



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

253425
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 05 C 11/00
C 05 D 9/00

(22) Prihlásené 03 03 86
(21) (PV 1541-86.P)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

(75)

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

(54) Tuhé dusíkaté priemyselné hnojivo s obsahom fosforu a síry a spôsob jeho prípravy

1

Vynález sa týka tuhého dusíkatého priemyselného hnojiva s obsahom fosforu a spôsobu jeho prípravy.

Jedným z osobitne významných problémov súčasnej chémie a agrochémie minerálnych rastlinných živín je snaha o zvýšenie využiteľnosti aplikovaného dusíka.

Dusík aplikovaný v hnojivách sa využíva len na 35 až 60 %. K hodnoteniu strát dusíka z pôvodného prostredia sa pristupuje najmenej z troch hľadísk: ekonomického, hygienicko-toxikologického a ekologicko-bilančného. Straty dusíka z pôdy vznikajú v podstate tromi základnými spôsobmi:

- denitrifikáciou a volatilizáciou amoniaku,
- vyplavovaním,
- eróziou.

Najviac dusíka z pôdy sa stráca únikom jeho plyných foriem do atmosféry. Uvádza sa, že na celkových stratách dusíka z pôdy sa tento spôsob podieľa 92 — 98 %. Zvyšok tvoria straty súvisiace s vyplavovaním, resp. eróziou (BIELEK P.: Dusík v pôde a jeho premeny, Príroda 1984, Bratislava). Straty aplikovaného dusíka sú tiež v značnej miere podmienené rýchlym hydrolytickým štiepením amidického dusíka enzý-

2

mom ureázou na amoniak, oxid uhličitý a vodu a následnou bakteriálnou oxidáciou amoniakálneho dusíka na dusitany a dusičnany.

Je známe, že močovina zapravená do pôdy sa rozkladá veľmi rýchle — v závislosti od podmienok prostredia v priebehu 5 — 10 dní sa amidický dusík nachádza vo forme amoniakálnej. Účinkom nitrifikačných a nitratačných baktérií sa amoniakálny dusík postupne oxiduje na dusitany (nitritácia) a v ďalšej fáze na dusičnany (nitrácia). Dusičnany sa v pôde neviažu na pôdny sorpčný komplex, sú dobre rozpustné vo vode a v dôsledku toho i veľmi pohyblivé v pôde. Ak je v pôde väčšie množstvo nitrátov ako sú schopné rastliny prostredníctvom koreňového systému prijať, dochádza k ich mnohostrannému negatívnemu pôsobeniu:

— znižuje sa agrochemická hodnota a efektívnosť využitia dusíka,

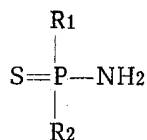
— zhoršujú sa vlastnosti pôdy (hromadenie kyslých produktov, ubúda pôdny humus),

— negatívne sa ovplyvňuje životné prostredie (kontaminácia zdrojov pitnej vody, eutrofizácia, kumulovanie nitrátov v biomasie niektorých rastlín a pod.).

Hlavne v poslednom období sa pozornosť výskumných pracovníkov na celom svete upriamuje na štúdium látok, ktorých aplikácia by zvýšila účinnosť a využiteľnosť amidického dusíka v priemyselných hnojivách. Popri viacerých jednoduchších zlúčeninách typu anorganických solí — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tetrabóritan sodný, NaF [GEISSLER, P. R. a spol.: US pat. 3 523 018], sa hlavne v ostatných rokoch pozornosť výskumu čoraz viac orientuje na overovanie inhibičnej účinnosti i zložitejších zlúčenín anorganického a hlavne organického charakteru. PETERSON, A. F. a WALTER, C. R. patentovali pre uvedený účel použitie pyridín-3-sulfónovej kyseliny [US pat. č. 3 547 614]. SOR, K. vo svojom US pat. č. 3 388 989 doporučil použitie celého radu rôznorodých zlúčenín (formaldehyd, zlúčeniny bóru a fluóru s kationom ťažkého kovu, ktorého atómová hmotnosť je väčšia ako 50 a pod.) a v US pat. č. 3 565 599 uvádza použitie viacerých zlúčenín bóru. JASCHE, K. so spolupracovníkmi patentovali pre inhibovanie hydrolytického rozkladu močoviny použitie monofenyldiamínu kyseliny fosforečnej (Patent NDR č. 128 315). BALESS, A. V. a MILLNER, D. E. majú svojim US pat. č. 4 242 325 chránené využitie triamidu kyseliny fosforečnej. Použitie viacerých amidov kyseliny fosforečnej, kyseliny amínobenzénbóritej a amínofenolov si v uplynulom období patentov chránila fa. ALLIED Corp. (USA pat. 4 462 819, 4 517 002, 4 517 003, 4 517 004, 4 517 005, 4 517 007, 4 518 413, 4 528 020; Európa patenty č. 119 487, 119 494, 119 495). Inhibovanie ureázy použitím sodných, mednatých, manganatých a zinočnatých solí ditiokarbamovej kyseliny je predmetom NDR pat. č. 157 611. Inhibitor na báze komplexov fenylesteru diamidu kyseliny fosforečnej je obsahom NDR pat. 215 075. Ďalší patent NDR (č. 3 319 345) popisuje dusíkaté hnojivo s dlhodobým účinkom pozostávajúce z močovinoformaldehydovej disperzie, dikyandiamidu a polymér vinylalkoholu, alebo aldehydu karboxylovej kyseliny. Patent NSR číslo 3 322 724 chráni hnojivá na báze močoviny obsahujúce ako stabilizujúce aditívy deriváty biomo-nitro alkánov.

Teraz sa zistilo, že zvýšenie účinnosti a využiteľnosti dusíka v močovine možno pri zachovaní dobrých fyzikálnych-manipulačných vlastností priemyselných hnojív a za súčasného zabezpečenia prítomnosti ďalších dvoch významných biogénnych prvkov — fosforu a síry, efektívne zabezpečiť prípravou a používaním tuhých dusíkatých priemyselných hnojív s obsahom fosforu a síry v zmysle tohoto vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že tuhé dusíkaté hnojivo obsahujúce dusík viazaný v amidickej forme, fosfor a síru obsahuje 82,0 až 99,95 hmot. % močoviny — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a 0,05 až 18,0 hmot. % fosforečnosírnej zlúčeniny charakterizovanej obecným vzorcom I



(I)

v ktorom radikály R_1 a R_2 môžu byť amínová skupina ($-\text{NH}_2$) a/alebo fenoxyskupina ($-\text{OH}_5\text{C}_6$).

Vykonaným výskumom sa zistilo, že tuhé dusíkaté hnojivo obsahujúce dusík viazaný v amidickej forme, fosfor a síru podľa vynálezu možno vyrábať spôsobom spočívajúcim na homogenizácii 82,0 až 99,95 hmot. % močoviny s 0,05 až 18,0 hmot. % fosforečnosírnej zlúčeniny obecného vzorca I pri teplote 110 až 145 °C, pričom takto pripravená zmesná tavenina sa rozstrekuje do chladiaceho média, čím dochádza k stuhnutiu kvapôčiek zmesnej taveniny do formy granúl tuhého dusíkatého hnojiva obsahujúceho amidický dusík, fosfor a síru.

Štúdiom fázovej rovnováhy binárnych systémov: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{PS}(\text{NH}_2)_3$ a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{SP}(\text{OH}_5\text{C}_6)(\text{NH}_2)_2$ sa zistilo, že prídavok týchto amidov tiofosforečnej kyseliny k močovine v uvedenom rozmedzí 0,05 až 18,0 % spôsobuje zníženie teploty topenia študovanej binárnej zmesi.

Dusíkato-fosforečnosírne hnojivá podľa vynálezu sú agrochemicky účinnejšie než samotná v súčasnosti na hnojenie bežne používaná močovina.

Nasledujúce príklady ilustrujú, avšak v žiadnom prípade neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Za účelom prípravy vzoriek tuhých dusíkatých hnojív obsahujúcich amidický dusík a fosfor podľa vynálezu, určenia ich bodov topenia a posúdenia ich kompaktibility sa v laboratórnych podmienkach používala sklenená kadinka temperovaná v silikónovom oleji na teplotu 140 — 145 °C. Do kadinky sa navážilo potrebné množstvo kryštalickej močoviny — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a triamidu kyseliny tiofosforečnej — $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$, ktorý bol pripravený amoniakalizáciou PSCl_3 pri teplote —15 °C, postupom podľa KLEMENTA, R. (Inorganic Syntheses, Vol. VI, Mc Graw — Hill Book Comp., Inc. New York 1960, str. 111).

Zmes sa za stáleho miešania roztavila a homogénna tavenina sa potom vyliala na teflonovú dosku, kde sa nechala voľne vychladnúť. Stuhnutá tavenina sa rozdrtila v porcelánovej trecej miske a pomocou síť sa z nej vyseparovala frakcia častíc veľkosti 1,25 až 2,5 mm.

Pre jednotlivé vzorky zmesných tavenín boli určené pomocou „bodotávk“ a tiež pomocou Koflerovho bloku ich body topenia. Vlastnosti pripravených vzoriek zmesných tavenín sú zhrnuté v tabuľke:

Navážky zložiek (g)		Obsah čistých rastlinných živín v pripravenej zmesnej tavenine			Bod topenia zmesnej taveni- ny (°C)
CO(NH ₂) ₂	PS(NH ₂) ₃	% N amid	% P ₂ O ₅	% S	
118,75	6,25	46,16	3,19	1,44	133,1
112,5	12,5	45,72	6,39	2,89	131,7
106,25	18,75	45,28	9,58	4,33	130,4

Príklad 2

V modelových laboratórnych podmienkach sa sledovala amonizácia močoviny a zmesných tavenín pripravených spôsobom uvedeným v príklade 1 z močoviny, monofenyldiamidu kyseliny fosforečnej /PS(OC₆H₅)(NH₂)₂/ a triamidu kyseliny tiofosforečnej /PS(NH₂)₃/ enzymatickým hydrolytickým štiepením účinkom pôdných mikroorganizmov tzv. urobaktérií.

Zmesné taveniny obsahovali 95 hmot. % močoviny a 5 hmot. % vyššie špecifikovaných amidov tiofosforečnej kyseliny.

Povrchová vrstva černoze sa pre účely modelových skúšok nechala voľne vysušiť na vzduchu, potom sa rozdrobila a presiela cez sito so svetlosťou 2 mm.

Do Stohmanových baniek objemu 240 cm³ sa navážilo 10 g pôdy a pomocou pipety sa pridalo 10 mg amidického dusíka pochádzajúceho z jednotlivých skúšaných vzoriek čistej močoviny, resp. z jej zmesných tavenín vždy v 5 cm³ vodného roztoku. Po premiešaní obsahu baniek boli tieto počas 24 hodín inkubované na teplotu 30 °C.

Po inkubácii boli vzorky extrahované 50 centimetrami³ 1 N roztoku K₂SO₄ obsahujúcim 20 ppm fenylmerkuriacetátu (C₆H₅—Hg—O—CO—CH₃) a extrakt bol analyzovaný na obsah amoniakálneho dusíka. Všetky varianty modelových pokusov boli 5-krát opakované. V nasledovnej tabuľke sú zhrnuté spriemernené výsledky obsahu amoniakálneho dusíka v µg/g pôdy inkubovanej s 1 mg amidického dusíka.

Zdroj amidického
dusíka použitého
pri inkubácii

µg N_{NH₄} +/1 g pôdy/
/30 °C/24 hodín/
(spriemernená hodnota)

1. močovina /CO(NH ₂) ₂ /	284
2. zmesná tavenina /CO(NH ₂) ₂ + 5 % PS(OC ₆ H ₅)- (NH ₂) ₂ /	14
3. zmesná tavenina /CO(NH ₂) ₂ + 5 % PS(NH ₂) ₃ /	72

Z výsledkov laboratórnych modelových pokusov vyplynulo, že v prípade aplikácie zmesných tavenín bola potlačená účinnosť pôdnej hydrolýzy amidického dusíka v dôsledku čoho možno predpokladať lepšie využitie dusíka v produktoch tohoto typu.

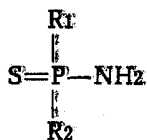
Príklad 3

Do násypky slimákového podávača sa z troch odstrediviek kontinuálne priemerne hodinovo dávkuje 23,25 t kryštalickej močoviny a 1,75 t triamidu tiofosforečnej kyseliny PS(NH₂)₃. Dávkované zložky se pneumaticky dopravujú do cyklónového odlučovača umiestneného nad tavičom, do ktorého sa zmes rovnomerne dávkuje cez turniketový uzáver cyklónového odlučovača. V taviči vyhrievanom tlakovou parou sa zmes taví, pričom teplota taveniny je blízka 132 °C. Homogénna tavenina sa cez vyrovnávací zásobník pomocou čerpadla tlačí do rozstrekovacieho perforovaného prilovacieho koša, ktorý je umiestnený v hornej časti granuláčnej veže. Do granuláčnej veže sa cez otvory rovnomerne rozdelené po jej obvodě v spodnej časti nasáva chladiaci vzduch. Priemer granuláčnej veže je cca 13 m a jej účinná výška je cca 45 m.

Zmesná tavenina sa pomocou perforovaného prilovacieho koša rozstrekuje do formy kvapiek, ktoré sa pádom proti prúdu chladiaceho vzduchu postupne chladí a postupne tuhne do formy guľovitých častíc strednej veľkosti 2,5 až 3 mm. Granule stuhutej zmesnej taveniny sa z kónického dna granuláčnej veže zhrňajú pomaly sa otáčajúcim dvojramenným vyhrabávačom s lopatkami. Uvedeným spôsobom sa hodinovo priemerne pripravovalo 25 t tuhého granulovaného dusíkatého hnojiva obsahujúceho fosfor v zmysle vynálezu, ktoré obsahovalo priemerne 45,6 % amidického dusíka, 4,5 % P₂O₅ a 2,0 % síry.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Tuhé dusíkaté hnojivo obsahujúce dusík viazaný v amidickej forme, fosfor a síru, vyznačujúce sa tým, že obsahuje 82,0 až 99,95 hmot. percenta močoviny — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ a 0,05 až 18,0 hmot. percenta fosforečno-sírnej zlúčeniny charakterizovanej obecným vzorcom I.



(I).

v ktorom radikály R_1 a R_2 sú amíno skupi-

na ($-\text{NH}_2$) a/alebo fenoxyskupina ($-\text{OH}-\text{C}_6$).

2. Spôsob výroby tuhého dusíkatého hnojiva obsahujúceho dusík, viazaný v amidickej forme, fosfor a síru podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že zmes obsahujúca 82,0 až 99,95 hmot. percenta močoviny a 0,05 až 18,0 hmot. percent fosforečno-sírnej zlúčeniny obecného vzorca I sa homogenizuje pri teplote 110 až 145°C, pričom takto pripravená zmesná tavenina sa rozstrekuje do chladiaceho média do stuhnutia kvapôčiek zmesnej taveniny vo forme granúl tuhého dusíkatého hnojiva obsahujúceho fosfor a síru.