

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237015**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429075**

(22) Data zgłoszenia: **26.02.2019**

(51) Int.Cl.

C05D 9/02 (2006.01)

C05C 13/00 (2006.01)

C05G 1/00 (2006.01)

(54) **Nawóz mineralno-organiczny z mikroelementami oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

07.09.2020 BUP 19/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

**AGRECO SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA CHOJNACKA, Wrocław, PL
MATEUSZ GRAMZA, Oława, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Halina Józefa Winogradnik

PL 237015 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nawóz mineralno-organiczny z mikroelementami, na bazie roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) oraz sposób wytwarzania nawozu mineralno-organicznego z mikroelementami.

Z opisu patentowego US 9359263 znane są płynne kompozycje nawozowe, zawierające roztwór saletrzano-mocznikowy (RSM) i związek odżywczy dla roślin w formie cyjanamidu wapnia (CaNCN), przy czym roztwór RSM zawiera około 50% azotu mocznikowego, 25% azotu amonowego i około 25% azotu azotanowego. Kompozycje nawozowe, według tego patentu, są stabilne i znajdują zastosowanie do odżywiania roślin poprzez oprysk doglebowy.

Z polskiego opisu patentowego PL 172272 znany jest sposób otrzymywania nawozu płynnego zawierającego azot, w bardzo wysokim stężeniu oraz składniki dodatkowe i mikroelementy, polegający na tym, że do roztworu wodnego kwasu cytrynowego i/lub EDTA i/lub jego soli sodowej i/lub kwasu salicylowego, dodaje się roztwór wodny askorbinianu tytanu. Następnie do roztworu wprowadza się rozpuszczalne w wodzie związki zawierające mikroelementy: Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo i B, w stosunku wagowym sumy mikroelementów do zawartych w roztworze kompleksonów, kwasu cytrynowego i/lub EDTA i/lub jego soli sodowej i/lub kwasu salicylowego, wynoszącym 1:0,01–10 oraz magnez i jod. Otrzymany roztwór skompleksowanych mikroelementów wprowadza się do roztworu wodnego związków azotowych: saletry amonowej i/lub sodowej, mocznika i/lub siarczanu amonowego i koryguje pH wodą amoniakalną lub amoniakiem do wartości 6–7,5. Polskie zgłoszenie patentowe P.408887, dotyczy nawozu dolistnego zawierającego fosforan monopotasowy lub azotan potasu lub siedmiowodny siarczan magnezu lub mocznik lub kwas borowy lub dwuwodny molibdenian amonu, który zawiera chelaty glicynowe takich metali jak Mn lub Zn lub Fe lub Cu w formie rozpuszczalnej w wodzie, w ilości 1–99%, które są źródłem Mn, Zn, Fe i Cu, przy czym chelaty otrzymywane są w znanym procesie chemicznym, gdzie stosunek glicyny do metalu wynosi od 1:1 do 2:1; korzystnie nawóz zawiera: Mn w ilości 0,15–22,8%, Zn w ilości 0,15–25,7%, Fe w ilości 0,15–18,8%, Cu w ilości 0,15–24,8%.

Sposób według chińskiego zgłoszenia patentowego CN 105272620, dotyczy otrzymywania nawozu wieloskładnikowego w postaci zawiesiny. Nawóz jest otrzymywany z następujących surowców, których ilości wynoszą w częściach wagowych: 15–25 części azotanu amonu i fosforu i 10–25 części karbamidu lub 10–20 części mocznika i azotan amonu (UAN), 5 do 20 części nawozu sulfitowego, 15 do 30 części fosforanu monopotasowego, 0 do 20 części nawozu fosforanowego, 7 do 12 części środka dyspergującego, 4 do 8 części siarczanu cynku, 2 do 6 części siarczanu manganu i 0 do 6 części kwasu bornego lub 8 do 12 części fulwatu potasu i 15 do 19 części wody. Sposób wytwarzania obejmuje rozpuszczanie nawozu azotowego i nawozu fosforanowego w mieszalniku; dodanie środka dyspergującego i fosforanu monopotasowego; po wymieszaniu aż do całkowitego rozpuszczenia materiałów, kolejne dodanie nawozu potasowego, soli pierwiastków dwuwartościowych i pierwiastków śladowych lub fulwatu potasowego oraz regulatora wzrostu roślin. Formulację zawierającą herbicyd, znaną z japońskiego zgłoszenia patentowego JPH 0748333, otrzymuje się z kompozycji chwastobójczej wprowadzonej do płynnego nawozu azotowego, korzystnie RSM, poprzez dodanie środka powierzchniowo czynnego jako adiuwanta, w połączeniu z amidem kwasu cyklopropanokarboksylowego.

W amerykańskim opisie patentowym US 4617048 ujawniono nawóz zawiesinowy na bazie RSM zawierający bentonit, pozbawiony chemicznych środków dyspergujących, otrzymywany na gorąco. Sucha glina bentonitu sodowego dodawana jest bezpośrednio do gorącego roztworu mocznika, do którego następnie dodawany jest gorący roztwór azotanu amonu. Z opisu zgłoszeniowego NZ 569940 znany jest dodatek do RSM zawierający triamid kwasu N-(n-butylo)tiofosforowego oraz stały polimer mocznikowo-formaldehdowy. Dodatki miesza się z RSM w celu utworzenia płynnej kompozycji nawozowej, zmniejszającej straty azotu z gleby. W obrocie funkcjonuje nawóz RSM[®]Micro (32% N) w formie wodnego roztworu saletrzano-mocznikowego z dodatkiem mikroelementów takich jak Fe, Mn, Zn, Cu, B, Mo w formie chelatów EDTA. Nawóz zawiera azot w trzech formach: amonowej, azotanowej i amidowej oraz mikroelementy w niskich stężeniach: Fe-EDTA 0,0016%, Mn-EDTA 0,0027%, Zn-EDTA 0,0015%, Cu-EDTA 0,0015%, B- 0,0015%, Mo- 0,0015%.

W literaturze technicznej i patentowej brak jest rozwiązań w których jony mikroelementów wprowadza się do roztworu saletrzano-mocznikowego (RSM) związane z ligandami pochodzenia naturalnego, zawierającymi grupę karboksylową.

Istotę wynalazku stanowi nawóz mineralno-organiczny z mikroelementami, będący roztworem saletrzano-mocznikowym (RSM), zawierającym mikroelementy w postaci jonów kationowych miedzi

(Cu²⁺), manganu (Mn²⁺), cynku (Zn²⁺) i żelaza (Fe²⁺), schelatowane z aminokwasem lub mieszaniną aminokwasów lub krótkimi peptydami, uzyskanymi z białka, korzystnie odpadowego, takimi jak glicyna, alanina, walina, leucyna, izoleucyna, metionina, prolina, fenyloalanina, tryptofan, seryna, treonina, asparagina, glutamina, tyrozyna, cysteina, lizyna, arginina, histydyna, kwas asparaginowy lub kwas glutaminowy. Przy czym stężenie mikroelementów, związanych z ligandem pochodzącym z białka, w roztworze saletrzano-mocznikowym wynosi Cu 0,001–0,2 (% m/m), Mn 0,001–0,4 (% m/m), Zn 0,001–0,2 (% m/m), Fe 0,001–0,2 (% m/m). Korzystnie roztwór saletrzano-mocznikowy zawiera mikroelementy kationowe związane z ligandami, otrzymanymi w procesie hydrolizy keratyny, w obecności 60–96% m/m kwasu siarkowego jako solubilizatora.

Opcjonalnie płynny nawóz mineralno-organiczny zawiera kationy magnezowe (Mg), w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kobaltowe (Co) 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kationy potasowe (K) 0,001–0,2 (% m/m) oraz mikroelementy anionowe, takie jak: selen (Se) w ilości 0,001–0,1 (% m/m) i/lub molibden w ilości (Mo) 0,001–0,2 (% m/m) i/lub bor (B) 0,001–0,4 (% m/m). Korzystnie nawóz zawiera dodatek anionów siarczanowych lub fosforanowych.

Wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania nawozu mineralno-organicznego z mikroelementami, w którym jony mikroelementów wprowadza się do roztworów saletrzano-mocznikowych w formie chelatów z grupą karboksylową liganda pochodzenia biologicznego, otrzymanego w procesie hydrolizy białka, w obecności 60–96% m/m kwasu siarkowego jako solubilizatora.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, w pierwszym etapie z ligandami, otrzymanymi w wyniku kwaśnej hydrolizy białka, korzystnie odpadowego, w obecności 60–96% m/m kwasu siarkowego jako solubilizatora, wiąże się w roztworze wodnym kationy miedzi (Cu²⁺) i/lub manganu (Mn²⁺) i/lub cynku (Zn²⁺) i/lub żelaza (Fe²⁺). Następnie otrzymane chelaty mikroelementów z grupą karboksylową aminokwasu lub mieszaniny aminokwasów lub krótkich peptydów, wybranych z grupy obejmującej glicynę, alaninę, walinę, leucynę, izoleucynę, metioninę, prolinę, fenyloalaninę, tryptofan, serynę, treoninę, asparaginę, glutaminę, tyrozinę, cysteinę, lizynę, argininę, histydybę, kwas asparaginowy lub kwas glutaminowy, wprowadza się do roztworów saletrzano-mocznikowych, zachowując stężenie kationów w roztworze saletrzano-mocznikowym, na poziomie Cu 0,001–0,2% m/m, Mn 0,001–0,4% m/m, Zn 0,001–0,2% m/m, Fe 0,001–0,2% m/m.

Korzystnie ligandy organiczne, otrzymuje się w procesie kwaśnej hydrolizy keratyny.

Opcjonalnie do płynnego nawozu mineralno-organicznego, wprowadza się dodatkowo kationy potasowe (K) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kationy magnezowe (Mg) 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kationy kobaltowe (Co) 0,001–0,2 (% m/m) oraz mikroelementy anionowe, takie jak: selen (Se) 0,001–0,1 (% m/m) i/lub molibden (Mo) 0,001–0,2 (% m/m) i/lub bor (B) 0,001–0,4 (% m/m).

Korzystnie do roztworów wodnych saletrzano-mocznikowych dodaje się aniony siarczanowe i/lub fosforanowe, oraz czynniki neutralizujące, takie jak wodorotlenek potasu lub amoniak.

Korzystnie zawartość mikroelementów w nawozie mineralno-organicznym dostosowuje się do wymagań odżywczych gatunku rośliny uprawnej.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie roztworów saletrzano-mocznikowych (RSM), zawierających mikroelementy o wysokiej przyswajalności dla roślin. Roztwory saletrzano-mocznikowe, nadające się do stosowania jako dodatki w nawozach azotowych, dzięki zastosowaniu jako ligandów cząsteczek pochodzenia biologicznego są biodegradowalne i bezpieczne dla roślin i środowiska. Ponadto obecność jonów siarczanowych, wprowadzonych w etapie solubilizacji kwasem siarkowym, nie tylko zwiększa rozpuszczalność i stopień chelatacji jonów mikroelementów w roztworach saletrzano-mocznikowych, a także zwiększa efektywność poboru przez rośliny.

Nieoczekiwanie okazało się, że mikroelementy związane z ligandem pochodzenia biologicznego cechuje większa przyswajalność dla roślin, niż dodatków nieorganicznych, czy chelatów syntetycznych (np. EDTA), ponieważ ligandy stanowią gotowe bloki budulcowe dla roślin. Niedogodnością znanych sposobów jest wprowadzanie do roztworów RSM chelatorów syntetycznych z mikroelementami, których toksyczność oraz mała biodegradowalność, szkodzi roślinom i degraduje środowisko glebowe.

Sposób według wynalazku nie tylko pozbawiony jest tych niedogodności, ale intensyfikuje wykorzystanie związków azotu w nawozie, a tym samym zmniejsza ładunki azotu wyprowadzanego do środowiska. Wprowadzanie mikroelementów w formie organicznej nie powoduje krystalizacji soli, czyli wyśalania mikroelementów, utrudniającego aplikację nawozów.

Obecność mikroelementów i substancji dodatkowych pozwala na dostosowanie składu nawozów do potrzeb poszczególnych gatunków roślin. Dlatego nawóz może być stosowany pod różne uprawy

polowe, w ogrodnictwie i sadownictwie. Dzięki obecności siarczanów, nawóz może być aplikowany pod rośliny siarkolubne, takie jak rzepak.

Skład i forma nawozu umożliwia stosowanie nawozu doglebowo do nawożenia różnych gatunków roślin.

Nawóz według wynalazku może być również stosowany w rolnictwie ekologicznym oraz do produkcji żywności biowzbożonej w mikroelementy. Nawóz wieloskładnikowy charakteryzuje się stabilnością i jednorodnością, jest szybko pobierany i wchłaniany przez rośliny uprawne oraz charakteryzuje się wysokim wskaźnikiem efektywności wykorzystania składników odżywczych. Nawóz według wynalazku można stosować w nawożeniu precyzyjnym.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wytwarzania.

Przykład 1

W celu wytworzenia nawozu sposobem według wynalazku, zawierającego 32% N, wykorzystuje się chelaty aminokwasowe mikroelementów. W pierwszym etapie roztwór, zawierający 50% aminokwasów pochodzących z solubilizacji kwasowej białek keratyny pierza 80% m/m kwasem siarkowym, stanowiący mieszaninę aminokwasów takich jak glicyna, alanina, walina, leucyna, izoleucyna, metionina, prolina, fenyloalanina, tryptofan, seryna, treonina, asparagina, glutamina, tyrozyna, cysteina, lizyna, arginina, histydyna, kwas asparaginowy i kwas glutaminowy, poddaje się chelatyzacji z jonami Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , stosując stężenie jonów odpowiednio: 1, 3, 1% (m/m). Roztwór w objętości 10 L zawierający chelaty aminokwasowe stanowiące mieszaninę w/w aminokwasów otrzymanych w wyniku hydrolizy białka dodaje się w temperaturze otoczenia do roztworu saletrzano-mocznikowego o objętości 300 L. Uzyskany tym sposobem nawóz mineralno-organiczny jest aplikowany doglebowo na uprawy polowe w dawce 300 L/ha. Nawóz jest stabilny, wolny od zawiesin. Stosowanie nawozu wykazało zwiększoną efektywność poboru azotu (nitrogen efficiency) o 5–15% oraz zwiększony pobór mikroelementów, co najmniej o 50% w stosunku do mikroelementów wprowadzanych w formie soli nieorganicznych.

Przykład 2

Sposób wytworzenia nawozu przeznaczonego dla wszystkich rodzajów gleb, do nawożenia rzepaku oraz zbóż, obejmuje przygotowanie roztworu na bazie RSM, zawierającego 25% N oraz 8% P w formie orto i polifosforanów amonu. Do roztworu wzbogaconego w fosfor, wprowadza się jony mikroelementów związane z ligandem askorbinowym, pochodzącym z hydrolizy białka, w stężeniach: Cu 0,001% m/m, Mn 0,4% m/m, Zn 0,001% m/m, Fe 0,001% m/m, Co 0,001% m/m oraz B 0,001% m/m.

Przykład 3

Do nawozu wytworzonego jak w przykładzie 1 wprowadza się magnez w formie wodnego roztworu saletrzano-mocznikowego. Otrzymuje się w ten sposób nawóz wzbogacony o 20% N i 4% MgO .

Przykład 4

W celu wytworzenia nawozu postępuje się jak w przykładzie 1, z tą różnicą, że stosuje się chelaty mikroelementowe pojedynczych aminokwasów, wybranych z grupy obejmującej: glicynę, alaninę, walinę, leucynę, izoleucynę, metioninę, prolinę, fenyloalaninę, tryptofan, serynę, treoninę, asparaginę, glutaminę, tyrozinę, cysteinę, lizynę, argininę, histydynę, kwas asparaginowy lub kwas glutaminowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nawóz mineralno-organiczny z mikroelementami, w formie płynnej, zawierający azotan amonu i mocznik oraz mikroelementy w postaci jonów kationowych miedzi (Cu^{2+}), manganu (Mn^{2+}), cynku (Zn^{2+}) i żelaza (Fe^{2+}), **znamienny tym**, że w roztworze saletrzano-mocznikowym i RSM zawiera mikroelementy, schelatowane z aminokwasem lub mieszaniną aminokwasów lub krótkimi peptydami, uzyskanymi z białka, takimi jak glicyna, alanina, walina, leucyna, izoleucyna, metionina, prolina, fenyloalanina, tryptofan, seryna, treonina, asparagina, glutamina, tyrozyna, cysteina, lizyna, arginina, histydyna, kwas asparaginowy lub kwas glutaminowy, a ich stężenie w roztworze saletrzano-mocznikowym wynosi: Cu 0,001–0,2 (% m/m), Mn 0,001–0,4 (% m/m), Zn 0,001–0,2 (% m/m), Fe 0,001–0,2 (% m/m).
2. Nawóz, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikroelementy kationowe związane są z ligandami, otrzymanymi w procesie hydrolizy odpadowego białka, korzystnie keratyny, w obecności 60–96% m/m kwasu siarkowego jako solubilizatora.
3. Nawóz, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodatkowo zawiera kationy magnezowe (Mg), w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kobaltowe (Co) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub potasowe

- (K) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) oraz mikroelementy anionowe, takie jak: selen (Se) w ilości 0,001–0,1 (% m/m) i/lub molibden (Mo) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub bor (B) w ilości 0,001–0,4 (% m/m).
4. Nawóz, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera aniony siarczanowe i/lub fosforanowe.
 5. Sposób wytwarzania nawozu mineralno-organicznego z mikroelementami, w formie płynnej, zawierającego azotan amonu i mocznik oraz mikroelementy w postaci jonów kationowych miedzi (Cu^{2+}), manganu (Mn^{2+}), cynku (Zn^{2+}) i żelaza (Fe^{2+}), **znamienny tym**, że w pierwszym etapie z ligandami organicznymi otrzymanymi w wyniku kwaśnej hydrolizy białka, korzystnie odpadowego, w obecności 60–96% m/m kwasu siarkowego jako solubilizatora, wiąże się w roztworze wodnym kationy miedzi (Cu^{2+}) i/lub manganu (Mn^{2+}) i/lub cynku (Zn^{2+}) i/lub żelaza (Fe^{2+}), następnie otrzymane chelaty mikroelementów z grupą karboksylową aminokwasu lub mieszaniny aminokwasów lub krótkich peptydów, wybranych z grupy obejmującej glicynę, alaninę, walinę, leucynę, izoleucynę, metioninę, prolinę, fenyloalaninę, tryptofan, serynę, treoninę, asparaginę, glutaminę, tyrozinę, cysteinę, lizynę, argininę, histydynę, kwas asparaginowy lub kwas glutaminowy, wprowadza się do roztworów wodnych saletrzano-mocznikowych, zachowując stężenie kationów w roztworze saletrzano-mocznikowym, na poziomie: Cu 0,001–0,2% m/m, Mn 0,001–0,4% m/m, Zn 0,001–0,2% m/m, Fe 0,001–0,2% m/m.
 6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że ligandy organiczne otrzymuje się w procesie hydrolizy keratyny.
 7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do roztworów saletrzano-mocznikowych z mikroelementami, dodaje się kationy magnezowe (Mg), w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kobaltowe (Co) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) i/lub kationy potasowe (K) w ilości 0,001–0,2 (% m/m) oraz mikroelementy anionowe, takie jak: selen (Se) w ilości 0,001–0,1 (% m/m) i/lub molibden w ilości (Mo) 0,001–0,2 (% m/m) i/lub bor (B) 0,001–0,4 (% m/m).
 8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że do roztworów saletrzano-mocznikowych dodaje się jony fosforanowe oraz czynniki neutralizujące, takie jak wodorotlenek potasu lub amoniak.