



УКРАЇНА

(12) UA (11) 18001 (13) A

(51)6 C 01 B 25/37; C 05 D 9/00

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДбез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23 XII 1993 рПублікується  
в редакції заявника

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АМІАЧНО-ФОСФАТНИХ РОЗЧИНІВ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ

1

(21) 93006761

(22) 21.08.93

(24) 17.06.97

(46) 31.10.97. Бюл. № 5

(47) 17.06.97

(72) Когілевич Володимир Абрамович, Го-  
родній Микола Михайлович, Вовкотруб Ми-  
кола Пилипович, Шеремет Олег Петрович(73) Український державний аграрний  
університет (UA)(57) Спосіб отримання аміачно-фосфатних  
розчинів мікроелементів, який включає  
взаємодію сполук мікроелементів з азотно-

2

фосфатними розчинами в присутності  
стабілізуючої добавки, який відрізня-  
ється тим, що в якості азотвмісного реа-  
генту та стабілізатору мікроелементів вико-  
ристовують водно-аміачну витяжку із  
біогумусу, одержану при співвідношенні  
біогумус, концентрований розчин  $\text{NH}_3 = 1 :$   
(5-7), яку спочатку насичують мікро- та мак-  
роелементами до співвідношення компо-  
нентів, мас. %: Cu - 0+0,3; Zn - 0,3+0; Co -  
0+0,002; B - 0+0,3; Mo - 0+0,3; Li - 0+0,2; K -  
0+10; а потім нейтралізують фосфорною кис-  
лотою до рН 7-7,5.

Винахід відноситься до технології роз-  
чинних фосфатів металів-мікроелементів,  
які можуть бути використані як добрива,  
суміші для гасіння пожежі, антипірени.

Відомий спосіб отримання рідких комп-  
лексних добрив (авт. свід. СРСР № 1587029,  
кл. С 05 G 1/06, 1990) шляхом взаємодії роз-  
чинів  $\text{KOH}$  та поліфосфорної кислоти, взятих  
в співвідношенні  $\text{P} \cdot \text{K} = 1 : 2 - 3,5$ , з добавкою  
мікроелементів при збереженні рН продукту  
5,4-7,1. Недолік цього способу - викори-  
стання дефіцитних дорогих поліфосфатів  
калію, які забезпечують розчинний стан спо-  
лук мікроелементів. В процесі зберігання по-  
мірі гідролітичного розкладу поліфосфатів  
до монофосфатів мікроелементи з розчину  
будуть переходити в осад (Жданов Ю.Н. Хи-  
мия и технология полифосфатов. - М.: Хи-  
мия - 1979. - С. 67-92) що погіршує якість  
рідкого добрива. Такі ж недоліки будуть ха-

рактерні для способу, де використовуються  
не поліфосфати калію, а поліфосфати амонію  
(авт. свід. СРСР № 947151, кл. С 05 B 13/06,  
1980). Крім цього, в даному випадку зроста-  
ють енергозатрати на конденсацію ортофос-  
фатів амонію

Найбільш близьким по технічній суті та  
досягнутому результату являється спосіб  
одержання рідких комплексних добрив (авт.  
свід. СРСР № 1414839, кл. С 05 D 9/02, 1988)  
шляхом введення сполук, що містять мідь, в  
розчин фосфатів амонію в присутності  
стабілізуючої добавки - надсірчаноокислих  
солей амонію, натрію або калію.

Недоліки способу-прототипу: 1) введен-  
ня в склад фосфатів амонію сильного окис-  
лювача ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), що обмежує області  
використання отриманого продукту, наприк-  
лад в якості антипірену, пожежогасного  
складу та добрива; 2) введення стабілізатору

(12) UA (11) 18001 (13) A

( $R_2S_2O_8$ ) у великих кількостях (0,57–1,43 мас.ч. на 1 мас.ч. міді), що не дозволяє використовувати суміш в якості маточних мікроелементних композицій; 3) низька стійкість отриманих розчинів через розклад, при збереженні стабілізуючої домішки та утворення нерозчинних фосфатів металів; 4) введення в розчин лише одного мікроелементу (міді), що обмежує його агрономічну цінність.

Мета даного винаходу – підвищення стабільності аміачно-фосфатних розчинів мікроелементів, розширення їх набору та концентрації при сумісній присутності з одночасним забезпеченням агрономічної корисності розчинів.

Суть даного винаходу полягає в отриманні водно-аміачно-гуматного розчину обробіткою водним аміаком продуктів біологічного компостування (наприклад, біогумусу), який (розчин) спочатку насичують мікроелементами міддю, цинком, кобальтом, молібденом, літєм та бором, а потім нейтралізують фосфорною або поліфосфорною кислотою до pH 7,0–7,5. При необхідності, в розчин можуть бути введені солі калію та амонію.

Суттєві ознаки, загальні для прототипу та даного винаходу, – наявність в розчині фосфатів амонію та міді.

Відмінні ознаки пропонованого винаходу – склад отримуваних розчинів по набору мікроелементів та стабілізуючому компоненту.

Суттєва відмінна ознака, яка забезпечує досягнення мети винаходу, є послідовність отримання та змішування компонентів розчину.

Обґрунтування вибору оптимальних умов отримання аміачно-фосфатних розчинів мікроелементів наведено в табл. 1–6.

В табл. 1 наведені дані, на основі яких визначено співвідношення біогумус – водний розчин аміаку при отриманні водно-аміачно-гуматного базового розчину.

Встановлено, що максимум екстрагування гуматів досягається при змішуванні біогумусу з 22,5%-ним розчином аміаку у співвідношенні 1 : (5+7). При використанні в якості екстрагента гуматів фосфатів амонію або розчину  $H_3PO_4$  вміст сухого залишку органічної речовини, в отриманій витяжці, знижується в 3–4 рази.

В табл. 2 на прикладі солі міді приведені результати, на основі яких визначались послідовність змішування компонентів цільового продукту.

Виходячи з даних табл. 2 встановлено, що фосфатно-аміачний розчин міді утворюється тільки в тому випадку, якщо у вод-

но-аміачно-гуматному розчині (отриманому в табл. 1) спочатку розчинити сіль міді, а потім суміш нейтралізувати фосфорною кислотою.

Характеристика розчинності мікроелементів у водно-аміачно-гуматній витяжці наведено в табл. 3.

З даних, наведених в табл. 3, випливає, що у водно-аміачно-гуматному розчині (pH 11–12) можуть розчинятись у великих кількостях (від 1 до 0% в перерахунку на елемент) солі міді, цинку, молібдену, літлю, калію, борної кислоти та незначної кількості (0,02%) солі кобальту (II). Такі розчини можуть бути використані, як маточні, для приготування аміачно-фосфатних мікроелементних композицій.

В табл. 4 наведені результати, на основі яких визначались концентраційні діапазони іонів-мікроелементів у розчині, нейтралізованому  $H_3PO_4$ .

Виходячи з даних, приведених в табл. 4, лімітуючим фактором для утворення нейтралізованих аміачно-гуматно-фосфатних розчинів міді та цинку є максимально допустиме співвідношення гумати : мікроелемент рівне ~ 0,5. Тому в подальшому цільовий розчин одержували, регулюючи його мікроелементний склад по сумарному вмісту міді та цинку (табл. 5).

Бор, молібден, літій та калій вводяться в розчин в кількостях, необхідних для певної області застосування розчинів.

Приклад агрономічної корисності мідьвмісткого розчину для позакореневого азотного живлення озимої пшениці наведено в табл. 6.

Встановлено, що розчин мікроелементів, отримані запропонованим способом, забезпечують більш високі біологічні дії на рослини, ніж розчини, отримані по способу-прототипу.

Опис реалізації запропонованого способу отримання аміачно-фосфатних розчинів мікроелементів наведено нижче в прикладах винаходу.

**П р и к л а д 1.** Змішують 30–40 мас.ч. біогумусу з 200–210 мас.ч. 22,5% розчину аміаку на протязі 4–8 годин. Відокремлюють фільтрат і розчиняють в ньому сіль міді або цинку, або їх суміш із розрахунку вмісту в розчині 0–0,3% металів. Отриманий розчин нейтралізують 40–60%-ним розчином  $H_3PO_4$  до pH 7–7,5. Отримують цільовий продукт складу, г/л:  $Cu^{2+}$  або  $Zn^{2+}$ , або  $Cu^{2+} + Zn^{2+}$  – 0–3;  $NH_3$  – 7+90;  $P_2O_5$  – 60+65; гумати – 10+16; інше –  $H_2O$ . Продукт – розчин коричневого кольору.

**П р и к л а д 2** Змішують 30–40 мас.ч. біогумусу з 200–210 мас.ч. 22,5% розчину

аміаку на протязі 4–8 годин. Відокремлюють фільтрат та розчиняють у ньому сполуки мікроелементів із розрахунку вмісту в суміші 0,15%  $\text{Cu}^{2+}$ ; 0,15%  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0,15%  $\text{Mo}^{6+}$ ; 0,15%  $\text{B}^{3+}$ ; 0,15%  $\text{Li}^+$  та 0,002%  $\text{Co}^{2+}$ . Отриманий розчин нейтралізують 40–60%-ним розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до pH 7–7,5. Отримують цільовий продукт складу, г/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 1,5;  $\text{Zn}^{2+}$  – 1,5;  $\text{B}^{3+}$  – 1,5;  $\text{Mo}^{6+}$  – 1,5;  $\text{Li}^+$  – 1,5;  $\text{Co}^{2+}$  – 0,02;  $\text{NH}_3$  – 70–90;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 60–65; гумати – 10–16; інше – вода. Продукт коричневого кольору.

**П р и к л а д 3.** Змішують 30–40 мас.ч. біогумусу з 200–210 мас.ч. 22,5% розчину аміаку на протязі 4–8 годин. Відокремлюють фільтрат та розчиняють в ньому сполуки мікро- та макроелементів з розрахунку вмісту в суміші 0,10%  $\text{Cu}^{2+}$ ; 0,20%  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0,30%  $\text{B}^{3+}$ ; 0,10%  $\text{Mo}^{6+}$ ; 0,05%  $\text{Li}^+$ ; 7%  $\text{K}^+$ . Отриманий розчин нейтралізують 40–60%-ним розчином  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до pH 7–7,5. Отримують цільовий продукт складу, г/л:  $\text{Cu}^{2+}$  – 1,0;  $\text{Zn}^{2+}$  – 2,0;  $\text{B}^{3+}$  – 3,0;  $\text{Mo}^{6+}$  – 1,0;  $\text{Li}^+$  – 0,5;  $\text{K}^+$  –

70;  $\text{NH}_3$  – 70–90;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 60–65; гумати – 10–16; інше –  $\text{H}_2\text{O}$ . Продукт – розчин коричневого кольору.

Використання запропонованого способу отримання аміачно-фосфатних розчинів мікроелементів забезпечує, порівняно з прототипом та базовим об'єктом (розчини рідких комплексних добрив з мікроелементами: Федюшкин Б.Ф. Минеральные удобрения с микроэлементами. Л.: Химия, 1989. – С. 233), наступні переваги:

1. Підвищення вмісту мікроелементів у розчинах не менше, ніж в 10 разів.

2. Отримання стійких концентрованих аміачно-фосфатних розчинів мікроелементів, придатних для агрономічного використання.

3. Використання в якості стабілізатора мікроелементів у розчині неадекватної екологічно безпечної сировини (гуматів).

4. Отримання універсального мікроелементного складу при менших енерго- та трудозатратах на одиницю продукту.

Таблиця 1

Масова доля твердого біогумусу, частини	Масова доля 22,5% розчину аміаку, частини	Співвідношення біогумус : водний розчин $\text{NH}_3$	Вміст сухого залишку органічної речовини в мг з розрахунку на 1 мл витяжки*
10	200	1:20	4–5
20	200	1:10	7–9
30	210	1:7	12–16
40	200	1:5	10–13
50	200	1:4	7–9
30**	210	1:7	4–7

\* абсолютна величина показника залежить від ступеня мінералізації органічної величини біогумусу

\*\* змодельовано за прототипом (елюент : розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ ).

Таблиця 2

№ п/п	Склад і послідовність введення компонентів в реакцію	Агрегатний стан кінцевого продукту (pH суміші 7,1)
1	Розчин $\text{H}_3\text{PO}_4$ + розчин $\text{NH}_3$ + розчин $\text{CuSO}_4$	Розчин + осад
2	Розчин $\text{H}_3\text{PO}_4$ + розчин $\text{NH}_3$ та гуматів + розчин $\text{CuSO}_4$	Розчин + осад
3	Розчин $\text{NH}_3$ + розчин $\text{CuSO}_4$ + розчин $\text{H}_3\text{PO}_4$	Розчин + осад
4	Розчин $\text{NH}_3$ та гуматів + розчин $\text{CuSO}_4$ + розчин $\text{H}_3\text{PO}_4$	Розчин

Таблиця 3

№ п/п	Джерела мікро- та макроелементів	Максимально досягаєма концентрація елементів у сумішах, г/л	Агрегатний склад суміші при рН рідкої фази 11-12
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 80 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 70 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 80 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	Розчин Розчин + осад Розчин Розчин + осад
2	$\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 20 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	Розчин Розчин + осад
3	Шлаки переплавки латунної шихти	10 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 10 ( $\text{Zn}^{2+}$ )	Розчин
4	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 70 ( $\text{Zn}^{2+}$ )	Розчин Розчин + осад
5	Шлаки переплавки латунної шихти	10 ( $\text{Zn}^{2+}$ ) 10 ( $\text{Cu}^{2+}$ )	Розчин
6	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02 ( $\text{Co}^{2+}$ ) 0,1 ( $\text{Co}^{2+}$ )	Розчин Розчин + осад
7	$\text{H}_2\text{BO}_3$	60 ( $\text{B}^{3+}$ ) 85 ( $\text{B}^{3+}$ )	Розчин Розчин + осад
8	$\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90 ( $\text{Mo}^{6+}$ ) 110 ( $\text{Mo}^{6+}$ )	Розчин Розчин + осад
9	$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 ( $\text{Li}^+$ ) 20 ( $\text{Li}^+$ )	Розчин Розчин + осад
10	$\text{KNO}_3$	до 30 в розрахунку на сіль	Розчин
11	$\text{K}_2\text{SO}_4$	до 100 в розрахунку на сіль	Розчин
12*	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7	Розчин

\* спосіб-прототип.

Таблиця 4

№ п/п	Іони-мікро- елементи	Концентрація іонів у роз- чині, г/л	Максимальне співвідношен- ня гумати- мікроеле- менти	рН розчинів	Агрегатний стан суміші
1	$\text{Cu}^{2+}$ $\text{C}^{2+}$	5-7 5-7 0,1-3 0,1-3	1:5 1:5 1:2,1 1:2,1	10-11 8,5 7-11 6,5	Розчин Суспензія Розчин Суспензія
2	$\text{Zn}^{2+}$	5-7 0,1-3 0,1-3	1:5 1:2,1 1-2,1	8,5 7-11 6,5	Суспензія Розчин Суспензія

Продовження табл. 4

№ п/п	Іони-мікро- елементи	Концентрація іонів у роз- чині, г/л	Максимальне співвідношен- ня гумати- мікроелементи	pH розчинів	Агрегатний стан суміші
3	$\text{Co}^{2+}$	0,02	1:0,01	7,5-9	Розчин
4	$\text{BO}_3^{3-}$	0,1-60	1:43	6-11	Розчин
5	$\text{Mo}^{6+}$	15-90	1:64	6-7	Суспензія
6	$\text{Li}^+$	5-7	1:5	7-11	Суспензія
		1-2	1:1,4	7-11	Розчин
7*	$\text{Cu}^{2+}$		1:1,75-0,70	7-8	Розчин

\* спосіб-прототип (замість гуматів стабілізатором є  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Таблиця 5

Склад універсального мікроелементного розчину

Компоненти розчину	Вміст у розчині	
	в г/л	в %
$\text{Cu}^{2+}$	0-3	0-0,3
$\text{Zn}^{2+}$	3-0	0,3-3
$\text{Co}^{2+}$	0-0,02	0-0,002
$\text{B}^{3+}$	0-3	0-0,3
$\text{Mo}^{6+}$	0-3	0-0,3
$\text{Li}^+$	0-2	0-0,2
$\text{NH}_3$	70-90	7-9
$\text{K}^+$	0-100	0-10
$\text{P}_2\text{O}_5$	60-65	6-6,5
гумати	10-16	1-1,6
pH	7-7,5	-

Таблиця 6

Варіанти для порів- няння	Приріст врожаю зерна до контролю, ц/га	Вміст у зерні, %		Збір білка з 1 га в ц	Вміст незалежних амінокислот, % на суху речовину		
		білка	клейкови- ни		лізін	валін	метіонін
Контроль без добавок	-	14,0	28,8	7,8	0,406	0,592	0,120
Добавка міді (одержаної способом- прототипом)	3,4	16,0	33,4	8,9	0,392	0,641	0,100
Добавка міді (одержаної запропонова- ним способом)	6,1	16,9	32,7	9,9	0,500	0,647	0,130

18001

Упорядник	Техред М. Келемеш	Коректор М. Самборська
Замовлення 4261	Тираж Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8	Підписне

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Галаріна, 101