



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

234 349

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 04 05 83

(21) (PV 3124-83)

(51) Int. Cl.⁴ C 05 D 9/02

(40) Zverejnené 31 08 84

(45) Vydané 01 03 87

(75)
Autor vynálezu

NÁDVORNÍK ROBERT ing., CSc.,
LIPTÁKOVÁ VERONIKA ing.,
PÁLFFY ALEXANDER ing., PŘEROV,
KOTVAS FRANTIŠEK ing. CSc.,
LÚČANSKÝ DUŠAN ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy hnojiva s obsahom titánu alebo titánu a železa

Vynález sa týka spôsobu prípravy hnojiva obsahujúceho titán alebo titán a železo reakciou 1 hmot. dielu rozpustnej zlúčeniny titánu alebo titánu a železa s 2 až 18 hmot. dielmi kyseliny citrónovej, pričom reakčná zmes sa v priebehu alebo po reakcii s kyselinou citrónovou nechá reagovať s takým množstvom amoniaku, aby pH reakčnej zmesi bolo 4,5 až 8,0.

Vynález sa týka spôsobu prípravy hnojiva obsahujúceho titán alebo titán a železo reakciou rozpustnej zlúčeniny titánu alebo titanu a železa, kyseliny citrónovej a amoniaku.

Biologická dôležitosť titánu vo výžive rastlín nebola doneďavna takmer v žiadnej odbornej literatúre spomínaná a tento prvok bol považovaný za biologicky neúčinný, za balastný prvok. Toto hodnotenie je prekvapujúce najmä preto, lebo titán, podobne ako železo, je jedným z najviac zastúpených prvkov v zemskej kôre. Z 88 prvkov vyskytujúcich sa v zemskej kôre sa zaraďuje na 10. miesto pred tak dôležitými živinami ako sú dusík, fosfor, síra, mangán a zinok.

Relatívne vysoký obsah titánu v pôdach vulkanického pôvodu naznačuje, že v minulosti sa tento prvok významne zúčastňoval chemických a biologických procesov v zemskej kôre.

V pôdach sa vyskytuje prevažne vo forme silikátov, ktoré sú pre rastliny takmer neresorbovateľné. Najznámejšími prírodnými zdrojmi titánu sú minerály rutil, perowskit, ilmenit, pseudobrookit a pod.

V relatívne vysokej koncentrácii /cca 7 % TiO_2 /, sa nachádza aj v hematite. V týchto prírodných zdrojoch je titán takmer vždy sprevádzaný železom.

Napriek tomu, že v súčasnej dobe nie sú názory na potrebu titánu pre výživu rastlín jednotné a fyziologická funkcia tohto prvku nie je úplne objasnená, výsledky výskumu za posledných 20 rokov potvrdzujú pozitívne účinky titánu pri tvorbe chlorofylu a syntéze proteínov, ako aj pri fotosyntéze.

Konishi a Tauge zistili, že titanát draselný má priaznivý vplyv na vývoj lucerny, ako aj na množstvo a aktivitu koreňových uzlín.

Troitsky pozoroval priaznivý vplyv titánu pri pestovaní viniča, Rutskaia a Ryžabskaia zaznamenali kladný vplyv titanylsulfátu na rast a cukornatosť cukrovej repy. Okrem toho sa zistilo, že foliárnou aplikáciou postrekov obsahujúcich titán sa významne podporuje

aktivita enzýmov nitrátoreduktázy, katalázy a polyfenol-oxidázy. Mimoriadne priaznivé výsledky na úrodu sa zaznamenali pri foliárnej aplikácii titánu na jabloniach, rajčinách a viniči /Pais a spol./.

Wakamoto a Tsukamoto zistili, že zlúčeniny obsahujúce titán a železo sa vyznačujú vlastnosťami inhibítorov denitrifikácie, čím sa podporuje cirkulácia dusíka v pôde.

Spôsob prípravy komplexných zlúčenín s obsahom titánu a zirkónu na báze cyklopentadienylu popisuje Mrowca /US. pat. 3 728365/.

Vzhľadom na zložitost' ich syntézy sa napriek pozitívnym účinkom pri pestovaní pšenice neočakáva širšie použitie týchto komplexov v poľnohospodárstve /Fyziol. rastl. 22, 1177 - 1182/1975/ /.

Grižanková a Bojčenko izolovali z niektorých morských rastlín zlúčeniny titánu, predbežne nedefinovaného zloženia, u ktorých predpokladajú biologickú aktivitu. Tí istí autori popisujú spôsob prípravy Ti-zlúčenín na báze kyseliny pentoténovej.

Pais a spol. majú patentovo chránený prípravok obsahujúci titán na báze titanyl-l-askorbátu, ktorý je vhodný pre výživu rastlín a vyrába sa v MĽR pod komerčným názvom "Titavit" s obsahom cca 1 g Ti v 1 l roztoku.

Teraz sa zistilo, že hnojivo obsahujúce titán alebo titán a železo je možné pripraviť spôsobom podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že 1 hmotnostný diel rozpustnej zlúčeniny titánu sa nechá reagovať s 2 až 18 hmotnostnými dielmi, s výhodou so 4,39 až 8,78 hmotnostnými dielmi kyseliny citrónovej a súčasne alebo po reakcii s kyselinou citrónovou sa reakčná zmes nechá reagovať s amoniakom v takom množstve, aby výsledné pH reakčnej zmesi bolo 4,5 až 8,0, s výhodou 6,5 až 7,0.

Pre prípravu stopového hnojiva podľa vynálezu je výhodné použiť ako rozpustné soli titánu napríklad titanylsulfát z výroby titánovej beloby, ktorý popri titane obsahuje aj železo. Ďalej sa zistilo, že okrem plynného amoniaku v záujme získania stabilného kvapalného stopového hnojiva s nízkou teplotou kryštalizácie, je výhodné použiť zriedené vodné roztoky amoniaku.

V zmysle vynálezu je spôsob prípravy stopového hnojiva obsahujúceho len titán identický so spôsobom prípravy stopového hnojiva obsahujúceho titán a železo.

Kyselina citrónová viaže titán, resp. titán a železo do komplexnej formy a umožňuje, v závislosti od jej pridaného množstva, zís-

kať kvapalné stopové hnojivo obmedzene alebo neobmedzene miešateľné nielen s kvapalnými dusíkatými, ale aj dusíkato-fosforečnými hnojivami.

Spôsobom podľa vynálezu je možné pripraviť kvapalné hnojivo s relatívne vysokým obsahom titánu /maximálne 1,7 hmot. % Ti v roztoku/, ktoré je možné považovať za koncentrát titánu.

Ďalej uvedené príklady osvetľujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Pre prípravu stopového hnojiva obsahujúceho titán a železo sa použili tieto východiskové látky :

- titanylsulfát z výroby titánovej beloby o zložení : 5,101 % Ti; 4,26 hmot. % Fe a 28,63 hmot. % H_2SO_4 vypočítanej z celkového obsahu SO_4^{2-} ;
- kyselina citrónová monohydrát $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
- vodný roztok amoniaku o koncentrácii 8 hmot. % NH_3 .

Do reakčného kotla opatreného miešadlom, chladiacim plášťom a príslušnou armatúrou sa predložilo 100 kg titanylsulfátu z výroby titánovej beloby /z rozkladu illmenitu/ a za neustáleho miešania sa zadávkovalo 44,6 kg kryštalickej kyseliny citrónovej a toľko vodného roztoku amoniaku o koncentrácii 8 hmot. % NH_3 /cca 226,61 kg/, až reakčná zmes dosiahla pH 7,0. Získaný roztok po ochladení na teplotu menšiu ako 30°C obsahoval 1,4 hmot. % Ti ; 1,15 hmot. % Fe a 3,95 hmot. % N /hmotnostný pomer kyselina citrónová : Ti = 8,77 /.

Merná hmotnosť pri 20°C bola 1158,3 kg . m⁻³ a bod kryštalizácie -3,2°C ; miešateľnosť s kvapalným dusíkato-fosforečným hnojivom typu 8-24-0 bola neobmedzená.

Príklad 2

Za použitia tých istých východiskových látok ako v príklade 1 sa do reakčného kotla predložilo 100 kg titanylsulfátu z výroby titánovej beloby a za neustáleho miešania sa pridalo 22,38 kg kryštalickej kyseliny citrónovej a také množstvo vodného roztoku amoniaku o koncentrácii 8 hmot. % NH_3 /cca 161 kg/, až pH reakčnej zmesi dosiahlo hodnotu 7,0.

Získaný roztok mal zloženie : 1,8 % hmot. Ti ; 1,5 % hmot. Fe a

3,7 % hmot. N /hmotnostný pomer kyselina citrónová : Ti = 4,39/; merná hmotnosť roztoku pri 20°C : 1172,7 kg . m⁻³, bod kryštalizácie : -1,93°C. Horná hranica miešateľnosti s kvapalným dusíkato-fosforečným hnojivom typu 8-24-0 je daná pomerom 10,4 objemových dielov /12,2 hmotnostných dielov produktu na 100 hmotnostných dielov dusíkato-fosforečného hnojiva typu 8-24-0 /čo predstavuje cca 0,2 % hmot. Ti v tomto hnojive/.

Príklad 3

Východiskové látky ako v príklade 1 vrátane postupu prípravy. Do predložených 100 kg titanylsulfátu z výroby Ti-beloby, získaného rozkladom illmenitu kyselinou sírovou, sa za intenzívneho miešania pridalo 22,38 kg kryštalickej kyseliny citrónovej a 187,21 kg vodného roztoku amoniaku o koncentrácii 8 % hmot. NH₃. Získaný produkt mal zloženie : 1,65 hmot. Ti ; 1,38 % hmot. Fe a 3,98 % hmot. N ; pH produktu : 7,8 ; bod kryštalizácie : +2°C. Miešateľnosť s kvapalným dusíkato-fosforečným hnojivom typu 8-24-0 obdobná ako v príklade 2.

Príklad 4

Východiskové látky a postup ako v príklade 1. K 100 kg titanylsulfátu z výroby titanovej beloby sa pridalo 67,14 kg kryštalickej kyseliny citrónovej a za neustáleho miešania sa k reakčnej zmesi ďalej pridal vodný roztok amoniaku o koncentrácii 8 % hmot. NH₃ až do pH reakčnej zmesi 7,0. Potrebné množstvo 8 %-ného vodného roztoku amoniaku bolo cca 292,24 kg. Získaný produkt mal zloženie : 1,11 % hmot. Ti ; 0,93 hmot. Fe a 4,18 % hmot. N /hmotnostný pomer kyseliny citrónovej : Ti = 13,2/. Miešateľnosť s kvapalným dusíkato-fosforečným hnojivom typu 8-24-0 je neobmedzená.

Príklad 5

Východiskové látky a postup ako v príklade 1. Do 100 kg predloženého titanylsulfátu z výroby Ti-beloby sa za intenzívneho miešania zadávkovalo 89,51 kg kryštalickej kyseliny citrónovej a cca 274,86 kg vodného roztoku amoniaku o konc. 8 % hmot. NH₃. Takto získaná reakčná zmes mala pH 6,7. Získaný produkt obsahoval 1,1 % hmot. Ti ; 0,92 % hmot. Fe a

3,89 % hmot. N ; pH produktu : 6,7 ; bod kryštalizácie sa pohyboval okolo $+30^{\circ}\text{C}$, pri teplote miestnosti bol malý podiel kryštalickej fázy. Hmotnostný pomer kyseliny citrónovej ku Ti je 17,55.

Miešateľnosť s dusíkato-fosforečným hnojivom typu 8-24-0 je neobmedzený.

6

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

234 349

- 1/ Spôsob prípravy hnojiva obsahujúceho titán alebo titán a železo vyznačujúci sa tým, že 1 hmotnostný diel rozpustnej zlúčeniny titánu alebo titánu a železa sa nechá reagovať s 2 až 18 hmotnostnými dielmi kyseliny citrónovej, pričom reakčná zmes sa v priebehu alebo po reakcii s kyselinou citrónovou nechá reagovať s takým množstvom amoniaku, aby pH reakčnej zmesi bolo 4,5 až 8,0.
- 2/ Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že rozpustnou zlúčeninou titánu alebo titánu a železa je titanylsulfát.
- 3/ Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa použije vodný roztok amoniaku.
- 4/ Spôsob prípravy podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že 1 hmot. diel rozpustnej zlúčeniny titánu alebo titánu a železa reaguje so 4,39 až 8,78 hmot. dielmi kyseliny citrónovej.