

Mineralny nawóz wieloskładnikowy o przedłużonym działaniu zawierający rdzeń z komponentów mineralnych i sposób wytwarzania mineralnego nawozu wieloskładnikowego o przedłużonym działaniu zawierającego rdzeń z komponentów mineralnych

Przedmiotem wynalazku jest mineralny nawóz wieloskładnikowy o przedłużonym działaniu zawierający rdzeń z komponentów mineralnych oraz powłokę z polimeru biodegradowalnego i sposób wytwarzania mineralnego nawozu wieloskładnikowego o przedłużonym działaniu zawierającego rdzeń z komponentów mineralnych oraz powłokę z polimeru biodegradowalnego.

Nawozy mineralne są jednym z najważniejszych produktów przemysłu agrochemicznego. Światowa konsumpcja nawozów mineralnych systematycznie wzrastała w ostatnich latach od 130,4 Mt w sezonie 2000/2001 do 176,1 Mt w sezonie 2011/2012, przy niewielkim załamaniu zużycia w sezonie 2008/2009, związanym z kryzysem bankowym. Konsumpcja nawozów mineralnych w obecnym sezonie 2012/2013 jest szacowana na poziomie 176,3 Mt, natomiast prognozy na sezon 2013/2014 i 2017/2018 przewidują wzrost zużycia do poziomu odpowiednio 180,5 Mt i 194,9 Mt.

Mimo wzrastającej produkcji, wykorzystanie i przyswajanie składników mineralnych przez rośliny jest jednak stosunkowo niskie: szacuje się, że w przypadku azotu wynosi 50-70%, fosforu 10-25%, potasu 50-60%. Niska efektywność przyswajania składników mineralnych stwarza problemy zdrowotne i środowiskowe, wpływa negatywnie na ekonomikę produkcji agrochemikaliów. Jedną z metod zwiększania efektywności wykorzystania składników odżywczych jest stosowanie nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników mineralnych (*controlled release fertilizers - CRF*).

Nawozy o kontrolowanym uwalnianiu to nawozy produkowane w celu uzyskania stopniowego uwalniania składników mineralnych, a jednocześnie zapewniające właściwe odżywianie roślinom. Zastosowanie nawozu CRF, z którego uwalnianie składników odżywczych jest w większym stopniu dopasowane do wymagań odżywczych roślin, zapewnia poprawę efektywności wykorzystania składników pokarmowych nawozu poprzez zminimalizowanie ich strat między aplikacją a poborem.

Zgodnie z nomenklaturą AAPFCO (*Association of American Plant Food Control Officials*), nawozami CRF nazywa się materiały, w których uwalnianie składników mineralnych odbywa się poprzez polimerową powłokę lub membranę. Według Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego CEN (*Comité Européen de Normalisation*) materiał może być uznany za nawóz o kontrolowanym uwalnianiu, jeżeli w określonych warunkach temperaturowych:

- nie więcej niż 15% składników mineralnych zostanie uwolnione w ciągu 24 h,
- nie więcej niż 75% składników mineralnych zostanie uwolnione w ciągu 28 dni,
- co najmniej 75% składników mineralnych zostanie uwolnione w całym okresie badań.

Wadą nawozów o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych powlekanych polimerami jest to, że po zużyciu składników mineralnych w glebie pozostaje znaczna ilość bezużytecznego polimeru, około 50 kg/ha w ciągu roku. Korzystnym rozwiązaniem jest zatem produkowanie nawozów o kontrolowanym uwalnianiu z wykorzystaniem polimerów biodegradowalnych, np. pochodnych kwasu bursztynowego. Powlekanie nawozów mineralnych polimerami można prowadzić przy wykorzystaniu dyspersji wodnych. Przykłady zastosowania pochodnych kwasu bursztynowego oraz wodnych dyspersji polimerowych w preparatyce nawozów przedstawiono poniżej.

Znany jest z opisu wynalazku JPH11263689 sposób otrzymywania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu z zastosowaniem polimeru biodegradowalnego. Rdzeń nawozu powleka się materiałem zawierającym od 20 do 90% mas. poliestru alifatycznego i od 10 do 80% mas. wosku mikrokrystalicznego. Stosowanymi alifatycznymi poliestrami mogą być takie związki jak: homo- i/lub kopolimery poliestrów alifatycznych, homo- i/lub kopolimery kwasu hydroksykarboksylowego, polikaprolakton, kwas mlekowy, bursztynian polibutylenu oraz ich mieszanki. Z opisu wynalazku CN101723752 znany jest sposób otrzymywania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu metodą natryskiwania nawozu w złożu fluidalnym. Stosowanym materiałem powlekającym jest kwas mlekowy i/lub polibursztynian butylenu. Proces powlekania obejmuje etap przygotowania mieszaniny powlekającej poprzez rozpuszczenie kwasu mlekowego i/lub polibursztynianu butylenu w trichlorometanie, następnie dodanie karboksymetylocelulozy, inhibitorów nitryfikacji i/lub ureazy. Polimer stanowi od 5 do

15% mas. gotowego produktu. Według opisu wynalazku CN100546949 wytwarza się nawóz o kontrolowanym uwalnianiu, gdzie na rdzeń nawozu nanosi się biodegradowalną żywicę. Żywica zawiera poliester alifatyczny (m.in.: polibursztynian butylenu, lub ester kwasu adypinowego i polibursztynianu butylenu) oraz kwas polimlekowy, a ich zawartość wynosi od 20 do 80% mas i od 80 do 20% mas. Dodatkowo do żywicy dodaje się wypełniacz, np. talk, węglan wapnia, kaolin, skrobię, siarkę. Według opisu wynalazku JP2002191206 sposób otrzymywania nawozu o przedłużonym uwalnianiu polega na powlekanii nawozu roztworem poliimidu kwasu bursztynowego w niskowrzącym rozpuszczalniku. Według opisu wynalazku US20030040430A1 wytwarza się nawóz o kontrolowanym uwalnianiu, który powleczony jest co najmniej jedną warstwą biodegradowalną. Polimer nanosi się na nawóz w postaci dyspersji wodnej zawierającej grupy uretanowe i mocznikowe (polimery oparte na poliesterowych polioliach i alifatycznych izocyjanianach). Znany jest z opisu wynalazku CA2501256 A1 sposób wytwarzania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu zawierający co najmniej dwie biodegradowalne warstwy polimerowe. Do powlekania nawozów w pierwszej kolejności stosuje się dyspersję wodną zawierającą polimer z grupami estrowymi, po czym wykorzystuje się dyspersję wodną zawierającą grupy uretanowe i mocznikowe. Dyspersje zawierają od 5 do 60% mas. polimeru, a w swoim składzie mogą zawierać takie dodatki, jak SiO_2 , Al_2O_3 oraz TiO_2 . Z opisu wynalazku US8192520B2 wytwarza się nawóz powlekany kopolimerami kwasu maleinowego i itakonowego przy niskich wartościach pH. Do powlekania i rozpylania na powierzchni materiału nawozowego wykorzystuje się wodne dyspersje kopolimerów kwasu maleinowego, kwasu itakonowego lub ich sole. Kopolimer zawiera co najmniej 93% mas. ugrupowań kwasu maleinowego i itakonowego, przy czym kopolimer ten zawiera od 10 do 90% mas. reszt kwasu maleinowego i od 10 do 90% mas. ugrupowań itakonowych. Kopolimer obecny jest w ilości około 5% mas. w przeliczeniu na całkowitą masę kompozycji nawozowej. Znany jest z opisów wynalazków JP2011231121, JP5146859, JP2008024708, JPH 07138189, JP4505059 sposób otrzymywania nawozu o przedłużonym uwalnianiu składników mineralnych z zastosowaniem wodnej dyspersji hydrofobowego kwasu poliakrylowego z dodatkiem plastyfikatora. Przygotowaną dyspersję nanosi się na nawóz, po czym utwardza w temperaturze wyższej niż temperatura zeszklenia dyspersji wodnej polimeru. Z opisu

wynalazku CN101823917 znany jest sposób otrzymywania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu, którego otoczka polimerowa nanoszona jest na nawóz w postaci dyspersji wodnej silikonowo-akrylowej. Dyspersja składa się z monomerów kwasu akrylowego, emulgatora, inicjatora polimeryzacji, wody oraz środka krzemoorganicznego i środka sieciującego. Zawartość procentowa polimeru w końcowym produkcie wynosi od 5 do 15% mas. Według opisu wynalazku CN101932539 wytwarza się nawóz o kontrolowanym uwalnianiu, gdzie na rdzeń nawozu nanosi się siarkę oraz zewnętrzną warstwę polimerową. Polimer w postaci dyspersji wodnej, utworzony jest z monomerów twardych (styrenowych i metakrylanowych) i miękkich (akrylanowych). Siarka stanowi od 5 do 30% mas. gotowego produktu, natomiast polimer od 0,5 do 10% mas. Znana jest również z opisu wynalazku WO2009021387 modyfikacja wyżej przedstawionej metody, gdzie zamiast siarki nanosi się na rdzeń nawozu wosk parafinowy w ilości od 0,3 do 5% mas. Dodatkowo do dyspersji polimeru dodawane są biodegradowalne naturalne makrocząstki w formie pasty w ilości od 1 do 20% mas. (skrobia ziemniaczana, skrobia pszenna, mąka zbożowa lub mieszaniny). Z polskiego opisu wynalazku P.407876 znany jest mineralny nawóz wieloskładnikowy o przedłużonym działaniu zawierający rdzeń z komponentów mineralnych i sposób wytwarzania mineralnego nawozu wieloskładnikowego o przedłużonym działaniu zawierającego rdzeń z komponentów mineralnych. Powłokę stanowi biodegradowalny, nierozpuszczalny w wodzie kopoliester polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego (kwasu *cis,cis*-9,12-oktadekadienowego). Nawóz otrzymuje się poprzez powlekanie rdzenia roztworem kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego w rozpuszczalniku organicznym.

Mineralny nawóz wieloskładnikowy o przedłużonym działaniu zawiera rdzeń z komponentów mineralnych, według wynalazku, złożony ze związków azotu, fosforu i potasu oraz powłokę z biodegradowalnego polimeru. Powłokę stanowi nierozpuszczalny w wodzie kopoliester polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego. Powłokę stanowi kopoliester alifatyczno-alifatyczny otrzymywany metodą polikondensacji w stanie stopionym, należący do grupy kopolimerów multiblokowych. Powłoka zawiera od 40 do 80% masowych segmentów sztywnych, pochodzących od polibursztynianu butylenowego, oraz od 20 do 60% masowych segmentów giętkich, pochodzących od estru butylenowego kwasu

linolowego. Istota wynalazku polega na tym, że powłoka zawiera dodecylosiarczanu sodu i ma grubość od 0,50 do 1,48 mm, co odpowiada stosunkowi masowemu powłoki do całkowitej masy nawozu od 0,22 do 0,75 oraz, że stanowi ona minimum 17,8% całkowitej masy otrzymanego nawozu.

Sposób wytwarzania mineralnego nawozu wieloskładnikowego o przedłużonym działaniu, według wynalazku, polegający na utworzeniu powłoki z biodegradowalnego kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego na rdzeniu z komponentów mineralnych złożonym ze związków azotu, fosforu i potasu charakteryzuje się tym, że rdzeń powleka się dyspersją wodną kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego z dodatkiem dodecylosiarczanu sodu jako emulgatora. Rdzeń powleka się do uzyskania powłoki o grubości od 0,50 do 1,48 mm, co odpowiada stosunkowi masowemu powłoki do całkowitej masy nawozu od 0,22 do 0,75, a utworzona powłoka stanowi minimum 17,8% całkowitej masy otrzymanego nawozu. Rdzeń powleka się dyspersją wodną zawierającą od 14 do 28% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz zawierającą od 6,5 do 14% mas. dodecylosiarczanu sodu.

Zaletą wynalazku jest otrzymanie materiału nawozowego o przedłużonym działaniu. Nawóz otrzymany sposobem według wynalazku może być stosowany w rolnictwie, zamiennie z konwencjonalnymi nawozami mineralnymi, a zawarty w otrzymanym materiale nawozowym polimer ulega procesom biodegradacji, nie pozostawiając szkodliwych pozostałości w glebie.

Przedmiot wynalazku jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (4% N), fosforu (12% P₂O₅) oraz potasu (30% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją wodną o zawartości 28,0% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 14,0% mas. dodecylosiarczanu sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się

w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej czterokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,46 oraz o grubości powłoki 0,90 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 31,5% mas., z czego 20,8% mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 10,7% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 54,1%, a po 28 dniach 82,0%.

Przykład II

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (5% N), fosforu (15% P₂O₅) oraz potasu (30% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją wodną o zawartości 28,0% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 14,0% mas. dodecylosiarczanu sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej pięciokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,59 oraz o grubości powłoki 1,15 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 37,0% mas., z czego 24,4% mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 12,6% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 21,9%, a po 28 dniach 59,8%.

Przykład III

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (6% N), fosforu (20% P₂O₅) oraz potasu (30% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją wodną o zawartości 28,0% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 14,0% mas. dodecylosiarczanu

sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej sześciokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,69 oraz o grubości powłoki 1,35 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 40,9% mas., z czego 27,0 % mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 13,9% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 12,9%, a po 28 dniach 41,6%.

Przykład IV

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (8% N), fosforu (24% P₂O₅) oraz potasu (24% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją wodną o zawartości 28,0% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 14,0% mas. dodecylosiarczanu sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej siedmiokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,75 oraz o grubości powłoki 1,48 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 43,0% mas., z czego 28,4 % mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 14,6% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 4,2%, a po 28 dniach 30,7%.

Przykład V

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (6% N), fosforu (20% P₂O₅) oraz potasu (30% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją

wodną o zawartości 26,1% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 6,5% mas. dodecylosiarczanu sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej pięciokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,22 oraz o grubości powłoki 0,50 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 17,8% mas., z czego 14,2 % mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 3,6% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 29,9%, a po 28 dniach 71,3%.

Przykład VI

Wykorzystano wieloskładnikowy, granulowany nawóz mineralny zawierający rdzeń z komponentów mineralnych złożony ze związków azotu (6% N), fosforu (20% P₂O₅) oraz potasu (30% K₂O). Granule nawozu o wymiarach 5 mm powleka się dyspersją wodną o zawartości 14% mas. kopoliestru polibursztynianu butylenowego i estru butylenowego kwasu linolowego oraz o zawartości 7% mas. dodecylosiarczanu sodu. Granule nawozu powleka się metodą zanurzeniową. W tym celu granule nawozu, ułożone w postaci monowarstwy na nierdzewnej metalowej siatce, zanurza się w dyspersji wodnej polimeru, przy czasie kontaktu w przedziale od 1 do 5 sekund. Po etapie powlekania nawóz suszy się w temperaturze min. 100°C. Po wielokrotnym, co najmniej dziesięciokrotnym powlekanii i suszeniu otrzymuje się materiał nawozowy o stosunku masowym polimeru do nawozu 0,56 oraz o grubości powłoki 1,05 mm. Zawartość procentowa polimeru w odniesieniu do całkowitej masy materiału nawozowego wynosi 39,9% mas., z czego 26,6 % mas. stanowi kopoliester polibursztynianu butylenowego z estrem butylenowym kwasu linolowego, a 13,3% mas. stanowi dodecylosiarczan sodu. Stopień uwalniania składników mineralnych po 24 godzinach wynosi 19,8%, a po 28 dniach 67,2%.