüngern bzw. deren Gemische in gelöster Form in die Düngerlösung eingebracht werden.

2. Verfahren zur Herstellung von Düngerlösungen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dicyandiamid-Formaldehyd-Reaktionsprodukt aus Dicyandiamid und Formaldehyd im Molverhältnis von Dicyandiamid : Formaldehyd von 1 : 1,5 bis 1 : 5 und 25 - 40 % Wasser besteht.

3. Verfahren zur Herstellung von Düngerlösungen nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Düngerlösungen zusätzlich Magnesium und/oder Mikronährstoffe eingebracht werden.