

FEDERÁLNÝ ÚRAD  
PRE VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

272 872

(21) PV 8087-88. Q  
(22) Prihlásené 08 12 88

(40) Zverejnené 13 06 90  
(45) Vydané 16 12 91

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C 05 C 7/00

(75) Autor vynálezu

TEREN JÁN ing. CSc.,  
HUTÁR EDUARD ing.,  
GABČO MILAN ing. CSc.,  
NIKU SÍNA ing.,  
ŠTEC BORIS ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby prostriedku na inhibíciu  
funkcie nitrifikačných baktérií

(57) Riešenie sa týka spôsobu výroby prostriedku na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií. Jeho základom je zrážacia reakcia kyanamidu vápenatého,  $\text{CaCN}_2$ , s aspoň jednou z látok poskytujúcich s vápenatým kationom prítomným v sústave aspoň jeden málorozpustný elektrolyt, ktorého hodnota záporného dekadického logaritmu súčinu rozpustnosti (pK) pri teplote 15 až 30 °C je 1,2 až 38. Zrážacia chemická reakcia prebieha vo forme suspenzie obsahujúcej 2 až 41 hmotnostných percent sušiny, pri teplote 10 až 75 °C, najmä 25 až 60 °C, v prostredí vody a/alebo v prostredí polárneho organického rozpúšťadla. Ako látka poskytujúca s vápenatým kationom málo rozpustný elektrolyt sa použije etándiová, tzv. šťavelová kyselina a/alebo kyselina sírová a/alebo oxid uhličitý a/alebo kyselina fluorovodíková a/alebo kyselina hexafluorokremitá. Vplyvom zrážacej reakcie vylúčený málorozpustný elektrolyt sa od reakčného produktu tvoriaceho kvapalnú fázu oddelí sedimentáciou a/alebo filtráciou a/alebo odstredením, alebo sa vylúčená zrazenina v kvapalnej fáze stabilizuje tak, aby sa znížila rýchlosť usadzovania jej častíc. Produkt sa môže prípadne zahustiť a/alebo doplniť tiež o látky upravujúce jeho chemickú reakciu. Riešenie sa môže uplatniť v chemickej výrobe, hlavne v súvislosti s výrobou agrochemikálií.

Vynález sa týka spôsobu výroby prostriedku na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií.

Presnými pokusmi sa zistilo, že dusík aplikovaný v priemyselných a organických hnojivách sa rastlinami využíva v priemere na 30 až 40 %, pričom dnes je už vo všeobecnosti dobre známe, že straty dusíka sú tiež príčinou závažných ekologických problémov (Referáty a závery IX. svetového kongresu C. I. E. C. o priemyselných hnojivách, Budapešť, 11.-16. jún 1984).

V posledných rokoch sa preto venuje značná pozornosť štúdiu nových spôsobov efektívnejšieho využitia dusíka z hnojív, medzi ktorými významné postavenie pripadá použitiu inhibítorov nitrifikácie.

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

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

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

Dnes už poznáme niekoľko desiatok chemických zlúčenín schopných viac alebo menej selektívne potláčať aktivitu nitrifikačnej mikroflóry. Patentované sú napríklad: 2-chlór-6-trichlórmetylpýridín (Nitrapyrin, N-Serve), 4-amino-4H-1,2,4-triazolhydrochlorid (ATC), 2-merkapt-1,3,4-triazol (MT), amidinotlomočovina (ASU), 2,4-dichlóranilín, N-(2,5-dichlórfenyl) sukcinimid (DCS), 2-merkaptobenzotiazol (MBT), dikyandiamid (Didin, DCD), 2-amino-4-chlór-6-metyl-pyrimidin (AM), 2-(4-aminofenylsulfonlamido)thiazol (Gibazol, ST) (HAUCK, R. D.: "Mode of action of Nitrification Inhibitors." Nitrification Inhibitors - Potentials and Limitations. 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 - 752; SLANGEN, J. H. G. - KERKHOFF, P.: "Nitrification inhibitors in agriculture and horticulture: A literature review." Agricultural University, De Dreijen 3, 6703 BC Wageningen, Netherlands). LANG, S. a spol. pred nedávnom publikovali výsledky s použitím 1-karbamoil-3(5)-metylpýrazolu (KMP) (Agrochimija, 3, 1985, s. 10 - 17).

Popri použití celého radu obvykle značne komplikovaných zlúčenín sa v sedemdesiatych rokoch v krajinách západnej Európy začali v prevádzkových podmienkach skúšať aj podstatne jednoduchšie a ekologicky "čistejšie" inhibitory obvykle anorganického charakteru. Vo Veľkej Británii ASHWORTH, J. a spolupracovníci s úspechom overili napríklad použitie sulfidu uhličitého (sírouhlíka) pre inhibíciu nitrifikácie (J. Sci. Food Agric. 28, 673 - 683 (1977)).

V poslednom období použitie  $CS_2$  na inhibíciu nitrifikácie na základe rozsiahlych skúšok doporučili tiež pôdni biológovia ZSSR a Kanady (Chimija v sel. chozjaj., Vol 22, 2 (1984), s. 10 - 14; Plant and Soil 65 (1982), s. 203 - 218).

Už z pomerne komplikovaných štruktúr, ktoré sú bežné pri doposiaľ používaných nitrifikačných inhibítoroch organického typu, vyplýva tiež značne komplikovaná technológia ich výroby a používanie obvykle z komerčného a ekonomického hľadiska pomerne obmedzene dostupných surovín (hydrazín hydrát,  $\alpha$ -pikolín, pyridín a pod.). Niektoré z tejto skupiny nie sú obvykle doporučované z hygienicko-zdravotníckeho hľadiska (napr. použitie triazolových prípravkov typu ATC nie je povolené v ZSSR) a príprava viacerých z nich je značne riziková

a náročná z prevádzkového a strojno-technologického hľadiska (napr. nebezpečná termická kondenzácia formtriazolu, chlorácia  $\alpha$ -pikolínu pri stredne vysokých teplotách, pri chlorácii  $\alpha$ -pikolínu sa často pracuje so zmesou chlóru a vodnej pary a pod.).

Teraz sa zistilo, že použitím zlúčenín výlučne anorganického charakteru možno technologickým nenáročným spôsobom pripravovať prostriedky použiteľné na inhibovanie funkcie nitrifikačných baktérií.

Princípom riešenia je, že kyanamid vápenatý ( $\text{CaCN}_2$ ) sa vo forme suspenzie obsahujúcej 2 až 41 percent hmotnostných sušiny, v prostredí vody a/alebo v prostredí polárneho organického rozpúšťadla, pri teplote 10 až 75 °C podrobí zrážacej chemickej reakcii s aspoň jednou z látok poskytujúcich s vápenatým kationom prítomným v sústave aspoň jeden málo rozpustný elektrolyt, ktorého hodnota záporného dekadického logaritmu súčinu rozpustnosti ( $\text{pK}_s$ ) vo vode pri teplote 15 až 30 °C je 1,2 až 38. Vylúčený málo rozpustný elektrolyt sa od reakčného produktu tvoriaceho kvapalnú fázu oddelí sedimentáciou a/alebo filtráciou a/alebo odstredením. Vylúčená zrazenina málo rozpustného elektrolytu sa prípadne v kvapalnej fáze, obsahujúcej z hľadiska inhibície účinnú zložku, stabilizuje tak, aby sa znížila rýchlosť usadzovania častíc vylúcenej tuhej fázy. Reakčný produkt sa ďalej prípadne zahustí a/alebo prípadne i doplní o látky upravujúce jeho chemickú reakciu - jeho pH.

Experimentálne sa potvrdilo, že ako látka poskytujúca s vápenatým kationom prítomným v sústave málo rozpustný elektrolyt, ktorého hodnota  $\text{pK}_s$  vo vodnom prostredí pri teplote 15 až 30 °C je 1,2 až 38, sa použije etándiová, tzv. šťavelová kyselina,  $(\text{COOH})_2$  a/alebo kyselina sírová a/alebo oxid uhličitý a/alebo kyselina hexafluorokremičitá,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  a/alebo kyselina fluorovodíková, HF.

Pre málo rozpustné reakčné produkty týchto reakcií uvádza odborná literatúra tieto hodnoty súčinu rozpustnosti  $K_s$ , resp. záporného dekadického logaritmu súčinu rozpustnosti vo vode:

| Zlúčenina                                         | Súčin rozpustnosti $K_s$<br>pri teplote $t$ (°C) | $-\log K_s = \text{pK}_s$<br>pri teplote $t$ (°C) |     |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----|
| $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | -                                                | 8,58 / 25 °C                                      | (1) |
|                                                   | $2 \cdot 10^{-9}$ / 18 - 25 °C                   | 8,7 / 18 - 25 °C                                  | (2) |
|                                                   | $1,78 \cdot 10^{-9}$ / 18 °C                     | -                                                 | (3) |
|                                                   | $2,57 \cdot 10^{-9}$ / 25 °C                     | -                                                 | (4) |
| $\text{CaCO}_3$                                   | $0,87 \cdot 10^{-8}$ / 25 °C                     | -                                                 | (3) |
|                                                   | $5 \cdot 10^{-9}$ / 18 - 25 °C                   | 8,3 / 18 - 25 °C                                  | (2) |
|                                                   | -                                                | 8,35 / 25 °C                                      | (1) |
|                                                   | $8,7 \cdot 10^{-9}$ / 25 °C                      | -                                                 | (4) |
| $\text{CaSO}_4$                                   | $6,26 \cdot 10^{-5}$ / 25 °C                     | -                                                 | (4) |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$         | $1 \cdot 10^{-5}$ / 18 - 25 °C                   | 5 / 18 - 25 °C                                    | (2) |
|                                                   | -                                                | 5,04 / 25 °C                                      | (1) |
| $\text{CaF}_2$                                    | $3,4 \cdot 10^{-11}$ / 18 °C                     | -                                                 | (3) |
|                                                   | $4 \cdot 10^{-11}$ / 18 - 25 °C                  | 10,4 / 18 - 25 °C                                 | (2) |
|                                                   | -                                                | 10,57 / 25 °C                                     | (1) |

(1) VOHLÍDAL, J. a kol.: Chemické tabulky, SNTL - Praha 1985, s. 254 - 255

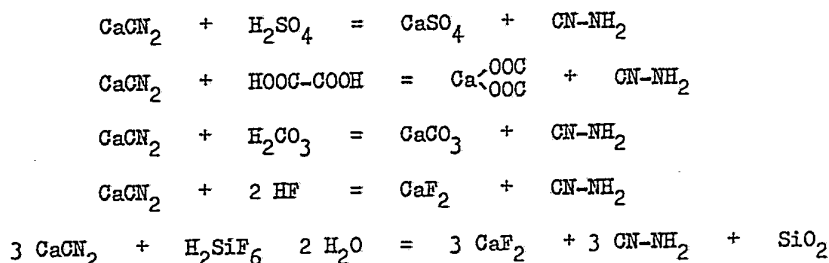
(2) RABINOVIČ, V. A. - CHAVIN, Z. Ja.: Stručná chemická príručka, SNTL - Praha 1985, s. 312 - 313

(3) ANDERLÍK, K. a kol.: Chemické tabulky, SNTL - Bratislava 1967, s. 270

(4) KELLÖ, V. - TKÁČ, A.: Fyzikálna chémia, ALFA - Bratislava 1967, s. 447

Ďalej sa tiež zistilo, že je výhodné zrážaciu reakciu uskutočňovať pri teplote 25 až 60 °C.

Priebeh chemických reakcií v sledovanom systéme je podmienený tvorbou málo rozpustných vápenatých zlúčenín typu  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  a podobne v zmysle nasledovných, značne zjednodušených reakčných schém:



Keďže druhý - hlavný reakčný produkt zrážacích reakcií - kyanamid v závislosti od reakčných podmienok (pH, teplota, teplotná expozícia, vedľajšie reakcie a produktami rozkladu a nečistotami obsiahnutými v surovinách a pod.) podlieha ďalším reakciám, riešením v zmysle vynálezu sa obvykle nezíska chemické individuum (kyanamid), ale len zmes inhibične účinných dusíkatých látok, ktorá podľa už uvedených reakčných podmienok obsahuje ešte i anión kyanoguanidínu, dikyandiamid, imid kyseliny diamidouhličitej - guanidín, močovinu, tiomočovinu a podobne.

Spôsob výroby prostriedku vhodného na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií podľa vynálezu ilustrujú a bližšie ozrejmuju, ale v žiadnom prípade nijako neobmedzujú nasledujúce príklady:

#### Príklad 1

Do sulfonatej banky opatrenej miešadlom sa predložilo 800 ml vody a za miešania sa postupne pridalo 200 g technického dusíkatého vápna, komerčného výrobku firmy Süddeutsche Kalkstickstoff Werke - Trostberg, AG, ktoré obsahovalo 19,8 % celkového N a 55,0 % CaO. Prepôčtom obsahu celkového dusíka sa určilo, že dusíkaté vápno obsahovalo cca 56,6 % kyanamidu vápenatého -  $\text{CaCN}_2$ .

Po dôkladnom rozmiešaní sa k pripravenej vodnej suspenzii dusíkatého vápna cez prikvapkávaciú nálevku postupne, za miešania, pridalo 908,8 g 14,3 %-ného vodného roztoku kyseliny šťaveľovej, pripravenej rozpustením 181,8 g kryštalickej kyseliny šťaveľovej  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v 727,0 g destilovanej vody teploty 40 až 45 °C.

Reakčná zmes charakteru tmavo-sivej suspenzie sa za stáleho miešania vo vodnom kúpeli temperovala na 40 až 50 °C po dobu asi 80 minút. Počas temperovania reakčnej zmesi sa k nej pridalo 38,0 g dihydrogénfosforečnanu amónneho  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , ako aditívu stabilizujúceho finálny produkt.

Potom sa suspenzia rozdelila vakuovou filtráciou na Büchnerovom lieviku cez filtračný papier, čím sa získalo 1505 g číreho filtrátu obsahujúceho 2,68 % hmot. celkového dusíka a 431 g vlhkého filtračného koláča sivej farby.

Filtrát obsahujúci asi 6,0 % odparku sa zahustil pomocou laboratórneho rotačného vákuového odparovača na cca 40 %-ný obsah sušiny a bol použitý na agrobiologické skúšky v zmesiach s dusíkatými kvapalnými hnojivami na báze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a močoviny.

#### Príklad 2

Do banky opatrenej miešadlom sa predložilo 735 g 20 %-nej technickej hexafluorokremitovej kyseliny  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , získanej v súvislosti s výrobou tuhých fosforečných hnojív. Kyselina sa pomocou vodného kúpeľa predohriala na 40 °C a potom sa za miešania postupne pridalo 425 g technického dusíkatého vápna rovnakej akosti ako je uvedené v príklade 1.

Ako pufujúci stabilizačný aditív sa k reakčnej zmesi pridalo 50,0 g kvapalného dusíkato-fosforečného hnojiva polyfosforečnanového typu 10-34-0.

Reakčná zmes sa za miešania temperovala na už uvedenú teplotu po dobu asi 1 hodiny. Potom sa reakčná zmes rozdelila filtráciou. Získalo sa 720 g číreho filtrátu, ktorý obsahoval

val 7,35 % hmot. dusíka a 1,4 % hmot.  $P_2O_5$ . Filtrát obsahoval asi 12,6 % hmot. odparku. Vlhký filtračný koláč pozostával z  $CaF_2$ ,  $SiO_2$  a zvyškov nezreagovaného dusíkatého vápna. Uvedeným spôsobom pripravený číry filtrát bol pomocou laboratórneho rotačného vákuového odparovača zahustený na obsah asi 42 % sušiny, pričom sa pripravilo 216 g kvapalného prostriedku určeného na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií.

### Príklad 3

Do sulfonačnej banky opatrenej miešadlom a teplomerom sa predložilo 388,2 g destilovanej vody a za miešania sa postupne pridalo 141,5 g technického dusíkatého vápna, v dôsledku čoho sa teplota reakčnej zmesi zvýšila z pôvodných 18 °C na asi 30 °C. Do pripravenej vodnej suspenzie sa cez prikvapkávací lievnik za účinného miešania pridalo 102,2 g kyseliny sírovej obsahujúcej 96 % monohydrátu  $H_2SO_4$ .

Rýchlosť pridávania  $H_2SO_4$  sa regulovala tak, aby teplota reakčnej zmesi nepresiahla 40 °C. Po zadávkovaní celého množstva kyseliny sa pH reakčnej zmesi upravilo prídavkom kyseliny fosforečnej na hodnotu 4,5 až 5,0.

Filtráciou reakčnej zmesi sa získalo 195 g filtrátu, ktorý obsahoval 7,0 % hmotového celkového dusíka. Filtrát slabo kyslej reakcie bol po zahutnení odparením za zníženého tlaku použitý pre mikrobiologické skúšky inhibície nitrifikačných pôdných procesov.

## P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby prostriedku na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií, vyznačujúci sa tým, že kyanamid vápenatý,  $CaCN_2$ , sa vo forme suspenzie, obsahujúcej 2 až 41 percent hmotnostných sušiny, v prostredí vody a/alebo v prostredí polárneho organického rozpúšťadla, pri teplote 10 až 75 °C podrobí zrážacej chemickej reakcii s aspoň jednou z látok poskytujúcich s vápenatým kationom prítomným v sústave aspoň jeden málo rozpustný elektrolyt, ktorého hodnota záporného dekadického logaritmu súčinu rozpustnosti ( $pK_s$ ) vo vode pri teplote 15 až 30 °C je 1,2 až 38, vylúčený málo rozpustný elektrolyt sa od reakčného produktu tvoriaceho kvapalnú fázu oddelí sedimentáciou a/alebo filtráciou a/alebo odstredením, alebo tento sa v kvapalnej fáze stabilizuje, pričom reakčný produkt sa prípadne zahutí a/alebo prípadne doplní o látky upravujúce jeho chemickú reakciu.

2. Spôsob výroby prostriedku na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zrážacia chemická reakcia sa uskutočňuje pri teplote 25 až 60 °C.

3. Spôsob výroby prostriedku na inhibíciu funkcie nitrifikačných baktérií podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že látkou poskytujúcou s vápenatým kationom prítomným v sústave málo rozpustný elektrolyt, ktorého hodnota  $pK_s$  vo vode pri teplote 15 až 30 °C je 1,2 až 38 je šťavelová kyselina,  $(COOH)_2$  a/alebo kyselina sírová a/alebo oxid uhličitý a/alebo kyselina hexafluorokremičitá,  $H_2SiF_6$ , a/alebo kyselina fluorovodíková, HF.