



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 07.II.1967 (P 118 885)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1970

Kl. 16 c, 9/02

MKP C 05 d, 9/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Bogusław Machnicki, Jerzy Dankiewicz
Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób otrzymywania mikronawozów chelatowych nie ulegających przedwczesnemu wymywaniu z gleby

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania mikronawozów chelatowych nie ulegających przedwczesnemu wymywaniu z gleby, efektywnych w użyciu i łatwo przyswajalnych przez rośliny w ciągu całego okresu wegetacji.

Znane dotychczas sposoby zapobiegania stratom mikroelementów w glebie wskutek wymywania polegają na stosowaniu mikronawozów w postaci związków trudnorozpuszczalnych np. zasadowych soli, tlenków, węglanów, fosforanów typu $\text{NH}_4\text{MePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

W tym samym celu stosuje się mikronawozy, w których mikroelementy osadzone są na różnych nośnikach, np. typu szklivi krzemianowych lub metafosforanowych, względnie syntetycznych nośnikach np. żywicach formaldehydowo-mocznikowych.

Stosowanie mikronawozów charakteryzujących się trudną względnie zwolnioną rozpuszczalnością w roztworze glebowym daje wprawdzie korzystne wyniki odnośnie zmniejszenia toksyczności mikroelementów i zapobiega wymywaniu i przenikaniu mikroelementów do głębszych warstw gleby, ale wymaga używania ich w dużym nadmiarze w stosunku do potrzeb roślin, gdyż te formy mikronawozów praktycznie biorąc nierozpuszczalne w roztworze glebowym, mogą być dostępne roślinom tylko w bezpośrednim zetknięciu z korzeniami. W tych warunkach nie zachodzi szarmonizowanie między poborem przez rośliny makro- i mikroele-

2

mentów, co niekorzystnie wpływa na wysokość i jakość plonów.

Inne znane sposoby produkcji makro — względnie mikronawozów — trudno wyługowujących się z gleby polegają na nasycaniu substancji organicznych o strukturze porowatej jak torfu, trocin, węgla brunatnego itp. stężonymi roztworami nawozów mineralnych, a następnie suszeniu i granulowaniu. Z takich nawozów wymywanie składnika nawozowego pod wpływem opadów deszczowych może być utrudnione. W praktyce jednak okazało się, że wysycanie torfu, względnie innych substancji organicznych o strukturze porowatej stężonymi roztworami makro-nawozów mineralnych nie daje pożądanych wysokoprocenowych, trudno wyługowujących się nawozów, ze względu na ograniczone własności sorbcyjne tych nośników organicznych.

Z tych samych względów osadzanie na torfie czy innych organicznych nośnikach naturalnego pochodzenia technicznych soli mikroelementów, jak siarczanu miedzi, cynku, siarczanu manganawego itp. nie okazało się w praktyce rolniczej bardziej efektywne niż stosowanie jako mikronawozów samych technicznych soli.

Znane jest wytwarzanie mikronawozów w postaci związków chelatowych, z których dostępność mikroelementów dla roślin jest duża w ciągu całego okresu wegetacyjnego. Jednak na glebach

lekkich mikroelementy są zbyt łatwo wymywane także i z mikronawozów chelatowych.

Sposób według wynalazku eliminuje opisane trudności, umożliwia osadzanie mikroelementów w formie chelatowej na nośniku w postaci kory przez co zostaje utrudnione przedwczesne ich wymywanie z gleby, a forma chelatowa zabezpiecza dostępność mikroelementów roślinom w ciągu całego okresu wegetacyjnego niezależnie od struktury i alkaliczności gleby.

Sposób według wynalazku polega na tym, że rozdrobnioną korę drzew, zwłaszcza iglastych w trakcie nasycania lub przed nasycaniem związkami zawierającymi mikroelementy poddaje się sulfitowaniu w znany sposób przez ogrzewanie nośnika w temperaturze 120—170°C w roztworach wodnych siarczynów i kwaśnych siarczynów sodowych, przy czym uaktywnione w ten sposób garbniki polikatechinowe zawarte w korze przechodzą w związki chelatowe z mikroelementami.

Proces równoczesnego sulfitowania i chelatowania przeprowadza się ze związkami nieorganicznymi takich pierwiastków jak: B, Mn, Fe, Zn, a inne mikroelementy jak: Cu i Mo wprowadza się do masy poreakcyjnej w postaci soli na przykład siarczanu miedzi lub molibdenianu sodu. Rozdrobniona kora stanowi nośnik i równocześnie surowiec do wytwarzania w jej porowatej masie związków chelatowych takich mikroelementów jak Fe, Zn, Cu, Mn, B i Mo poprzez reakcje tych mikroelementów z garbnikami polikatechinowymi zawartymi w korze.

Po schelatowaniu produkt reakcji poddaje się ewentualnej nautralizacji po pH = 4—5 na przykład wodą amoniakalną, gazowym amoniakiem lub węglanem względnie wodorotlenkiem sodowym i w końcu suszy się w temperaturze nie przekraczającej 100°C. Według potrzeby produkt reakcji granuluje się w czasie suszenia lub produkt suszony poddaje się ewentualnie jeszcze dalszemu rozdrabnianiu uzyskując produkt końcowy o pozostałości nie większej jak 20% na sicie 4900 oczek na cm². W postaci mączki mikronawozy chelatowe według wynalazku mogą być szczególnie przydatne do pudrowania nasion i bulw, w celu uzyskania w ten sposób wyższej i polepszenia jakości plonów.

Zaletą mikronawozów chelatowych jest to, że związki chelatowe mikroelementów osadzone na korze sposobem według wynalazku wprowadzone do gleby przechodzą powoli do roztworu glebowego i pozostają w nim długo niezmiennione, gdyż nie wchodzi w reakcję z fosforanami ani innymi reaktywnymi składnikami gleby. Nie są też rozkładane przez mikroorganizmy glebowe. Ponadto trwałość w roztworze glebowym związków chelatowych otrzymywanych sposobem według wynalazku, wynika z małych różnic w ich stałych trwałości, wskutek czego nie ulegają przemianom pod wpływem wolnych jonów glebowych i pozostają w roztworze glebowym w niezmiennionej postaci. Chelatory pochodzenia naturalnego użyte do wytwarzania związków chelatowych według wynalazku są łatwo przyswajalne przez rośliny i nie są dla nich toksyczne.

Mikronawozy sporządzone sposobem według wynalazku można stosować jako dodatki do nawozów stałych, w szczególności do superfosfatów i nawozów mieszanych względnie złożonych z NPK. Szczególnie skuteczne jest pudrowanie tymi nawozami nasion i bulw.

Wyżej podane właściwości składają się na pełną skuteczność, efektywność i opłacalność gospodarczą mikronawozów chelatowych otrzymywanych sposobem według wynalazku.

Sposób osadzania chelatów mikronawozowych na korze według wynalazku oprócz korzyści agrochemicznych daje jeszcze korzyści technologiczne, gdyż umożliwia suszenie produktów nawozowych w sposób prosty i tani w znanych urządzeniach suszarnianych na przykład bębnowych, podczas gdy suszenie samych związków chelatowych wymaga stosowania drogich suszarni rozpyłowych.

Wykonanie sposobu według wynalazku podają przedstawione niżej przykłady.

Przykład I. 120 kg mielonej kory świerkowej, co odpowiada 100 kg suchej substancji zadaje się 100 litrami roztworu, w którym rozpuszczono 2,5 kg siarczynu sodowego (Na_2SO_3), 2,5 kg pirosiarczynu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) i ogrzewa się w autoklawie w temperaturze 130°C przez 2 godziny, następnie dodaje się 38,0 kg technicznego MnSO_4 (23% Mn) w formie stężonego gorącego roztworu i dokładnie miesza dodając pod koniec reakcji chelatowania około 2 litry 20%-owej wody amoniakalnej, celem nastawienia pH na $\sim 4,5$. Produkt reakcji suszy się w suszarce w temperaturze nie przekraczającej 100°C. Otrzymuje się 145 kg nawozu mikroelementowego zawierającego 6% Mn w postaci chelatu manganowego osadzonego na korze.

Mikronawozy chelatowe według wynalazku można również wytwarzać prowadząc proces sulfitowania mielonej kory równocześnie z procesem chelatowania przez ogrzewanie zmielonej kory z wodnym roztworem siarczynów i kwaśnych siarczynów oraz soli nieorganicznych co najmniej jednego z niezbędnych dla roślin mikroelementów jak na przykład Mn, Fe, Zn, B.

Przykład II. 130,0 kg mielonej kory świerkowej, co odpowiada 100 kg suchej substancji zadaje się 150 litrami wodnego roztworu zawierającego 2,5 kg siarczynu sodowego, 2,5 kg kwaśnego siarczynu sodowego, 16,0 kg siarczanu żelazawego (20,0% Fe), 6,4 kg siarczanu cynku (24,2% Zn), 6,2 kg kwasu borowego (17,5% B). Otrzymaną masę reakcyjną ogrzewa się w autoklawie do temperatury 130°C przez 2 godziny, następnie poddaje się neutralizacji na przykład wodą amoniakalną do pH = 4,5—5,0, po czym suszy się w temperaturze nie przekraczającej 100°C. Otrzymuje się 133 kg suchego polichelatu zawierającego 1,55% Mn, 2,4% Fe, 2,15% Zn, 0,8% B.

Przy otrzymywaniu polichelatu mikronawozowego sposobem według przykładu II równoczesne wprowadzanie soli miedziowej i molibdenianów dla otrzymania chelatu miedziowego i molibdenowego nie jest wskazane z uwagi na zachodzącą w obecności kwaśnych siarczynów redukcję soli miedziowych i molibdenianów.

W takim wypadku dla uzyskania polichelatu zawierającego oprócz chelatów Fe, Zn, B i Mn również chelat miedziowy i molibdenowy stosuje się po procesie równoczesnego sulfitowania i chelatowania dodawanie do masy poreakcyjnej zawierającej już schelatowane mikroelementy Fe, Zn, Mn, B pojedynczych chelatów miedziowych i molibdenowych lub technicznych soli na przykład siarczanu miedzi i molibdenianu sodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania mikronawozów chelatowych nie ulegających przedwczesnemu wymywaniu z gleby przez nasycanie nośnika organicznego w postaci kory związkami zawierającymi mikro-

elementy **znamienny tym**, że korę przed lub w trakcie nasycania związkami zawierającymi mikroelementy poddaje się sulfitowaniu w znany sposób przez ogrzewanie nośnika w temperaturze 120—170°C w roztworach wodnych siarczynów i kwaśnych siarczynów sodowych, przy czym uaktywnione w ten sposób garbniki polikatechinowe zawarte w korze przechodzą w związki chelatowe z mikroelementami.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces równoczesnego sulfitowania i chelatowania przeprowadza się ze związkami nieorganicznymi takich pierwiastków jak: B, Mn, Fe, Zn, a inne mikroelementy jak: Cu i Mo wprowadza się do masy poreakcyjnej w postaci soli na przykład siarczanu miedzi lub molibdenianu sodu.