

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56194

16c 9/02

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl 16, 15

Zgłoszono: 07.II.1967 (P 118 884)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 05 d 9/02

Opublikowano: 10.XII.1968

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Bogusław Machnicki, mgr Jerzy Dankiewicz

Właściciel patentu: Instytut Nawozów Sztucznych, Puławy (Polska)

Sposób otrzymywania nawozów zawierających nie podlegający retrogradacji składnik fosforanowy oraz mikroelementy w postaci związków nietoksycznych i łatwo przyswajalnych przez rośliny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nawozów zawierających nie podlegający retrogradacji składnik fosforanowy oraz mikroelementy w postaci nietoksycznej i łatwo przyswajalnej przez rośliny, w ciągu całego okresu wegetacji.

Znane dotychczas sposoby otrzymywania nawozów, zawierających składnik fosforanowy oraz mikroelementy, polegają na dodawaniu do surowców wyjściowych, używanych do produkcji tych nawozów odpowiednich mikroelementów w postaci rud, soli technicznych, względnie wysokoprocentowych odpadów przemysłowych zawierających mikroelementy.

W takich warunkach wytwarzania, dodane np. do superfosfatów mikroelementy z surowcami fosforowymi, lub kwasem siarkowym względnie kwasem fosforowym i wprowadzone do gleby, początkowo znajdują się w superfosfacie w postaci soli łatwo rozpuszczalnych i przyswajalnych i dostępnych roślinom, lecz ze wzrostem pH glebowego, np. na skutek wapnowania gleby, sole te łatwo przechodzą w związki trudno rozpuszczalne, których przyswajanie przez rośliny jest utrudnione.

W ten sposób otrzymywany superfosfat z mikroelementami, nie posiada pełnej przydatności rolniczej, gdyż może być stosowany tylko na glebach o określonym pH i pod niektóre rośliny. Ponadto, wytworzony superfosfat sposobem wy-

2

żej opisanym, nie wykazuje dostatecznej skuteczności w działaniu, ani spodziewanej efektywności w stosunku do użytych ilości mikroelementów, które to ilości mogą nawet, w pewnych przypadkach, wywoływać stany zatrucia roślin. Np. przy produkcji borowanego superfosfatu, polegającej na dodawaniu mielonego borokalcytu do superfosfatu w czasie jego granulacji, zachodzi rozkład borokalcytu pod wpływem wolnego kwasu fosforowego, zawartego w superfosfacie, z wytworzeniem się kwasu borowego. W ten sposób otrzymywany superfosfat, zawierający około 0,8% B, podlega w glebie alkalicznej reakcjom, w których stopniowo powstają znowu związki boru trudno przyswajalne przez rośliny. Z drugiej strony, przy nawożeniu borowanym superfosfatem gleb nawet lekko kwaśnych, zawarty w nim kwas borowy, względnie borany przechodzące do gleby, znajdują się początkowo w stężeniu przekraczającym próg toksyczności i mogą działać toksycznie na rośliny, nawet średnio wrażliwe na nadmiar boru.

Znane jest w agrochemii zjawisko tak zwanej retrogradacji fosforanów w glebie, polegające na stopniowym zanikaniu łatwej przyswajalności fosforanów przez rośliny. Dodawanie do nawozów składników mikroelementowych, w opisanej wyżej postaci, nie przeciwdziała temu zjawisku, lecz przeciwnie może nawet je potęgować.

Znane są sposoby osiągania wysokiej efektyw-

ności przy mikronawożeniu gleb, polegające na wprowadzaniu do makronawozów, względnie do surowców w trakcie wytwarzania tych nawozów, mikroelementów w postaci kompleksów chelatowych anionowych, otrzymywanych drogą reakcji odpowiednich soli mikroelementów z kwasem etylenodwuaminoczworoocowym, kwasem nitryloocowym, dwuaminocykloheksanoczworoocowym, kwasem etylenodwuoksyfenyloaminoocowym, dwusulfopirokatechiną itp.

Inne znane sposoby osiągania wysokiej efektywności mikronawożenia gleb polegają na wprowadzeniu do makronawozów mikroelementów w postaci kompleksów kationowych, otrzymywanych z odpowiednich soli mikroelementów (siarczanów, chlorków, octanów itd.) i amin, np. etylenodwuaminy, propylenodwuaminy, etylenotrójaminy itp. Związki kompleksowe względnie kompleksy chelatowe otrzymywane na bazie wyżej wymienionych związków chelatujących wykazują w praktyce rolniczej szereg wad. Wprowadzone do gleby z nawozami fosforanowymi nie zapobiegają zjawisku retrogradacji fosforanów w glebie, jak również nie mają zdolności tworzenia kompleksów chelatowych z boranami. Są najbardziej skuteczne przy zapobieganiu chlorozie roślin, wywołanej brakiem dostępnego roślinom żelaza w glebach waplnych, natomiast ich wieloskładnikowe mieszanki, zawierające mikroelementy w stosunku fizjologicznie zrównoważonym dla roślin, tracą szybko aktywność w glebie, gdyż zawarte w nich kompleksy chelatowe miedzi, cynku i manganu ulegają w glebie przemianie na trwalsze kompleksy chelatowe żelaza. Ponadto wiadomo, że niektóre z syntetycznych związków chelatujących wywołują zaburzenia w metabolizmie roślin. Syntetyczne związki chelatujące są ponadto drogie wskutek skomplikowanej technologii ich wytwarzania i stąd mimo stwierdzonej efektywności przy mikronawożeniu gleb nie znajdują szerszego zastosowania w praktyce rolniczej.

Sposób według wynalazku eliminuje opisane trudności i zapobiega zjawisku retrogradacji fosforanów w glebie oraz zabezpiecza rośliny przed toksycznym działaniem mikroelementów. Sposób ten polega na tym, że w trakcie wytwarzania nawozów fosforanowych wprowadza się do środowiska reakcyjnego ligninosulfoniany i/lub sulfitowane garbniki polikatechinowe w połączeniach chelatowych, co najmniej z jednym z mikroelementów niezbędnych dla rozwoju roślin, jak B, Cu, Mn, Zn, Fe, Mo itp. Zawartość mikroelementów w kompleksach chelatowych z wyżej wymienionymi czynnikami chelatującymi wynosi 3–10% czystych składników mikroelementowych w suchej masie tych kompleksów. Ilość wprowadzonego do nawozu kompleksu chelatowego stanowi 2–5% masy nawozu fosforanowego.

Ligninosulfoniany i/lub sulfitowane garbniki polikatechinowe schelatowane ze związkami mikroelementów do zawartości 3 do 10% czystych składników mikroelementowych, mają tylko częściowo wysyczone chelatujące grupy funkcyjne wskutek czego mogą w glebie dodatkowo wiązać

jony Fe^{+++} , Al^{+++} , które to jony powodują zjawisko retrogradacji fosforanów w glebie.

Ponadto kompleksy chelatowe sporządzone ze związków mikroelementów i ligninosulfokwasów i/lub sulfitowanych garbników katechinowych zawierające mikroelementy w stosunku fizjologicznie zrównoważonym do potrzeb roślin wprowadzone do gleby razem z nawozem fosforowym nie ulegają przemianom chemicznym w glebie i są w okresie wegetacji długo dostępne roślinom.

Według wynalazku, proces chelatowania mikroelementów z ligninosulfonianami i/lub sulfitowanymi garbnikami polikatechinowymi, może się odbywać, albo przed zmieszaniem ich z nawozem, albo w trakcie otrzymywania nawozu, np. przez równoczesny dodatek do superfosfatu borokalcytu i ligninosulfonianów. Czynniki chelatujące lub kompleksy chelatowe mikroelementów można wprowadzać także podczas granulowania nawozu fosforowego. Nawozy fosforowe, według wynalazku, zawierające ligninosulfoniany schelatowane z mikroelementami, różnią się w sposób zasadniczy swoim zachowaniem w glebie od nawozów wzbogaconych mikroelementami w dotychczas znany sposób. Mianowicie, np. z superfosfatu sporządzonego sposobem według wynalazku, do gleby nie przedostaje się kwas borowy, względnie wolne jony kwasu meta- lub ortoborowego, lecz łatwo rozpuszczalne związki chelatowe kwasu borowego z ligninosulfonianami. Związki te nie tworzą w glebie z jonami metali, nawet w środowisku alkalicznym, trudno rozpuszczalnych boranów, przeciwnie, nawet obecne w glebie, trudno rozpuszczalne borany, mogą, pod wpływem ligninosulfonianów, przechodzić w kompleksy łatwo rozpuszczalne w glebie.

Nawóz otrzymany sposobem według wynalazku wykazuje ponadto zdolność do chelatowania boranów występujących w glebie w postaci trudno rozpuszczalnej i dzięki temu zwiększa się dodatkowo jego przydatność rolnicza.

Zaznacza się, że kompleksy borowe, znajdujące się w nawozie, jak też powstałe z trudno rozpuszczalnych boranów zawartych w glebie, nie działają na rośliny toksycznie nawet w przypadku, gdy stężenie boru w roztworze glebowym jest wyższe od 4 ppm, ponieważ wchłanianie boru przez rośliny, ze związków kompleksowych, odbywa się w sposób umiarkowany.

Również związki chelatowe z ligninosulfonianami innych śladowych pierwiastków, jak np. Mn, Cu, Zn, Fe, zawartych w nawozie nie rozkładają się w glebie wytworzeniem wolnych jonów metali, wskutek czego nie wchodzi w reakcje, nawet w alkalicznym środowisku, z fosforanami ani innymi składnikami gleby. Są one przy tym również łatwo przyswajalne przez rośliny. Te specyficzne właściwości nawozu, otrzymywanego sposobem według wynalazku, sprawiają, że zawarta w nim skuteczna i wystarczająca dawka boru, względnie innych mikroelementów, wprowadzona do gleby pod uprawy roślin borolubnych, jak np. burak cukrowy, nawet na glebach alkalicznych, może być znacznie zmniejszo-

na, np. do 0,1% B, w porównaniu do dotychczas stosowanych 0,8% B.

Stosowanie boru i innych mikroelementów w postaci związków chelatowych w nawozach zawierających składnik fosforanowy, według wynalazku, powoduje, że wprowadzana do gleby ilość boru jak i innych mikroelementów, jest nietoksyczna nawet dla roślin wrażliwych na śladowe pierwiastki, wskutek czego superfosfat wzbogacony w bor lub inne mikroelementy w sposób według wynalazku, może być stosowany pod wszystkie uprawy i na wszystkie gleby, wykazujące niedobór mikroelementów.

Stwierdzono również, że wprowadzenie do nawozu substancji zdolnych do tworzenia związków chelatowych takich jak ligninosulfoniany, zapobiega niekorzystnym przemianom retrogradacji fosforanów w glebie. Działanie to polega na tym, że ligninosulfoniany wiążą zawarte w glebie wolne jony metali, szczególnie jony Fe^{+++} i Al^{+++} , i dzięki temu jony te nie wchodzą w reakcje z fosforanami.

Czynniki chelatujące stosowane w sposobie według wynalazku to jest ligninosulfokwasy względnie ich sole wapniowe i sulfitowane garbniki polikatechinowe są związkami naturalnego pochodzenia, nie szkodliwymi dla roślin, a ponadto są wielokrotnie tańsze od syntetycznych związków chelatujących.

Przykład I. Superfosfat pylisty zawierający 17,5% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i 13,5% H_2O wprowadza się do bębna granulacyjnego, gdzie natryskuje się 40% roztworem ligninosulfokwasów schelatowanych z mikroelementami i zawierającym w suchej masie 2% Mn, 2,4% Zn, 1% B, 1,7% Cu, 0,02% Mo w ilości 50 do 100 kg na tonę superfosfatu. Zgranulowany produkt suszy się współprądowo w suszarni obrotowej w tem-

peraturze nie przekraczającej 85°C w materiale granulowanym.

Przykład II. Do superfosfatu pylistego zawierającego 17,5% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie i 13,5% H_2O dozuje się mielony borokalcyt zawierający 13% boru w ilości 15 kg na tonę suchego superfosfatu. Mieszaninę wprowadza się do bębna granulacyjnego, gdzie natryskuje się roztworem wodnym ligninosulfonianów wapniowych lub magnezowych (45% suchej masy) w ilości 50 do 100 kg/tonę superfosfatu, następnie zgranulowany produkt suszy się współprądowo w suszarni obrotowej w temperaturze nie przekraczającej 85°C w materiale suszonym.

Otrzymany zgranulowany superfosfat zawiera 0,2% boru łatwo dostępnego dla roślin nie przechodzącego w związki nierozpuszczalne w glebach wapiennych równocześnie rozpuszczalność P_2O_5 w wodzie superfosfatu nie obniża się w okresie wzrostu roślin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nawozów zawierających składnik fosforanowy, nie podlegający retrogradacji oraz mikroelementy w postaci związków nietoksycznych i łatwo przyswajalnych przez rośliny, przez wprowadzenie do surowców stosowanych do wytwarzania nawozów, lub w trakcie wytwarzania tych nawozów, mikroelementów w postaci kompleksów chelatowych **znamienny tym**, że jako czynniki chelatujące mikroelementy stosuje się ligninosulfoniany i/lub sulfitowane garbniki polikatechinowe.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czynniki chelatujące i związki mikroelementów wprowadza się w czasie granulowania nawozu fosforowego.