

Винахід відноситься до технології комплексних сполук поліфосфатів металів мікроелементів, які можуть бути використані в сільському господарстві в якості спеціальних добрив.

Відомий спосіб отримання фосфатів металів (авт. свід. СРСР №318545, кл. С 01 В 25/28, 1970) шляхом взаємодії одно-заміщеного фосфату амонію з оксидами, гідроксидами чи солями металів спочатку при 190-450°C. а потім при 650-850°C. Недоліком цього способу є те, що отримують нерозчинні поліфосфатні сполуки, які не можна використовувати в якості добрив. Аналогічний недолік характерний також для способу отримання ланцюгових конденсованих фосфатів амонію чи амонію і металу (патент США № 3419349. кл. 23-107, 1965). Відомий також спосіб отримання торфомінерально-аміачних добрив (авт. свід. СРСР №161786. т. С 05 F 11/02, 1964) шляхом змішування і торфу з сірчано-кислими і фосфорнокислими солями і мікроелементами з наступною обробкою суміші газоподібним аміаком. Недоліком цього способу є велика витрата аміаку і низька стійкість сполук макроелементів до вимивання водою, що зменшує їх агрономічну цінність як добрива. Аналогічні недоліки будуть характерні також для способу отримання органо-мінерального добрива (авт. свід. СРСР №1576521, кл. С 05 F 11 /02. 1990), де торф обробляли аміачним розчином нітратних солей Ca^{+} , Mg^{2+} , NH_4^{+} , Mn^{2+} . Крім того, в даному випадку із-за використання лужних розчинів металів і подальшого додавання до суміші фосфорних добрив утворюються нерозчинні солі мікроелементів, які не доступні для живлення рослин.

Встановлено, що найбільш ефективно використовуються рослинами комплексні або хелатні сполуки мікроелементів (Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами: Технология и применение. Л.: Химия, 1989. - С. 226-232). Однак використання розчинів комплексних сполук мікроелементів має ряд недоліків: 1) внесення тільки шляхом позакореневої підкормки, тобто на пізніх стадіях вегетації рослин; 2) складність точного локального дозування металу із-за його низьких концентрацій в розчині; 3) неможливість збагачення розчинів структуроутворюючими біологічно активними речовинами без перетворення їх в суспензії.

Найбільш близькими по технічній суті і результату, що досягається, є спосіб отримання мікроелементного добрива (авт. свід. СРСР №483386, кл. С 05 D9/02, 1975) шляхом насичення кремнеземного носія (діатоміту) 1-10% розчином аміаку міді (при рН 10-14).

Недоліками способу-прототипу є: 1) використання в якості кремнеземного носія (структуроутворювача) біологічно інертного діатоміту; 2) дуже лужне середовище отриманого мікроелементного добрива (рН 10-14); 3) однобічний склад мікроелементного добрива із-за відсутності в ньому калію, фосфору та інших біогенних елементів.

Суть винаходу заключається в отриманні розчинів амонійних поліфосфатів (дифосфатів) міді, цинку, кобальту з наступним насиченням ними, а також розчинами сполук калію, літію, молибдену, бору попередньо підсушеного до 40%-ної вологості твердого біогумусу, який є структуроутворюючим біологічно активним компонентом цільового продукту. Насичення біогумусу проводять до досягнення ним 60-70 %-ної вологості.

Суттєвими ознаками, загальними для прототипу і даного винаходу є отримання комплексних мікроелементних складів шляхом насичення кремнеземного носія азотмісткими розчинами мікроелементів.

Відмінними ознаками пропонованого винаходу є: 1) склад розчинів мікроелементів; 2) біологічна активність кремнеземного носія; 3) рН продукту, що отримується.

Суттєвою відмінною ознакою, яка забезпечує стійкість і ефективність цільового продукту є співвідношення компонентів при отриманні мікроелементного розчину і насичення ним біогумусу.

Обґрунтування вибору оптимальних умов здійснення способу приведено в табл. 1-6.

В табл. 1 приведені дані, на основі яких визначені оптимальні умови отримання поліфосфатних розчинів мікроелементів -амонію.

Встановлено, що утворення розчинних комплексних сполук не залежить від концентрації реагентів $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і забезпечується при досягненні між ними молярного відношення, рівного не менше Р/Ме - 4. При цьому в розчині може бути досягнена максимальна концентрація окремого мікроелементу: міді - 45 г/л, цинку - 150 г/л і кобальту - 80 г/л, а при їх суміші - 25 г/л кожного елементу.

В табл. 2 приведені результати, по яким судили про можливість додаткового збагачення амонійно-поліфосфатних розчинів міді, цинку і кобальту мікро- і макроелементами. При цьому, виходили із рекомендованих в літературі (Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами. - Л.: "Химия", 1989. - С. 244-245) співвідношення між окремими мікроелементами: В:Zn:Cu:Mo - 1:2:2:0,2. Літій, який є ультрамікроелементом, необхідний в кількості приблизно в 100 раз менше, чим типічні мікроелементи.

Виходячи із даних табл. 2, можна зробити висновок про те, що універсальний мікроелементний склад утворюється лише при витриманні наступного співвідношення між елементами в розчині (г/л): Cu:Zn:Co:В:Mo:Li - 5:5:5:2,5:0,5:0,02. При збільшенні концентрації мікроелементів не вдається створити необхідного співвідношення між Cu(Zn,Co) і В. Зменшення даної концентрації мікроелементів доцільно лише в тому випадку, якщо розчин використовують не для отримання базових складів, а для безпосереднього живлення рослин.

В табл. 3-5 приведені результати, які підтверджують біологічну активність біогумусу вибраного нами в якості структуроутворюючого компонента, а також агрохімічна ефективність.

Судячи за даними, які приведені в табл. 3, біогумус, поданий як кремнеземний субстрат в заявленому способі, є цінним органо-мінеральним добривом, яке містить:

3,3-8,5% засвоюваних макроелементів 110-12% гумусу. В способі-прототипі кремнеземистий носій інертний по відношенню до рослин. Крім того, за даними табл. 415, біогумус в порівнянні з діатомітом є біологічно активним компонентом, про що свідчить збільшення чисельності в ньому корисних мікроелементів в середньому в 5-20 разів і збільшення ферментативної активності кремнеземного компоненту добрива (біогумусу) в 2-4 рази.

В кінцевому підсумку пропоноване мікроелементне добриво на базі біогумусу і поліфосфатів мікроелементів забезпечує підвищення урожайності сільськогосподарських культур в відкритому ґрунті на 21—25%, а в закритому - на 10-13% (табл. 6).

Опис реалізації пропонованого способу отримання комплексних мікроелементних добрив приведено нижче в прикладах винаходу.

Приклад 1. До 16 мас.ч. H_2O додають по чергово, добиваючись розчинення кожного компоненту, 2,4 мас. ч. $(NH_4)_4P_2O_7$, солей міді, цинку, кобальту, бору, молібдену, літію в кількості, яка відповідає 0,1 мас. ч. Cu^{2+} , 0,4 мас. ч. Zn^{2+} , 0,1 мас. ч. Co^{2+} , 0,05 мас. ч. B^{3+} , 0,01 мас. ч. Mo^{6+} , а також 1,6 мас. ч. KNO_3 . Отриманим розчином насичують 80 мас. частин біогумусу, який має 40%-ну вологість. Отримують цільовий продукт з вологістю 54%, який використовують для безпосереднього живлення рослин.

Приклад 2. До 16 мас. ч. H_2O додають 3,8 мас. ч. $(NH_4)_2P_2O_7$ і солі міді (або цинку, кобальту) в кількості, яка відповідає 0,5 мас. ч. Cu^{2+} (або Zn^{2+} , Co^{2+}). Отриманим розчином насичують 80 мас. частин біогумусу, який має 40%-ну вологість. Отримують цільовий продукт з вологістю 54%, який використовують як базове мікродобриво.

Приклад 3. До 20 мас. ч. H_2O додають 4,8 мас. ч. $(NH_4)_2P_2O_7$ і солі міді, цинку, кобальту і бору в кількості, яка відповідає 0,2 мас. ч. Cu , 0,2 мас. ч. Zn , 0,2 мас. ч. Co^{2+} і 0,06 мас. ч. B . Отриманим розчином насичують 74,5 мас. частин біогумусу, який має 40%-ну вологість. Отримують цільовий продукт з вологістю 60%, який використовують як базове мікродобриво.

Використання запропонованого способу отримання комплексних мікроелементних добрив забезпечує в порівнянні з прототипом і базовим об'єктом (універсальне мікродобриво з бором, марганцем, цинком, кобальтом і молібденом: Федюшкин Б.В. Минеральные удобрения с микроэлементами. Л.: Химия. -1989. - С. 244-245) наступні переваги:

1. Отримання універсального мікродобрива з більш широким набором макро-1 мікроелементів;
2. Використання в якості кремнеземного носія не інертного (як у прототипі), а біологічно активного компоненту - біогумусу;
3. Підвищення агрохімічної активності і ефективності мікродобрива в порівнянні з прототипом на 10-25%.

Таблиця 1

Умови отримання розчинів комплексних сполук фосфатів мікроелементів – амонію при взаємодії розчинів $(NH_4)_4P_2O_7$ та $CuSO_4$

Метал-мікроелемент	Мольне відношення P/Me в розчині	Агрегатний склад суміші реагентів	Склад сполук в розчині	Максимальна концентрація металу в розчині, г/л
Cu^{2+}	3 4-5	розчин+осад розчин	– $(NH_4)_6[Cu(P_2O_7)_2]$	– 45
Zn^{2+}	3 4-5	розчин+осад розчин	– $(NH_4)_6[Zn(P_2O_7)_2]$	+ 150
Co^{2+}	3 4-5	розчин+осад розчин	– $(NH_4)_6[Co(P_2O_7)_2]$	– 80

Таблиця 2

Співвідношення окремих елементів в розчині, який використовується в якості базового мікроелементного складу

Вміст міді, цинку і кобальту в амонійно-поліфосфатному розчині, г/л	Максимально допустима концентрація* макро- і мікро-добрива в маточному розчині, г/л				Сума поживних компонентів в розчині, г/л		
	H ₃ BO ₃ /B	KNO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ /Mo	LiNO ₃ /Li	мікро еле-мент	макро еле-мент	в %
25+25+25	3/0,5	–	–	–	75,5	245	32
15+15+15	10,8/1,9	–	–	–	46,9	150	19
10+10+10	17,2/2,8	–	–	–	32,8	100	13
5+5+5	14,3/2,5	80	1/0,5	0,1/0,02	18,0	92	11
1+1+1	2,9/0,5	285	0,05	0,01	3,5	160	16

*При перевищенні даної концентрації утворюються нерозчинні сполуки, що знижує рухомість і засвоюваність макро- і мікроелементів, тобто ефективність способу.

Таблиця 3

Склад і біологічна активність біогумусу

Показники якості	Кількісна характеристика
1. Вміст сухої органічної маси	40-50%
2. Вміст гумусу	10-12%
3. Кислотність	6,5-7,2 pH
4. Вологість	40-60%
5. Вміст азоту	0,8-3,0%
6. Вміст фосфору	1,3-2,5%
7. Вміст калію	2,2-3,0%
8. Вміст міді	3,5-5,1 мг/кг
9. Вміст цинку	28-35 мг/кг
10. Вміст бактеріальної флори	2·10 ¹² колоній/г

Таблиця 4

Порівняльна оцінка біологічної активності кремнеземних носіїв по показнику чисельності мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп (в 1 г сухого носія)

Способи, які порівнюються	Гриби, тис.	Стрептоміцети, млн.	Мікроорганізми, які утилізують		Азотобактер., % обростання ґрунтових грудочок	Мікроорганізми, які	
			органічний азот, млн.	мінеральний азот, млн.		розкладають гумати, млн.	утворюють полісахариди, млн.
Заявлений	160	8,9	135	249	84	65	166
Спосіб-прототип	30	0,7	8,3	13,9	45	8,4	5,3

Таблиця 5

Порівняльна оцінка ферментативної активності кремнеземних носіїв

Способи, що порівнюються	Каталазна активність, мл 0,1 н KMnO_4 на 5 г субстрату за 2,5 год.	Протеазна активність, мг амінного азоту на 100 г субстрату за 20 год.	Пероксидазна активність	Поліфенолоксидазна активність
			мг пурпургаліну на 1 г субстрату за 30 хв.	
Заявлений	130	1181	85	22,7
Спосіб-прототип	12,5	545	27	17,4

Таблиця 6

Збільшення агрохімічної ефективності заявленого мікроелементного складу в порівнянні з прототипом

Культура	Приріст врожаю	
	ц/га	%
Картопля	41,0	22,5
Помідори	70,6	24,8
Капуста	165	21,2
Огірки в закритому ґрунті	2,7 кг/м^2	13,5
Помідори в закритому ґрунті	1,9 кг/м^2	10,4