



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4206611/30-15

(22) 04.03.87

(46) 07.10.88. Бюл. № 37

(71) Институт физиологии растений АН
УССР и Институт химии высокомолеку-
лярных соединений АН УССР

(72) М.И.Лясковский, А.Д.Хоменко,
И.Н.Гудков, А.П.Греков, С.А.Сухору-
кова и Р.П.Навроцкая

(53) 631.89 (088.8)

(56) Патент Великобритании № 1542449,
кл. C 05 N 7/00, 1979.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНОГО ГРА-
НУЛИРОВАННОГО МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ
ДЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

(57) Изобретение относится к произ-
водству сложных минеральных удобрений
длительного действия. Целью изоб-
ретения является повышение урожай-
ности преимущественно злаковых рас-
тений за счет увеличения периода раст-
ворения удобрения и последователь-
но контролируемого высвобождения пи-
тательных и других веществ. В слож-
ном минеральном удобрении длительно-
го действия, которое содержит
гранулу из агрохимических веществ,
связанных полимером, и оболочку, по-
крывающую гранулу, гранула выполнена
двухслойной, слои скреплены катионо-
активным полиуретансемикарбазидом.
Агрохимические вещества включают в
себя питательные вещества, фундазол
2,4-Д-бутиловый эфир, гексахлорцикло-
гексан, хлорхолинхлорид и мембра-
ноактивное вещество. При этом пер-
вый слой представляет собой ядро, ко-
торое содержит две части питатель-
ных веществ от общего количества пи-
тательных веществ в грануле, ядро

окружено оболочкой из катионоактив-
ного полиуретансемикарбазидом, кото-
рая покрыта вторым слоем, содержащим
смесь фундазола, 2,4-Д-бутилового
эфира, гексахлорциклогексана, хлор-
холинхлорида и одной части питатель-
ных веществ от общего количества пи-
тательных веществ в грануле. Оболоч-
ка, покрывающая двухслойную гранулу,
выполнена из катионоактивного поли-
уретансемикарбазидом также двухслой-
ной, внутренний слой которой содер-
жит мембраноактивное вещество, при
этом отношение полимера к массе аг-
рохимических веществ составляет 8 -
10 мас.%, в том числе 20 мас.% этого
количества распределено как связую-
щее гранулы, а остальные 80 мас.%
использованы для образования оболо-
чек. Количество ионных центров в ка-
тионоактивном полиуретансемикарбази-
де составляет 0,8-1,1 мэкв/г полиме-
ра. Сложное минеральное удобрение для
длительного действия содержит в качестве
питательных веществ нитроаммофоску,
мочевину, углекислый кальций, оксид
магния, элементарную серу, молибдат
аммония, хлорат марганца и в качест-
ве мембраноактивного вещества - ди-
метилсульфоксид. При этом действующ-
ие начала агрохимических веществ
взяты в следующем соотношении, мас.%:
азот 14,54-17,78; фосфор 9,85-12,04;
калий 9,85-12,04; кальций 43,86-54,08;
магний 3,69-4,51; элементарная сера-
4,28-5,24; молибден 0,013-0,016; мар-
ганец 0,19-0,24; фундазол 0,1-0,12;
2,4-Д-бутиловый эфир 0,12-0,15; гек-
сахлорциклогексан 0,014-0,017; хлор-
холинхлорид 0,82-1,0; диметилсуль-
фоксид 2,45-2,99. 4 табл.

Р.И.И.Ф.

Изобретение относится к производству сложных минеральных удобрений длительного действия.

Цель изобретения - повышение урожайности преимущественно злаковых растений за счет увеличения периода растворения удобрения и последовательно контролируемого высвобождения питательных и других веществ.

Удобрение получают следующим образом.

Размолотые в порошок питательные вещества (нитросаммофоска, мочевины, углекислый кальций, оксид магния, элементарная сера, молибдат аммония, хлорат марганца) тщательно перемешивают. Полученную смесь питательных веществ делят на три равные части. К одной трети смеси прибавляют хлорхолинхлорид, фундазол, 2,4-Д-бутиловый эфир, гексахлорциклогексан и тщательно перемешивают.

Смесь питательных веществ засыпают в гранулятор и при постоянном вращении его со скоростью 100 - 120 об/мин добавляют к смеси с помощью пульверизатора небольшими порциями по 5-10 мл диспергированный в воде катионоактивный полиуретансемикарбазид, содержащий 10% сухого вещества. Диспергирование в воде катионоактивного полиуретансемикарбазид до такого содержания сухих веществ способствует предотвращению разрушения полимера при взаимодействии его со смесью питательных веществ и лучшему формированию гранулы удобрения, а также оболочек гранул.

Сформированные в виде ядра первые слои гранулы классифицируют, сушат в термостате при 40°C в течение 5-8 ч или при комнатной температуре в течение 10-12 ч. Для дальнейшего формирования гранул удобрения используют ядра диаметром 2-3 мм.

Сухие ядра засыпают в гранулятор и при постоянном вращении его с указанной выше скоростью обрабатывают из пульверизатора порциями по 10 мл диспергированным в воде катионоактивным полиуретансемикарбазидом. Применяют раствор катионоактивного полиуретансемикарбазид с содержанием сухого вещества вначале 10%, затем 20%. Ядра удобрения с нанесенным на поверхность слоем полимера подсушивают в токе воздуха или в термостате при 40°C в течение 5-6 ч. Формирова-

ние оболочки ядра проводят в несколько приемов, повторяя 2-3 раза операцию нанесения катионоактивного полиуретансемикарбазид и операцию сушки. На один прием расходуют катионоактивного полиуретансемикарбазид приблизительно 20-25 мл (10%) 23-28 мл (20%).

Полученные ядра питательных элементов, заключенные в полимерную оболочку, засыпают в гранулятор и при постоянном вращении с указанной выше скоростью ведут формирование второго слоя гранулы. С этой целью в гранулятор попеременно добавляют диспергированный в воде катионоактивный полиуретансемикарбазид и порциями по 5-7 г смесь питательных веществ с другими агрохимическими веществами. Процесс формирования контролируют, учитывая степень сыпучести гранул в грануляторе, и корректируют очередностью добавления сухих веществ смеси и диспергированного в воде катионоактивного полиуретансемикарбазид. Получают двухслойные гранулы диаметром 3-4 мм, которые высушивают в определенных условиях.

Сухие гранулы засыпают в гранулятор и при постоянном вращении его с указанной выше скоростью обрабатывают из пульверизатора 25 мл диспергированного в воде катионоактивного полиуретансемикарбазид (10%-ный раствор), в который вносят предварительно, тщательно перемешивая, все необходимое по составу количество: мембраноактивного вещества (диметилсульфоксида). После формирования слоя оболочки, содержащей мембраноактивное вещество, на этот внутренний слой наносят с помощью пульверизатора следующий второй слой оболочки и подсушивают гранулы. Окончательное формирование второго слоя оболочки двухслойной гранулы удобрения проводят в несколько приемов, повторяя два-три раза операцию нанесения катионоактивного полиуретансемикарбазид и операцию подсушивания.

Полученное сложное минеральное удобрение длительного действия сушат в термостате при 40°C в течение 5-8 ч или при комнатной температуре в течение 10-12 ч.

Увеличение периода растворения удобрения зависит от свойств полимерных оболочек капсул. Важной харак-

теристикой полимерных оболочек являются их проницаемость по отношению как к компонентам внешней среды, так и к молекулам веществ, составляющих гранулу. Проницаемость полимеров изменяется в широких пределах в зависимости от химической природы и их структуры, что необходимо учитывать при выборе полимера для получения оболочки с заданной проницаемостью. Для регулирования скорости высвобождения содержимого капсулы важны размеры получаемых капсул, которые, в свою очередь, можно регулировать соотношением капсулируемого и капсулирующего компонентов.

В лабораторных условиях был исследован ряд полимеров и выбраны для формирования как гранулы данного удобрения, так и оболочки ее катионоактивные полиуретансемикарбазиды (КПУС) с различными количествами ионных центров.

Изучение пролонгирующих свойств удобрения проводили в лабораторных условиях. С этой целью определяли длительность сохранения целостности капсулированных гранул, помещенных в воду и влажный песок, а также динамику высвобождения из капсулированных гранул в воду наиболее растворимого компонента удобрения — азота.

Состав полимеров, применяемых в опыте, количество от массы удобрения и результаты исследований представлены в табл. 1.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, применение КПУС различного химического состава в количестве 8–10 мас. % массы агрохимических веществ, позволяет получить сложное минеральное удобрение длительного действия, оболочка которого сохраняет целостность в воде в течение 25–30 сут, в песке при влажности 70% 50–60 сут. Введение данного полимера в количестве 6 мас. % от массы агрохимических веществ увеличивает период сохранения целостности гранулы за 20 дней, а в количестве свыше 10 мас. % приводит к удлинению периода высвобождения питательных веществ. В обоих случаях нарушаются физиологически обоснованные сроки поступления в почву необходимых для развития растений агрохимических веществ.

Важной характеристикой КПУС, активно влияющей на качество оболочек из полимеров такого вида, используемых для формирования удобрения длительного действия, а именно их растворимость в воде, является содержание ионных центров в полимере. Теоретически обосновано, что повышение их содержания свыше 1,1 мэкв/г полимера приводит к получению нестойких оболочек. В то же время данные опытов, представленные в табл. 1, свидетельствуют, что уменьшение содержания в КПУС ионных центров (менее 0,8 мэкв/г) полимера не позволяет получить удобрение с заданными сроками сохранения целостности оболочек и заданной динамикой высвобождения азота. Оптимальным вариантом для формирования удобрения длительного действия является применение КПУС, в которых количество ионных центров составляет 0,8–1,1 мэкв/г полимера.

Компонентный состав гранулированного сложного минерального удобрения длительного действия приведен в табл. 2 и 3.

Применение удобрения позволяет сохранить гранулу неповрежденной в воде в течение 30 сут (пример 1) или 25 сут (примеры 2 и 3). Высвобождение из удобрения азота в количестве 25–35% происходит за 7 сут, а в количестве 40–50% — за 14 суток (табл. 1, пп. 1, 2 и 7).

Изучение влияния сложного минерального удобрения длительного действия на вегетационный цикл развития злаковых растений проводилось в условиях физиологически точных вегетационных опытов. Вегетационные опыты в 10-кратной повторности проводились в сосудах Вагнера емкостью 8 кг почвы. Для набивки сосудов использовали лугово-черноземную оподзоленную почву. В почву контрольных сосудов вносили удобрение в виде смеси 4,7 кг нитроаммофоски и 0,8 г мочевины, что соответствует количеству действующего начала $N_{1,2}$ г, $P_{0,8}$ г, $K_{0,8}$ г. В почву опытных сосудов вносили сложное минеральное удобрение длительного действия в количестве 17,6 г, что также соответствует количеству действующего начала $N_{1,2}$ г, $P_{0,8}$ г, $K_{0,8}$ г. Состав удобрения, использованного в опыте,

соответствовал составу, приведенному в примерах 1-3,

Растения яровых сортов злаковых растений (пшеница и ячмень) выращивали до полной спелости без дальнейших подкормок. Влажность почвы в опыте поддерживали постоянной в течение всей вегетации на уровне 70% от полной влагоемкости. В процессе вегетации растений прослеживали динамику содержания основных элементов в листьях (индикаторных органах) и стеблях. В конце вегетации растений изучали их морфологическую структуру, структурные элементы урожая, его качество и содержание основных элементов в соломе и зерне растений. Была высеяна яровая пшеница Журавка.

Результаты влияния сложного минерального удобрения длительного действия на структуру урожая и его качество представлены в табл.4.

Полученные данные свидетельствуют, что предлагаемое минеральное удобрение позволяет по сравнению с известным увеличить период высвобождения питательных веществ из капсулы удобрения. Примеры, приведенные в описании известного способа, показывают, что наиболее растворимые компоненты удобрения (азот) высвобождались в количестве 40 мас.% за 6 сут. По предлагаемому способу эти же компоненты высвобождаются в количестве 30-35 мас.% за 7 сут, 40 - 50 мас.% за 14 сут и 60-80 мас.% за 30 сут.

За счет увеличения периода растворения удобрения и последовательно контролируемого высвобождения питательных и других веществ в вегетационных опытах была получена прибавка урожая по сравнению с контролем на 23%, при этом улучшилось качество зерна, достигнуто повышение содержания сырой клейковины на 52%, содержание белка на 30%. Получение зерна с таким содержанием белка и клейковины позволяет отнести пшеницу с такими показателями в группу сильных пшениц.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я
Способ получения сложного гранулированного минерального удобрения

длительного действия, включающий нанесение на ядро, содержащее связанные полимером элементы питания, полимерной оболочки, отличающийся тем, что, с целью повышения урожайности преимущественно злаковых растений за счет увеличения периода растворения удобрения и последовательно контролируемого высвобождения питательных и других веществ, в качестве элементов питания ядро содержит нитроаммофоску, мочевины, кальций углекислый, оксид магния, серу элементарную, молибдат аммония, хлорат марганца, в качестве полимера для образования оболочки и связующего элементов питания ядра используют катионоактивный полиуретансемикарбазид с количеством ионных центров 0,8-1,1 мэкв/г полимера, после нанесения оболочки на гранулы дополнительно формируют удобрительный слой, содержащий фундазол, 2,4-Д-бутиловый эфир, гексахлорциклогексан, хлорхолинхлорид, питательные элементы, при соотношении элементов питания в ядре и дополнительном слое 2:1, который затем покрывают двухслойной оболочкой сначала смесью катионоактивного полиуретансемикарбазид с диметилсульфоксидом, а после - катионоактивным полиуретансемикарбазидом, при этом соотношение полимера к массе агрохимических веществ составляет 8-10 мас.%, в том числе 20 мас.% этого количества распределено как связующее гранулы и при общем соотношении действующих начал в удобрении, мас. %:

40	Азот	14,54-17,78
	Фосфор	9,85-12,04
	Калий	9,85-12,04
	Магний	3,69-4,51
45	Кальций	43,86-54,08
	Сера элементарная	4,28-5,24
	Молибден	0,013-0,016
	Фундазол	0,10-0,12
50	2,4-Д-Бутиловый эфир	0,12-0,15
	Гексахлорциклогексан	0,014-0,017
	Хлорхолинхлорид	0,82-1,0
55	Диметилсульфоксид	2,45-2,99

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Вид полимера, применяемого для фумигирования удобрений	Масса агрохимических веществ, г	Масса сухих веществ полимера, г	Количество КПУС от массы агрохимических веществ, мас. %	Период сохранения целостности оболочки гранул удобрения, сут*		Количество высвобожденного азота из сложного минерального удобрения длительного действия в воде, за период, сут		
					в воде	в песке при влажности 70%	7	14	30
1	КПУС на основе макродинизоцианата и гидразингидрата. Количество ионных центров 1,1 мэкв/г полимера	482,8	28,9	6	20	35	45-50	60-70	80-90
			38,6	8	25	40	50-55	55-65	70-80
			48,3	10	30	50	30-35	40-50	65-80
2	КПУС на основе макродинизоцианата и дигидразида бутилмалоновой кислоты. Количество ионных центров 0,8 мэкв/г полимера	476,4	28,6	6	20	35	35-40	50-60	80-85
			38,1	8	25	40	30-35	45-60	70-80
			47,5	10	25	60	25-30	40-50	65-70
3	КПУС на основе макродинизоцианата и дигидразида бутилмалоновой кислоты. Количество ионных центров 1,1 мэкв/г полимера	476,4	28,6	6	20	35	35-40	55-60	80-85
			38,1	8	25	40	30-35	50-60	70-80
			47,6	10	25	60	25-30	40-50	60-70
4	КПУС на основе макродинизоцианата и гидразида бутилсульфидантарной кислоты. Количество ионных центров 0,5 мэкв/г полимера	461,1	27,7	6	10	20	70-80	80-90	90-100
			36,9	8	15	20	70-80	80-90	90-100
			46,1	10	20	25	65-70	70-80	85-90
5	КПУС на основе макродинизоцианата и гидразида бутилсульфидантарной кислоты. Количество ионных центров 0,6 мэкв/г полимера	461,1	27,7	6	15	20	60-70	70-80	80-100
			36,9	8	20	30	50-60	65-75	80-90
			46,1	10	20	40	50-60	70-80	85-90
6	КПУС на основе макродинизоцианата и гидразида бутилсульфидантарной кислоты. Количество ионных центров 0,8 мэкв/г полимера	461,1	27,7	6	20	35	35-40	50-60	80-85
			36,9	8	25	40	30-35	45-60	80-85
			46,1	10	25	60	25-30	40-50	70-80
7	КПУС на основе макродинизоцианата и гидразида бутилсульфидантарной кислоты. Количество ионных центров 1,1 мэкв/г полимера	461,1	27,7	6	20	35	35-60	55-60	80-85
			36,9	8	25	40	30-35	50-60	70-80
			46,1	10	25	60	25-30	40-50	60-70

* Указаны сроки разрушения 30-40% гранул от взятого количества.

Т а б л и ц а 2

Компоненты	Содержание действующего начала (д.и.) в препарате, %	Пример 1		Пример 2		Пример 3	
		Препарат, г	Д.и., мас. %	Препарат, г	Д.и., мас. %	Препарат, г	Д.и., мас. %
Нитроаммофоска	N 17,0	127,6	9,85	142,0	10,95	156,2	12,04
	P 17,0		9,85	29,55	10,95	32,85	12,04
	K 17,0		9,85		10,95		12,04
Мочевина	N 46	22,5	4,69	25,0	5,21	27,5	5,74
Кальций углекислый	Ca 40	297,0	54,08	270,0	48,96	243,0	43,86
Оксид магния	Mg 60,3	13,5	3,69	15,0	4,1	16,5	4,51
Сера элементарная	S 100,0	9,43	4,28	10,5	4,76	11,55	5,24
Молибдат аммония	Mo 7,76	0,378	0,016	0,42	0,015	0,462	0,013
Хлорат марганца	Mn 27,8	1,53	0,190	1,7	0,21	1,870	0,24
Фунадазон	50	0,45	0,10	0,5	0,11	0,55	0,12
2,4-Д-бутиловый эфир	10	2,7	0,12	3,0	0,14	3,3	0,15
Гексахлорциклопексен	12	0,27	0,014	0,3	0,015	0,33	0,017
Хлоркопниклорид	100	1,8	0,82	2,0	0,91	2,2	1,0
Диметилсульфоксид	100	5,4	2,45	6,0	2,72	6,6	2,99

Т а б л и ц а 3

При- мер	Вид КПУС	Количество КПУС, взятое от коли- чества агрохи- мических ве- ществ		Количество КПУС, исполь- зуемое для формирования оболочек				Количество КПУС, ис- пользуемое как связу- ющая гранулы		
				От всего коли- чества поли- мера	Су- хое ве- щес- тво	Водный раст- вор, мл		От все- го ко- личе- ства поли- мера	Су- хое ве- ще- ство	Водный раст- вор, мл
		10%- ный	20%- ный							
						мас. %	сухое ве- щество, г			
1	Табл. 1 п. 1	10	48,3	80	38,6	76	155	20	9,7	97
2	Табл. 1 п. 2	10	47,6	80	38,1	76	151,5	20	9,5	95
3	Табл. 1 п. 7	8	36,9	80	29,5	76	109,5	20	7,4	74

Элементы структуры урожае и качества зерна	Контроль (нитроаммо- фоска, моче- вина)	Состав удоб- режня по примеру 1	Про- цент к конт- ролю	Состав удоб- режня по примеру 2	Про- цент к конт- ролю	Состав удоб- режня по примеру 3	Про- цент к конт- ролю
Количество колосьев, шт./сосуд	27,1±1,1	32,0±1,3	118,0	32,7±1,6	120,4	32,6±1,7	120,2
Вес колосьев, г/сосуд	26,4±2,4	31,3±1,8	118,5	31,6±1,9	119,7	31,7±2,0	120,0
Вес соловы, г/сосуд	24,8±1,3	25,2±1,7	101,6	25,2±1,5	101,7	25,3±1,4	102,0
Вес зерна, г/сосуд	19,3±1,8	24,2±1,3	125,3	23,9±1,7	123,8	23,3±1,9	121,7
Вес 1000 зерен, г.	34,34±0,23	33,70±0,25	98,13	34,05±0,10	99,24	34,01±0,19	99,03
Содержание сырой клей- ковины, %	18,6±0,37	27,6±0,30	148,4	28,7±0,1	154,0	28,5±0,67	153,2
Содержание сухой клейковины, %	8,13±0,21	10,9±0,19	134,1	11,2±0,12	137,7	11,15±0,29	137,1
Содержание белка, %	13,36±0,09	17,35±0,10	129,8	17,44±0,06	130,6	17,40±0,12	130,2

Редактор В.Петраш Составитель В.Сальников
Техред М.Дидык Корректор И.Муска

Заказ 5096/27 Тираж 425 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4

