



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205830

(11)

(B₁)

(22) Prihlášené 22 03 79

(21) [PV 1873-79]

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané

(51) -Int. Cl.³

C 05 D 9/02

(75)
Autor vynálezu

STANÍK VOJTECH ing. CSc., TEREN JÁN ing.,
NÁDVORNÍK RÓBERT ing. CSc., JUHÁS MILAN ing.,
SYNAK JURAJ ing. CSc., HUTÁR EDUARD ing., KOTVAS FRANTIŠEK ing.,
BRATISLAVA, KOLÁŘ LADISLAV doc. ing. CSc., ČESKÉ BUDĚJOVICE,
ESTERKA FRANTIŠEK doc. ing. CSc., SLÁMA OLDŘICH ing., BRNO a
LAŠTÍK KAROL, RUŽOMBEROK

(54) Spôsob prípravy koncentrátov stopových prvkov a/alebo sekundárnych rastlinných živín

Predmetom vynálezu je spôsob prípravy koncentrátov stopových prvkov a/alebo sekundárnych rastlinných živín vhodných pre výživu a/alebo na liečenie rastlín.

Je známe, že k výžive rastlín okrem makroživín (N, P, K) sa používajú i sekundárne živiny (Ca, Mg, S, Fe) a mikroživiny — stopové prvky (Cu, Mn, Zn, B, Mo, Co a iné) na báze organokovových zlúčenín, v ktorých sú tieto vhodne viazané. Organokovové zlúčeniny, obsahujúce najmä stopové prvky, sa používajú pre preventívne a/alebo kuratívne odstraňovanie symptómov prejavujúcich sa u rastlín ako dôsledok ich nedostatku.

Mikroživinami alebo stopovými prvkami nazývame tie prvky, ktoré pre výživu rastlín sú potrebné len v stopových množstvách. Ich základnou úlohou je v prevažnej miere aktivizovanie rôznych enzýmov, ktoré väčšinou katalyticky ovplyvňujú mnohé biochemické procesy prebiehajúce v rastlinnom organizme.

Medzi stopové prvky, ktoré sa v súčasnosti používajú v poľnohospodárskej praxi, zaraďujeme predovšetkým bór, meď, mangán, zinok a molybdén, ako aj kobalt a jód. Sekundárne živiny sú predovšetkým zastúpené vápnikom, horčíkom, železom a sírou. Hranicu medzi sekundárnymi živinami a mikroživinami nie je možné presne vymedziť, pretože niektoré prvky zaradené k sekundárnym živinám ako napríklad vápnik a najmä horčík a železo sú svojimi účinkami na en-

zymatické procesy veľmi podobné stopovým prvkom.

V poslednom období sa do značnej miery zmenila, z hľadiska druhov a odrôd, skladba pestovaných poľnohospodárskych plodín. Pestovanie vysokovýkonných kultivarov pri použití modernej agrotechniky zabezpečuje trvale ich vysoké výnosy. Špecializácia a intenzívna výroba poľnohospodárskych plodín toho istého druhu niekoľko rokov po sebe, v niektorých poľnohospodárskych podnikoch má za následok jednostranné vyčerpávanie živín z pôdy. Hnojenie vysokými dávkami základných živín (N, P, K) pri nízkej hladine sekundárnych živín a stopových prvkov môže viesť k vyvolaniu rôznych symptómov súvisiacich s ich nedostatkom, často znásobených i rôznymi antagonistic-
kými vplyvmi.

S cieľom predísť týmto negatívnym javom je nutné udržiavať hladinu sekundárnych živín a stopových prvkov na potrebnej výške. Za tým účelom a to jak z hľadiska prevencie ako aj z hľadiska možnosti kuratívneho zásahu sa aplikujú tieto prvky v rôznych formách, ako sú anorganické soli, frity, cheláty, organokomplexné zlúčeniny alebo priamo ako priemyselné odpady (najmä z chemického, ťažobného a hutníckeho priemyslu).

Frity sú v podstate jemnomleté, stopové prvky, obsahujúce silikátové, fosforečné alebo bórové sklá, ktoré vzhľadom na pozvoľ-

né uvoľňovanie stopových prvkov, sú vhodné hlavne pre zásobné hnojenie mikroživinami najmä na kyslých piesčitých pôdach v oblastiach s pomerne vysokou úrovňou dažďových zrážok.

Anorganické soli stopových prvkov sekundárnych živín sa prevažne používajú vo forme roztokov alebo suspenzií, a to na hnojenie pôdy i na foliárnu výživu rastlín. Vzhľadom na ich výrazne iónový charakter sa môžu foliárne aplikovať len vo forme nízkokonzentrovaných roztokov.

Obzvlášť výhodná sa javí najmä foliárna aplikácia stopových prvkov a niektorých sekundárnych živín (najmä horčík a železo) samotných vo forme vodných roztokov ich chelátov alebo rôznych organických komplexov neiónového charakteru alebo v kombinácii s kvapalnými hnojivami a prostriedkami na chemickú ochranu rastlín. Na prípravu tohto typu zlúčenín sa obvykle ako komplexotvorné látky používajú najmä deriváty alifatických amínov a diamínov. V súčasnej poľnohospodárskej praxi sporadicky používajú stopové prvky a prvky sekundárnych živín vo forme soli EDTA — etyléndiamínotetraoctovej kyseliny, ďalej sa stopové prvky a prvky sekundárnych živín používajú vo forme soli nitríloctovej kyseliny — NTTA, dietyléntriámínopentaoctovej kyseliny — DTPA, ktorá je najúčinnnejšia najmä pre železo, hydroxyetyléndiamínotetraoctovej kyseliny — HEDTA, dihydroxyetyléndiamínodiocetovej kyseliny — DAEDDA a iné.

Relatívne najviac je rozšírené používanie stopových prvkov a prvkov sekundárnych živín vo forme soli EDTA a DTPA, čo súvisí s ich pomerne dobrou účinnosťou a relatívnou dostupnosťou. Napriek tomu, že sa pri použití stopových prvkov a prvkov sekundárnych živín vo forme uvedených komplexov dosahujú veľmi dobré výsledky, najmä pri rýchlych kuratívnych zásahoch, naráža rozšírenie ich použitia v poľnohospodárstve na značné ťažkosti spojené hlavne s vysokou cenou východiskových kyselín a finálnych produktov, s ich obmedzenou dostupnosťou, náročnou technológiou ich výroby, ako aj s ekologickými dôvodmi, ktoré súvisia s ich pomalou biologickou odbúrateľnosťou.

Teraz sa zistilo, že uvedené nevýhody možno odstrániť spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpalky sa oxidujú v kyslom alebo alkalickom prostredí pri zvýšenej teplote, pričom dochádza k vzniku organického komplexu schopného viazať stopové prvky a/alebo prvky sekundárnych živín prevažne formou kovalentných a/alebo komplexných väzieb, pričom sa môžu pridať pred oxidáciou, hoci kedy v priebehu oxidácie alebo po oxidácii.

Oxidácia sa robí pomocou chrómanov a/alebo dvojchrómanov a/alebo kyseliny chrómsírovej a/alebo peroxidov a/alebo kys-

ličníka manganického a/alebo manganistanov a/alebo kyselinou dusičnou a/alebo elementárnym kyslíkom a/alebo ozónom a/alebo vzduchom a/alebo ďalšími látkami, ktoré sú schopné v kyslom alebo alkalickom prostredí uvoľňovať aktívny kyslík.

Zistilo sa, že pre vytvorenie kyslého prostredia, v ktorom prebieha oxidácia sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov, sú vhodné kyselina sírová a/alebo kyselina octová a/alebo kyselina mravčia a/alebo kyselina trihydrogénfosforečná a/alebo kyselina dusičná a/alebo kyselina chlorovodíková a/alebo kyselina chromsírová pridávaná v takom množstve, že pH reakčnej zmesi sa udržiava v intervaloch 1 až 6, pričom je pre priebeh oxidácie výhodná teplota reakčnej zmesi 4 až 90 °C a doba oxidácie 1 hodina až 14 dní.

Pre vytvorenie alkalického prostredia sú vhodné hydroxid sodný alebo hydroxid draselný, alebo hydroxid amónny alebo hydroxid vápenatý pridávané v takom množstve, že pH reakčnej zmesi sa udržiava v intervale 8 až 12, pričom pre priebeh oxidácie sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov je výhodné, ak teplota reakčnej zmesi bola 40 až 160 °C a doba oxidácie 1 hodina až 14 dní.

Ďalej sa zistilo, že pre optimálny priebeh oxidácie sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov je potrebné také množstvo oxidačnej látky, ktoré pri oxidácii v kyslom alebo alkalickom prostredí uvoľní alebo uplatní také množstvo kyslíka, ktoré je ekvivalentné množstvu kyslíka uvoľneného 0,3 až 20 hmotovými dielmi dvojchromanu draselného v prostredí kyseliny sírovej alebo hydroxidu sodného.

Zistilo sa tiež, že sietovanie organického komplexu vzniklého oxidáciou 100 hmotových dielov sušiny sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov sa ukončí reakciou so síranmi a/alebo dusičnanmi a/alebo kyslíkmi a/alebo hydroxidmi a/alebo chloridmi a/alebo uhličitami a/alebo fosforečnanmi stopových prvkov alebo prvkov sekundárnych živín pridávaných jednotlivo alebo vo forme ich zmesí v množstve, ktoré je ekvivalentné 2 až 9 hmotovým dielom vápnika.

Pri oxidácii sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpalkov v kyslom alebo alkalickom prostredí prebieha celý rad reakcií.

Pri oxidácii pri teplote do 90 °C v kyslom prostredí o pH 1 až 6 vytvorenom napríklad kyselinou sírovou alebo kyselinou dusičnou, alebo kyselinou chromsírovou, alebo kyselinou trihydrogénfosforečnou alebo kyselinou octovou alebo kyselinou mravčou a za prítomnosti síranu železitého dochádza k odštepovaniu na lignín a cukry aldehydicky viazaného SO₂, čím vznikajú voľné aldehydické skupiny schopné oxidácie na organické karboxy zlúčeniny. Pri oxidácii sa molekula lignínu čiastočne demetyluje a desulfurizuje. V malej miere tiež dochádza

k otvoreniu benzofuranového a benzopyranového kruhu a k odštiepovaniu bočného propanového refazca lignínu. Pri oxidácii v alkalickom prostredí o pH 8 až 12 vytvorením napríklad hydroxidom sodným, alebo draselným alebo amónnym a pri teplotách do 160 °C je priebeh reakcií rýchlejší a kvantitatívnejší, pričom dochádza k úplnému rozkladu cukrov a k tvorbe nízkomolekulárnych degradačných produktov lignínu a cukrov aromatického a alifatického charakteru.

Pre oxidáciu v kyslom i alkalickom prostredí možno použiť chromany a/alebo dvojchromany a/alebo kyselinu chromsírovou a/alebo peroxidy (napríklad peroxid vodíka, sodíka) a/alebo manganistany (napríklad manganistan draselný) a/alebo kyselinu dusičnú a/alebo elementárny kyslík a/alebo vzduch, prípadne zmes vzduchu s elementárnym kyslíkom a/alebo ozonizovaný vzduch.

Pri oxidácii vznikajú soli jednomocných a viacmocných kationov a dochádza k čiastočnému sieťovaniu za tvorby organokomplexných zlúčenín lignínu, ktoré sa ukončí pôsobením stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín. Stopové prvky a/alebo prvky sekundárnych živín je možno do reakčného prostredia vniesť alebo pred oxidáciou, alebo v priebehu oxidácie alebo po oxidácii, a to vo forme síranov a/alebo dusičnanov a/alebo chloridov a/alebo uhličitanov a/alebo fosforečnanov a/alebo kysličníkov a/alebo hydroxidov, pričom sa tieto môžu viazať formou kovalentných a/alebo komplexných väzieb na karboxylové, karboxylové, fenolové a sulfónové skupiny vyskytujúcich sa v molekule lignínu a/alebo jeho degradačných produktov. Konečným produktom sú organokomplexné zlúčeniny lignínu a/alebo jeho degradačných produktov, ktoré obsahujú jeden alebo viac stopových prvkov a/alebo jeden alebo viac prvkov sekundárnych živín.

Koncentráty stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín pripravených podľa vynálezu majú oproti doteraz používaným formám rad výhod:

- v pôde sú úplne biologicky odbúrateľné
- pri foliárnej aplikácii sa zlepšuje zmlčavosť listov
- možno ich aplikovať vo vhodnej koncentrácii ich vodných roztokov samostatne ako zdroje stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín alebo v kombinácii s postrekmi prostriedkov na ochranu rastlín a/alebo s kvapalnými hnojivami
- veľkou výhodou spôsobu prípravy koncentrátov stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín je to, že východiskovou surovinou je odpad, ktorého využitím sa zníži znečistenie verejných recipientov, komplexnejšie sa využije drevná hmota
- vytvára sa predpoklad k výrobe koncen-

trátov stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín vo veľkom rozsahu

- vzhľadom na nízke výrobné náklady, dostatočne množstvo ľahko dostupnej základnej suroviny, ktorá je prakticky odpadom priemyslu celulózy, sa otvára možnosť rozšíreného používania stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín v poľnohospodárskej praxi
- aplikáciou koncentrátov stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín pripraveným spôsobom podľa vynálezu bude možno preventívne chrániť rastliny pred chorobami vyplývajúcimi z nedostatku týchto prvkov, ale v prípade objavenia symptómov deficiencií tieto odstrániť kuratívnym zásahom, okrem toho vnášajú do pôdy organické látky potrebné pre vytvorenie humusu
- koncentrát stopových prvkov a/alebo prvkov sekundárnych živín pripravený podľa vynálezu je v porovnaní s koncentrátmi na báze chelatovných látok EDTA, DTPA, HEDTA, DHEDDA, ekonomicky veľmi výhodný, jeho uplatnením sa vytvorí podmienky na zvýšenie výnosov plodín.

Ďalej uvedené príklady objasňujú a nijako neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

3443,1 hmotnostných dielov sulfitových výpalkov o obsahu 49,01 hmotnostných percent sušiny okyselených 655,47 objemovými dielmi roztoku pozostávajúceho z 17,47 objemových dielov koncentrovanej H_2SO_4 a 638 objemových dielov vody sa oxiduje s 89,1 objemovými dielmi 9,8%-ného roztoku $K_2Cr_2O_7$ pri pH 2,45 a teplote 50 °C po dobu 3 hodín.

Organokomplexná zlúčenina lignínu so železom sa získa pridaním roztoku obsahujúceho 971,83 hmotnostných dielov $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a 1576 objemových dielov H_2O k celému množstvu zoxidovaných sulfitových výpalkov, s ktorým sa nechá reagovať ešte 1 hodinu. Po odsedimentovaní pri reakcii vzniklého $CaSO_4$ sa roztok zneutralizuje 25%-ným NH_4OH na pH 4,5 až 6,5. Takto sa získa roztok obsahujúci 21,88 hmotnostných percent sušiny, ktorá obsahuje 7,58 % Fe.

Príklad 2

382,58 hmotnostných dielov sulfitových výpalkov o obsahu 49,01 hmotnostných percent sušiny sa zriedi s 72,45 objemovými dielmi vody, okyseli sa 14,4 objemovými dielmi koncentrovanej H_2SO_4 a oxiduje sa pri teplote 50 °C a pH 1,45 po dobu 3 hodín za prídavku 85,16 objemových dielov H_2O_2 o koncentracii 29,26 hmotových percent. K takto získanej reakčnej zmesi sa pridá roztok obsahujúci 104,78 hmotnostných dielov $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a 170 objemových dielov vody a pri 50 °C za neustáleho miešania po dobu 3 hodín sa dokončí tvorba organokom-

plexu železa. Po oddelení CaSO_4 a zneutralizovaní čpavkovou vodou na pH 4,5 až 6,5 sa získa roztok obsahujúci 31,8 % sušiny, ktorá obsahuje 7,58 % organicky viazaného Fe.

Príklad 3

510,1 hmotnostných dielov sulfitového výluhu obsahujúceho 50,08 hmotnostných percent sušiny sa vyhreje na 50 °C, za intenzívneho miešania sa pridá roztok obsahujúci 84,7 hmotnostných dielov $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 104,2 objemových dielov vody, ďalej sa pridá 125,8 objemových dielov 9,8%-ného roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a pri pH 3,65 a teplote 50 °C sa udržiava po dobu 3 hodín. Po odfiltrovaní vylúčeného CaSO_4 sa filtrát zneutralizuje s NaOH na pH 5. Získa sa koncentrát, ktorý v sušine obsahuje 8,62 % Cu.

Príklad 4

200 hmotnostných dielov sulfitových výpal-
kov obsahujúcich 24,5 % sušiny sa upraví s 8 objemovými dielmi 50%-ného NaOH na pH 9 a podrobí sa tlakovej oxidácii kyslíkom v autokláve pri pretlaku kyslíka 98,1 až 147,1 kPa a teplote 160 °C po dobu 1 hodiny. Po odplynení sa zoxidovaný produkt upraví s H_3PO_4 na pH 6. Za miešania pri teplote 80 °C sa pridá 14,83 hmotnostných dielov $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rozpustených v 21 objemových dieloch H_2O . Reakčná zmes sa mieša pri tejto teplote ešte 1 hodinu, počas ktorej sa dokončí tvorba organokomplexnej zlúčeniny. Po odfiltrovaní vylúčeného CaSO_4 sa získa roztok, ktorý obsahuje v 100 hmotnostných dieloch sušiny mangánlignínového komplexu 7,45 hmotnostných dielov Mn.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy koncentrátov stopových prvkov a/alebo sekundárnych rastlinných živín, vhodných pre výživu a/alebo na liečenie rastlín, obsahujúcich jeden alebo kombináciu viacerých stopových prvkov a/alebo sekundárnych rastlinných živín viazaných prevažne kovalentnými a/alebo komplexnými väzbami vyznačujúci sa tým, že sulfitové výluhy a/alebo sulfitové výpal-
ky sa podrobujú oxidácii v kyslom alebo alkalickom prostredí za pridávania látok obsahujúcich stopové prvky a/alebo sekundárne živiny

pred oxidáciou, kedykoľvek v priebehu oxidácie, alebo po jej ukončení, pričom oxidácia prebieha po dobu 1 hodiny až 14 dní pri hodnotách pH 1 až 6 a pri teplote 40 až 90 °C alebo pri pH 8 až 12 a pri teplote 40 až 160 °C, pričom na každých 100 hmotnostných dielov sušiny sulfitových výluhov a/alebo sulfitových výpal-
kov sa použije množstvo oxidačného činidla odpovedajúce svojím oxidačným účinkom $1 \cdot 10^{-2}$ až 5,0 hmotnostným dielom atomárneho kyslíka.