

## **Granulowany nawóz organiczno-mineralny oraz sposób jego wytwarzania**

Przedmiotem wynalazku jest granulowany metodą zgniatania nawóz organiczno-mineralny oraz sposób jego wytwarzania, który przeznaczony jest w szczególności dla upraw na glebach ubogich w fosfor i mikroelementy.

Produkcja nawozów fosforowych zawierających fosfor dobrze rozpuszczalny w wodzie, o dobrej przyswajalności dla roślin jak superfosfaty czy nawozy wieloskładnikowe jest procesem kosztownym a ich stosowanie niesie za sobą ryzyko zanieczyszczenia wód jonami fosforanowymi. Dodatkowym problemem środowiskowym w przypadku produkcji superfosfatu potrójnego jest również powstający uciążliwy odpad – uwodniony siarczan wapnia. Ważnym aspektem wytwarzania nawozów jest ponadto racjonalne zużycie kurczących się zasobów surowców fosforowych i konieczność wykorzystywania fosforytów o niższej jakości w odniesieniu do zawartości  $P_2O_5$ .

Tańszym i bezpieczniejszym dla środowiska źródłem fosforu do celów nawozowych jest nieprzetworzony chemicznie, naturalny, mielony fosforyt. Rozdrobniony fosforyt, zawierający nierozpuszczalny w wodzie fosforan triwapnia stanowi mniejsze zagrożenie dla środowiska wodnego niż inne nawozy fosforowe, jest jednakże jednocześnie źródłem fosforu o gorszej przyswajalności dla roślin.

Znane są sposoby zwiększania rozpuszczalności fosforytu na drodze przekształcenia nierozpuszczalnych form fosforu do związków dostępnych dla roślin. Jedną z możliwości jest wykorzystanie mikroorganizmów lub wytwarzanych przez nie produktów do rozkładu nierozpuszczalnej frakcji nieprzetworzonego surowca fosforowego. W celu zwiększenia aktywności mikrobiologicznej stosuje się różnego rodzaju dodatki zarówno do nawozów jak i wprost do gleby. Jednym z takich dodatków jest siarka.

Znane są sposoby aktywacji procesów mikrobiologicznych poprzez dodatek siarki, która w wyniku utlenienia przez bakterie, w postaci kwasu siarkowego(VI) reaguje następnie z surowcem fosforowym a tym samym prowadzi do uwolnienia rozpuszczalnych wodorofosforanów

i diwodorofosforanów – form fosforu łatwo przyswajalnych przez rośliny. W glebie za utlenianie siarki elementarnej do form siarczanowych odpowiedzialne są przede wszystkim bakterie *Thiobacillus thiooxidans*.

Tego rodzaju aktywacja procesów mikrobiologicznych jest istotą amerykańskiego opisu patentowego US4547213, który ujawnia prosty nawóz zawierający drobno zmielony fosforyt o wielkości ziaren od 1 do 100  $\mu\text{m}$  i siarkę elementarną od 1 do 5  $\mu\text{m}$ , gdzie stosunek wagowy  $\text{P}_2\text{O}_5:\text{S}$  wynosi od 1:0,5 do 1:2,0.

Znane są sposoby wytwarzania nawozów, zwłaszcza higroskopijnych posiadające otoczki zawierające cząsteczki siarki elementarnej, która w glebie dyspergując poddaje się łatwo mikrobiologicznemu utlenieniu, a w efekcie zawarte w nawozie składniki nawozowe są stopniowo uwalniane, zapewniając kontrolowane odżywianie roślin. Tego rodzaju nawóz jest przedmiotem amerykańskiego opisu patentowego US3333939 obejmujący sposób powlekania stopioną siarką granul fosforanu amonu. Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO/96/09267 znany jest granulowany nawóz mocznikowy o spowolnionym działaniu powleczony siarką, a następnie powłoką polimerową. W amerykańskim opisie patentowym US546274 ujawniono granulowany nawóz, który powlekany jest warstwą siarki, na którą naniesiona jest następnie mieszanina polimeru z woskiem węglowodorowym.

Znane są również sposoby wytwarzania nawozów w postaci kulistych granul lub pastylek zawierających środki pęczniące, przede wszystkim bentonit, który w kontakcie z wodą z gleby rozsadza granule nawozu co ułatwia kontakt rozdrobnionej siarki ze środowiskiem glebowym, a w konsekwencji prowadzi do szybkiego przyswajania zawartych w nawozie składników mineralnych przez rośliny. Przykładem tego rodzaju nawozów są przede wszystkim nawozy siarkowo-bentonitowe, których skład i sposób wytwarzania są przedstawione w następujących opisach patentowych: PL190868, US4394150, GB2292140.

Nawóz siarkowo-bentonitowy znany jest również z polskiego opisu patentowego nr PL206943. Zgodnie z ideą wynalazku nawóz ten w formie kulistych granul lub pastylek, stanowiących zestaloną mieszaninę ciekłej siarki,

bentonitu oraz lignosulfonianu może korzystnie zawierać dodatkowo komponenty nawozowe w tym między innymi fosforyt. Głównym składnikiem powyższego nawozu jest jednakże siarka, a pozostałe składniki mineralne jeśli są uwzględnione to stanowią dodatek do nawozu.

Z innego polskiego opisu patentowego PL 144628 znany jest natomiast sposób wytwarzania nawozu fosforowego przetwarzanego w glebie do związków fosforu łatwo przyswajalnego przez rośliny poprzez wymieszanie zmielonego surowca fosforowego z rozdrobnioną siarką elementarną i granulację uzyskanej mieszaniny, a następnie ewentualnie dodaje się bakterie *Thiobacillus thiooxidans* odpowiedzialne za bioutlenienie siarki. Sposób według wynalazku zakłada dodatek mikroorganizmów wprost do nawozu w przypadku gdy mikroorganizmy zdolne do utleniania siarki są nieobecne w glebie.

Innym rozwiązaniem zgodnie z francuskim opisem patentowym FR2734563 jest sposób wytwarzania nawozu fosforowego wzbogaconego siarką i mikroelementami, przy czym siarka jako czynnik przyspieszający przekształcenie nierozpuszczalnych form fosforu do związków dostępnych dla roślin, podawany jest już wprost jako kwas siarkowy stanowiący produkt uboczny podczas produkcji bieli tytanowej. Sposób według wynalazku nie wymaga zatem obecności mikroorganizmów zdolnych do utlenienia siarki, wprowadza jednak konieczność użycia reagentów chemicznych. Brak obecności tych bakterii w glebie można natomiast rozwiązać poprzez szczepienie gleby lub stosowanie specjalnych preparatów mikrobiologicznych polepszających i/lub umożliwiających bioutlenienie siarki.

Innym czynnikiem glebowym mającym dodatni wpływ na rozkład fosforytów i dostępność fosforu dla roślin jest zawartość substancji organicznej, a w szczególności takie jej cechy jak duża pojemność kationowa, zawartość substancji humusowych i możliwość tworzenia różnego rodzaju połączeń, w tym w szczególności kompleksów z jonami Ca uwalnianymi podczas rozkładu fosforytu lub w warunkach ich wyplukiwania. Wzrost zawartości jonów Ca w roztworze glebowym prowadzi bowiem do zmniejszenia rozpuszczalności fosforytu. Im gleba jest bogatsza w substancje humusowe tym skuteczniejsze są

ponadto procesy jej detoksykacji. Glin wykazuje bowiem w środowisku kwasowym negatywny wpływ na systemy korzeniowe roślin - zniekształca je i hamuje ich rozwój. Pierwiastek ten związany przez związki humusowe może ponadto zwiększać dostępność niektórych składników pokarmowych, w tym w szczególności fosforu. Powstawanie tego rodzaju kompleksów zapobiega bowiem uwstecznianiu się ortofosforanów.

Istotą wynalazku jest granulowany nawóz organiczno-mineralny zawierający zmielony fosforyt i komponenty organiczne oraz dodatkowo mocznik i suszony obornik bydlęcy, przy czym stosunek komponentów organicznych do fosforytu wynosi do 3,5:1, stosunek C:N wynosi 20:1-33:1 a zawartość suszonego obornika bydlęcego wynosi nie więcej niż 0,1% mas.

Korzystnie stosuje się fosforyt o składzie ziarnowym: 0,125 mm w nie więcej niż 60% mas. i 0,063 mm w co najmniej 15% mas.

Korzystnie jako komponenty organiczne, stosuje się: wysłodki buraczane, obornik, słomę jęczmienną, trociny sosnowe oraz resztki roślinne.

Korzystnie stosunek C:N wynosi 30:1.

Sposób wytwarzania granulowanego nawozu organiczno-mineralnego, według wynalazku polega na tym, że komponenty organiczne miesza się z fosforytem w stosunku do 3,5:1, a następnie w zależności od zawartości węgla i azotu w uzyskanej mieszance dodaje się mocznik, tak by stosunek C:N mieścił się w zakresie 20:1-33:1. Następnie wprowadza się granulowany suszony obornik bydlęcy w celu zwiększenia aktywności mikrobiologicznej, który stanowi nie więcej niż 0,1% mas. mieszanki oraz wodę w ilości pozwalającej na uzyskanie do 55% wilgotności. Całość poddaje się kompostowaniu w kontrolowanych warunkach termicznych a dojrzały kompost uprzednio dosuszony w celu obniżenia jego wilgotności poniżej 50% mas. granuluje się metodą zgniatania i uzyskany granulat suszy się do wilgotności poniżej 10% mas.

Korzystnie stosuje się fosforyt o składzie ziarnowym: 0,125 mm w nie więcej niż 60% mas. i 0,063 mm w co najmniej 15% mas.

Korzystnie jako komponenty organiczne pełniące czynnik zwiększający pośrednio rozpuszczalność fosforytu i tym samym przyswajalność zawartego

w nim fosforu, stosuje się: wysłodki buraczane, obornik, słomę jęczmienną, trociny sosnowe lub resztki roślinne. Słomę przed kompostowaniem korzystnie jest rozdrobnić na mniejsze kawałki.

Korzystnie kompostowanie mieszanki prowadzi się w bioreaktorze umożliwiającym kontrolowanie warunków termicznych procesu co najmniej 21 dni poprzez podawanie do komory mieszalnika powietrza o temperaturze nie wyższej niż 45°C, gdy intensywność przepływu powietrza wynosi co najmniej 2,5 m<sup>3</sup>/h.

Korzystnie po procesie kompostowania, mieszankę przenosi się do kuwet, zakrytych folią gdzie dojrzewają przez okres od 1 do 2 miesięcy.

Korzystnie proces granulacji prowadzi się metodą zgniatania przy użyciu prasy matrycowej przy ciśnieniu co najmniej 60 bar.

Korzystnie uzyskane granule suszy się w temperaturze nie niższej niż 90°C do uzyskania zawartości wilgoci w otrzymanym granulacie nie przekraczającej 10% mas.

Wzrost rozpuszczalności fosforu przez kompostowanie z materiałami organicznymi jest wynikiem oddziaływania na surowiec fosforowy kwasów organicznych, substancji humusowych oraz innych substancji wykazujących działanie chelatujące, produkowanych przez mikroorganizmy podczas rozkładu surowców organicznych. W całokształcie przemian substancji organicznej, poziom jej mineralizacji w glebie, a więc jej strat, znacznie przewyższa szybkość powstawania związków humusowych w wyniku humifikacji. O trwałości substancji organicznej świadczy jej skład chemiczny a dokładnie zawartość węgla i azotu. Stosunek C:N w substancji organicznej decyduje o dynamice jej przemian w środowisku glebowym. Gdy jego wartość jest wysoka, następuje spowolnienie mineralizacji substancji organicznej na rzecz pożądaną humifikacji.

Mieszankę po procesie kompostowania a przed procesem granulacji suszy się w celu obniżenia jej wilgotności poniżej 50% mas. i w takiej postaci zostaje poddana granulacji, co pozwala na uzyskanie granul o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej, korzystnie w kształcie walca o średnicy 2 mm i wysokości 2 mm.

Granulowany nawóz organiczno-mineralny według wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Fosforyt w ilości 38 kg, zawierający 24,9 % mas.  $P_2O_5$  (22% rozpuszczalnego w 2 % mas. kwasie cytrynowym), rozdrobniony do uziarnienia poniżej 0,125 mm w ilości 20% mas., miesza się w bioreaktorze z rozdrobnioną na 7-9 cm kawałki słomą jęczmienną w ilości 80% mas., a następnie do układu wprowadza się mocznik tak by stosunek C:N wynosił 29,9 oraz dodatkowo granulowany suszony obornik bydlęcy w ilości 0,11% mas. mieszanki. Do suchej masy wsadu kompostownika dodaje się ponadto wodę do uzyskania wilgotności na poziomie 55% mas. i całość poddaje kompostowaniu przez okres 21 dni w temperaturze 45°C i przy intensywności przepływu powietrza równego 3,5 m<sup>3</sup>/h. Po upływie założonego czasu intensywnego kompostowania, mieszankę przenosi się do plastikowych kuwet zakrytych folią, gdzie dojrzewają przez okres kolejnych 45 dni a następnie uzyskany kompost suszy w celu obniżenia jego wilgotności do 45% mas. zawartości wilgoci. Wysuszony kompost poddaje się granulacji metodą zgniatania pod ciśnieniem równym 80 bar, a otrzymany granulaty w kształcie walca o średnicy 2 mm i wysokości 2 mm suszy w temperaturze 90°C do uzyskania zawartości wilgoci w otrzymanym nawozie na poziomie 6% mas. Uzyskuje się 100 kg nawozu organiczno-mineralnego zawierającego 9,5 % mas.  $P_2O_5$  w tym 52% mas. rozpuszczalnego w 2 % mas. w kwasie cytrynowym.

#### Przykład 2

Sporządzono nawóz organiczno-mineralny w formie granul w kształcie walca o średnicy 2 mm i wysokości 2 mm i zawartości wilgoci 7% mas. stanowiący mieszaninę 30 kg fosforytu (24% mas. rozpuszczalnego w 2 %mas. kwasie cytrynowym), o zawartości 26,8 % mas.  $P_2O_5$ , o wielkości ziaren poniżej 0,125 mm ( 50 %) oraz komponentów organicznych w postaci wysłodków buraczanych, słomy jęczmiennej i trocin sosnowych gdzie stosunek surowca fosforowego do poszczególnych składników organicznych wynosi odpowiednio 1:0,7:1,7:1,7. Przed właściwym kompostowaniem, do układu wprowadza się

ponadto mocznik, tak by stosunek C:N wynosił 29,5 oraz dodatkowo 0,11 kg granulowanego obornika bydlęcego na 100 kg mieszaniny i całość kompostuje przez 28 dni w kontrolowanych warunkach termicznych, gdzie intensywność przepływu powietrza wynosi  $3,0 \text{ m}^3/\text{h}$ , a temperatura  $45^\circ\text{C}$ . Po upływie założonego czasu intensywnego kompostowania, zawartość bioreaktora przenosi się do plastikowych, okrągłych pojemników, gdzie mieszanka dojrzewa przez 60 dni przykrywa folią w celu zapobiegnięcia nadmiernym zmianom wilgotności. Następnie kompost suszy się w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  w celu obniżenia jego wilgotności poniżej 50% mas. i granuluje metodą zgniatania. Granule o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej otrzymano poprzez prasowanie mieszaniny przy ciśnieniu 75 bar, a uzyskany granulat suszono na taśmowej suszarko-chłodnicy poprzez przepuszczenie powietrza o temperaturze około  $100^\circ\text{C}$ . Uzyskuje się 100 kg nawozu organiczno-mineralnego zawierającego 8,0 % mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  w tym 57% mas. rozpuszczalnego w 2 % mas. kwasie cytrynowym.

### Przykład 3

Do mieszalnika o intensywnym mieszaniu wprowadza się 31 kg fosforytu (26% mas. rozpuszczalnego w 2 % mas. kwasie cytrynowym), zawierającego 18,9% mas.  $\text{P}_2\text{O}_5$  o rozmiarach cząstek mniejszych niż 0,125 mm (40% mas.) w ilości 20 kg oraz po 40 kg wysłodków buraczanych i trocin sosnowych. Następnie do mieszaniny dodaje się mocznik, tak by stosunek C:N wynosił 28,9 oraz dodatkowo granulowany obornik bydlęcy stanowiący 0,1% mas. całości. Do suchej masy wsadu kompostownika dodaje się ponadto wodę do uzyskania wilgotności na poziomie 55% mas. i całość poddaje intensywnemu kompostowaniu przez okres 21 dni w temperaturze  $45^\circ\text{C}$  i przy intensywności przepływu powietrza równego  $4 \text{ m}^3/\text{h}$ . Po 3 tygodniach mieszaninę przenosi się do plastikowych pojemników, gdzie dojrzewa kolejne 60 dni, a w celu zapewnienia właściwej aeracji ich zawartość miesza się raz na 30 dni. Uzyskany kompost suszy się następnie w temperaturze  $90^\circ\text{C}$ , a gdy mieszanina zawiera nie więcej niż 50% mas. wilgoci, kompost poddaje się granulacji metodą zgniatania przy użyciu prasy matrycowej przy ciśnieniu prasowania równym 60 bar. Uzyskane granule suszy się następnie poprzez przepuszczenie powietrza o temperaturze około

120°C przez pokład granulatu transportowanego na perforowanej taśmie stalowej do czasu uzyskania wilgotności produktu na poziomie 8% mas.. Uzyskuje się 100 kg nawozu organiczno-mineralnego zawierającego 7,5 % mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w tym 51% rozpuszczalnego w 2 % kwasie cytrynowym.