



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 35082

Kl. 16, 6

Spolek pro chemickou a hutni výrobu, narodni podnik
(Praga, Czechosłowacja)

16c 9/02

Sposób wytwarzania nawozów sztucznych zawierających mikroelementy

Udzielono patentu z mocą od dnia 7 sierpnia 1947 r.

Chemia rolna od początku XX wieku pod określeniem nawóz pełny rozumiała nawóz, który doprowadza do gleby azot, fosfor, potas, wapń i ewentualnie magnez w potrzebnych ilościach, odpowiednio do właściwości gleby. Pozostałe potrzebne do wzrostu roślin pierwiastki znajdowały się według dawnego poglądu, o ile ich znaczenie fizjologiczne dla roślin było w ogóle uznawane, w wystarczającej ilości w roli i w powietrzu. W ostatnich czasach zdobył sobie uznanie pogląd, że o nawozie pełnym może być mowa tylko wtedy, gdy doprowadza się do gleby również tak zwane mikroelementy.

Jako mikroelementy uważane są obecnie wszystkie pierwiastki oprócz gazów szlachetnych, metali grupy platyny, *Cd*, *In*, *Zr*, *Nb*, *Te*, *Ta*, *W*, *Th* i *U*. Wszystkie inne pierwiastki znajdują się według Robinson'a, Amer. Fertilizer 89, 5 (1938), w popiołach roślin, co jednak nie ma znaczyć, że wszystkie te mikroelementy posiadają jednakowe gospodarcze znaczenie dla wszystkich roślin. Do najważniejszych mikroelementów należą: *Al*, *As*, *B*, *Br*, *Co*, *Cr*, *Cu*, *F*, *J*, *Li*, *Mn*, *Mo*, *Ni*, *Pb*, *Sn*, *Ti*, *Zn*.

Mikroelementy znajdują się w surowej glebie przeważnie w niewielkiej lecz do wzrostu roślin wystarczającej ilości. Przez intensywną uprawę roślin, zwłaszcza przez okresową uprawę roślin tego samego rodzaju, zasób mikroelementów może zostać tak dalece zredukowany, że nie wystarcza potrzebom roślin. Brak mikroelementów w glebie powoduje różne choroby roślin uprawnych, które dają się uleczyć przez nawożenie brakującymi mikroelementami w minimalnych ilościach.

Stwierdzono np. że przez nawożenie solami miedziowymi można usunąć choroby różnych rodzajów zbóż, np. śnieć i głownię; kwasem borowym lub boranami — zgorzel liści sercowych buraków cukrowych; solami cynkowymi — rozkład promienisty rdzenia winorośli; solami manganowymi — plamicę grochu.

Z obliczenia dokonanego przez L. van Derlingena (Krügel, Heinrich, Superphosphate 1939, str. 145 i następne) wynika, że jedne żniwa wyciągają z gruntów Stanów Zjednoczonych Ameryki następujące ilości mikroelementów: 12000 t chromu, 6000 t ołowiu, 6000 t tytanu, 1000 t cynku, 20000 t miedzi, 6000 t manganu, 6000 t

glinu (w glebie bardzo rozpowszechnione), 1000 t, arsenu, 15000 t innych mikroelementów. Szczegółowe zestawienie potrzeb gospodarskich roślin uprawnych znajduje się w Kolloid-Zeitschrift" 1940, tom II, str. 251.

Ważne zadanie przy nawożeniu mikroelementami polega na ich równomiernym rozdzielaniu w glebie, ponieważ niektóre pierwiastki w nadmiarze mogą oddziaływać ujemnie na plon. Równomierne rozdzielanie minimalnych ilości mikroelementów na wielkich powierzchniach nie jest łatwe. Jednym ze znanych sposobów równomiernego rozdzielania mikroelementów jest rozpryskiwanie tak zwanego roztworu Hoaglandskiego, który jest roztworem bardzo rozcieńczonym i zawiera odpowiednio mikroelementy w potrzebnej ilości. W ten sposób osiąga się, wprawdzie równomierne rozdzielanie mikroelementów w glebie, sposób ten jest jednak kłopotliwy i kosztowny ze względu na konieczność użycia specjalnych aparatów rozpryskujących oraz znacznej ilości wody. Oprócz tego sposób ten obciąża dodatkową pracą w czasie intensywnych robót polnych.

Inny sposób rozdzielania mikroelementów polega na tym, że dodaje się je do zaprawy materiału siewnego. Ten sposób zawodzi przy tych gatunkach zbóż, przy których nie stosuje się zaprawy.

Obecnie stwierdzono, że równomierne rozdzielanie mikroelementów w glebie można osiągnąć w prosty i tani sposób we wszystkich tych przypadkach, w których stosuje się jako substancje wyjściowe przy wytwarzaniu nawozów sztucznych jakąkolwiek substancję ciekłą. Mikroelementów dodaje się do ciekłego składnika w postaci roztworu lub w drobno rozdzielonej postaci ich związków lub soli, w stosunku $10^{-3} - 10^{-8}$ każdego pierwiastka do gotowego nawozu sztucznego, i miesza dokładnie.

Można np. do kwasu siarkowego, używanego do wytwarzania siarczanu amonu lub superfosfatu, dodać roztworu lub zawiesiny mikroelementów.

Największa zaleta tego sposobu polega na tym, że są potrzebne tylko minimalne urządzenia maszynowe, aby przestawić się z tradycyjnego wytwarzania nawozów sztucznych na wytwarzanie nawozu sztucznego z dozowaną zawartością mikroelementów.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać nawóz mieszany zawierający mikroelementy, przez użycie jako składnika np. superfosfatu, do którego wprowadzono mikroelementy w opisany sposób. Sposób umożliwia zatem wy-

tworzenie najprostszymi środkami nawozu pełnego w fizjologicznie ścisłym znaczeniu tego słowa.

Przykład I. Do 100 kg kwasu siarkowego (obliczonego na kwas 100%) użytego do wytworzenia siarczanu amonu dodaje się następujących ilości różnych soli:

2 g $Al_2(SO_4)_3$	1 g Li_2SO_4
20 g H_3BO_3	15 g $MnSO_4$
1 g KBr	1 g $(NH_4)_2MoO_4$
1 g $CoSO_4$	1 g $NiSO_4$
1 g $Cr_2(SO_4)_3$	1 g $Pb(NO_3)_2$
10 g $CuSO_4$	1 g $Ti(SO_4)_2$
1 g KJ	10 g $ZnSO_4$
1 g KF	1 g $SnCl_2$

Wszystkie te sole rozpuszcza się w 1 litrze mniej więcej 20%-ego kwasu siarkowego i bez względu na powstały osad roztwór ten dodaje się do kwasu siarkowego, który może zawierać As_2O_3 . Jeżeli kwas siarkowy jest rozcieńczony, dodaje się stosunkowo mniejszej ilości wspomnianego roztworu. Zamiast podanych związków można stosować inne materiały lub mieszaniny, zawierające mikroelementy w ilościach równoważnych. Roztwór miesza się z główną częścią kwasu siarkowego przez przepompowanie. Ługi macierzyste, pozostające po wykrystalizowaniu i odwirowaniu siarczanu amonu, zużywa się po dodaniu świeżego, zawierającego mikroelementy kwasu siarkowego z powrotem do dalszego nasycania amoniakiem. Tym sposobem nie przepadają nawet najmniejsze ilości mikroelementów.

Przykład II. Do 100 kg kwasu siarkowego (obliczonego na kwas 100%) dodaje się przy wytwarzaniu superfosfatu następujących ilości soli:

40 g $Na_2B_4O_7$	2 g $SnCl_2$
2 g KBr	20 g $CuSO_4$
2 g $CoSO_4$	2 g KJ
2 g $Cr_2(SO_4)_3$	2 g Li_2SO_4
2 g $(NH_4)_2MoO_4$	30 g $MnSO_4$
2 g $NiSO_4$	2 g $Ti(SO_4)_2$
2 g $Pb(NO_3)_2$	20 g $ZnSO_4$

Wszystkie te sole rozpuszcza się w 1 litrze mniej więcej 20%-ego kwasu siarkowego i bez względu na ewentualnie powstały osad roztwór ten dodaje się do głównej części kwasu siarkowego, przeznaczonego do wytworzenia superfosfatu. Jeżeli kwas siarkowy jest rozcieńczony, to dodaje się stosunkowo mniejszej ilości roztworu. Zamiast podanych związków można dodawać innych materiałów lub mieszanin, zawierających mikroelementy w ilościach równoważnych. Jako takie materiały mogą służyć

różne zmielone minerały, materiały odpadowe lub ich mieszaniny. Np. zamiast $MnSO_4$ można zastosować równoważną ilość prażonej rudy cynkowej. Te drobno zmielone materiały zawieszają się lub rozpuszczają wraz z innymi solami zawierającymi mikroelementy w rozcieńczonym kwasie siarkowym, następnie dodaje do głównej części kwasu siarkowego, przy czym zawiesina zostaje jeszcze raz przemieszana.

Przykład III. Z zawierającego mikroelementy superfosfatu i ze zwykłego siarczanu amonu wytwarza się nawóz mieszany. Oba składniki miesza się w stosunku 1:1 — 1:5 lub z dodatkiem 2% surowej mączki fosfatowej. Mieszaninę magazynuje się, a przed użyciem jeszcze raz miesza.

Przykład IV. Pełny nawóz zawierający mikroelementy wytwarza się przez stopienie zawierającego mikroelementy azotanu amonu, do którego dodano chlorku potasu i fosforanu dwuamonnego. Stop zawierający wszystkie części składowe zostaje dobrze przemieszany, ochłodzony, a następnie jeszcze raz zmielony. Azotan amonu wytwarza się w tym celu z kwasu azotowego przez nasycenie gazowym amoniakiem. Do 100 kg kwasu azotowego (obliczonego na kwas 100%) dodaje się następujących związków mikroelementów:

10 g $Al_2(SO_4)_3$	5 g $Co(NO_3)_2$
5 g As_2O_3	5 g $Cr(NO_3)_3$
100 g H_3BO_3	50 g $CuSO_4$
5 g KBr	5 g KF
5 g KJ	5 g $(NH_4)_2MoO_4$
5 g $LiNO_3$	5 g $Ni(NO_3)_2$
80 g $MnSO_4$	5 g $Pb(NO_3)_2$
5 g $SnCl_2$	50 g $Zn(NO_3)_2$
5 g $Ti(SO_4)_2$	

Wszystkie te związki rozpuszcza się w 5 litrach rozcieńczonego kwasu azotowego i bez względu na ewentualnie powstający osad roztwór dodaje się do głównej części kwasu azotowego i miesza się z nim przez przepompowanie. Ługi macierzyste pozostałe po wykrystalizowaniu i odwirowaniu azotanu amonu po dodaniu świeżego zawierającego mikroelementy kwasu azotowego używa się ponownie do nasycania amoniakiem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozów sztucznych zawierających mikroelementy, przy wytwarzaniu których stosuje się składnik ciekły, zwłaszcza kwas, znamienny tym, że mieszaninę, zawierającą związki Al , As , B , Br , Co , Cr , Cu , F , J , Li , Mn , Ni , Pb , Sn , Ti , Zn w rozpuszczonej lub innej drobno rozdzielonej postaci, dodaje się do ciekłego składnika w ilości 10^{-3} — 10^{-8} każdego oddzielnego mikroelementu w stosunku do gotowego nawozu i miesza się z tym składnikiem.
2. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do wytwarzania superfosfatu, znamienny tym, że mieszaninę materiałów zawierających mikroelementy dodaje się do kwasu siarkowego, którym rozkłada się fosforany surowe.

Spolek pro chemickou
a hutni vyrobu,
narodni podnik

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych