

Granulowany nawóz fosforowy oraz sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest granulowany metodą zgniatania nawóz fosforowy zawierający zmielony fosforyt i siarkę, który znajduje zastosowanie w szczególności dla upraw na glebach ubogich w fosfor oraz mikroelementy.

Znane są sposoby otrzymywania nawozów fosforowych charakteryzujące się niższymi w stosunku do metod konwencjonalnych kosztami wytwarzania, o mniejszym zużyciu reagentów chemicznych i oddziaływaniu na środowisko. Jedną z możliwości jest wykorzystanie naturalnych, mielonych fosforytów bez ich uprzedniej przeróbki chemicznej. Zmielony fosforyt, zawierający nierozpuszczalny w wodzie fosforan triwapnia, stanowi źródło fosforu o gorszej przyswajalności dla roślin niż klasyczne nawozy fosforowe wykorzystujące w procesie produkcji rozkład surowca fosforowego z użyciem kwasu mineralnego. Jednym ze sposobów zwiększenia zawartości rozpuszczalnych form zawartego w nim fosforu może być dodatek siarki i/lub mikroorganizmów. Nawóz fosforowy w obecności siarki ulega bowiem w glebie przemianom w następstwie aktywizacji procesów mikrobiologicznych. Występujące naturalnie w glebie bakterie w odpowiednich warunkach utleniają dodaną siarkę do kwasu siarkowego(VI), który może reagować następnie z surowcem fosforowym a w wyniku czego powstają rozpuszczalne wodorofosforany i diwodorofosforany – formy fosforu łatwo przyswajalnego przez rośliny.

W glebie za utlenianie siarki elementarnej do form siarczanowych odpowiedzialne są bakterie *Thiobacillus thiooxidans*. Oprócz wspomnianych mikroorganizmów wiele innych rozwija się w środowisku siarki elementarnej i utlenia ten pierwiastek lub jego związki w dużym zakresie pH, np. *T. Intermedius* (pH 1,9-7,0), *T. Ferroxidans* (pH 2,5-4,0), *T.thioparus* i *T.denitrificans* (pH 7,0-8,5). Brak obecności tych bakterii w glebie można natomiast rozwiązać poprzez szczepienie gleby lub stosowanie specjalnych preparatów mikrobiologicznych polepszających lub umożliwiających bioutlenianie siarki. Dodatek siarki do nawozów fosforowych może być ponadto istotny ze względu na jej znaczenie jako składnika odżywczego.

W ciągu ostatnich lat powstało wiele różnych koncepcji technologicznych wzbogacania nawozów fosforowych w siarkę elementarną. Znane sposoby wytwarzania tego rodzaju nawozów różnią się przede wszystkim składem, formą dodatku siarki i formulacją produktu końcowego.

Z opisu patentowego FR2734563 znany 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 wprost jako kwas siarkowy stanowiący produkt uboczny z produkcji bieli tytanowej.

Opis patentowy US 4547213 przedstawia prosty nawóz, który stanowi mieszaninę drobnomielonego fosforytu o wielkości ziaren od 1 do 100 μm i siarki elementarnej od 1 do 5 μm , gdzie stosunek wagowy $\text{P}_2\text{O}_5:\text{S}$ wynosi od 1:0,5 do 1:2,0. Nawóz może mieć postać proszku lub wodnej zawiesiny, a bardzo drobne uziarnienie surowców zgodnie z opisem patentowym umożliwia otrzymanie homogenicznej mieszaniny i przechowywanie roztworów które są stosunkowo stabilne. Wytwarzanie nawozów według wynalazku charakteryzuje się jednakże niekorzystnym zjawiskiem emisji do środowiska pyłów uwalnianych do atmosfery podczas przeładunku, mielenia i transportu drobnomielonych surowców. Stosowanie siarki o dużym udziale ziaren bardzo drobnych jest ponadto niebezpieczne ze względu na emisję łatwopalnych pyłów.

Z opisu patentowego PL 144628 znany jest 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 *Thiobacillusthiooxidans* oraz inne nawozy. Sposób według wynalazku zakłada, że po dokładnym wymieszaniu ziaren surowca fosforowego o wielkości poniżej 0,1 mm i siarki poniżej 0,06 mm w temperaturze niższej niż temperatura topnienia siarki, mieszaninę przy ciągłym mieszaniu ogrzewa się do temperatury wyższej od temperatury topnienia siarki, a następnie chłodzi się do temperatury poniżej 35°C i wówczas opcjonalnie dodaje się pożywkę w postaci stałej, pasty lub cieczy zawierającej bakterie

Thiobacillusthiooxidans. Po wymieszaniu otrzymuje się gotowy nawóz w postaci granul o wielkości ziaren 0,1-0,4 mm. Sposób według wynalazku jest procesem energochłonnym i kosztownym a zaszczerpienie nawozu fosforowego zestalonego z siarką bakteriami może prowadzić do przedwczesnego jej utlenienia i niekontrolowanego rozkładu surowca fosforowego.

Sposób według opisu patentowego US 5653783 zakłada natomiast, że elementarną siarkę wprowadza się do uprzednio ogrzanego powyżej temperatury topnienia siarki nawozu, co w takim przypadku zgodnie z wynalazkiem pozwala na uzyskanie jednorodnej jej powłoki na jego cząstkach.

Z opisu patentowego US 3333939 znany jest również sposób wytwarzania nawozu gdzie siarką elementarną już w postaci stopionej powlekane są granulki fosforanu amonu. Wadą nawozów według przytoczonych opisów jest jednakże to, że powstała powłoka zapobiega jednolitemu rozkładowi siarki i składników pokarmowych w glebie.

Również w opisie patentowym CA 2808200 siarka elementarna jest wprowadzana do układu w postaci stopionej. Przedmiotem wynalazku jest jednakże nawóz, którego głównym składnikiem jest właśnie siarka a niewielka ilość fosforytu zgodnie z ideą ma jedynie na celu stymulację aktywności mikroorganizmów do konwersji siarki do formy siarczanowej. W efekcie otrzymuje się nawóz siarkowy o kontrolowanym działaniu. Skład proponowanego nawozu nie pokrywa jednakże zapotrzebowania roślin na niezbędny składnik odżywczy, jakim jest fosfor. Ujemną stroną dodatku stopionej siarki elementarnej jest ponadto to, iż podczas transportu stopionej siarki w rurociągach ze stali powstaje warstwa siarczku żelaza, który podczas kontaktu z powietrzem wykazuje właściwości piroforyczne. Znane są sposoby wytwarzania nawozów siarkowych w postaci kulistych granul lub pastylek, zawierających środki pęczniące, które w kontakcie z wodą z gleby rozsadzają granule nawozu, co w konsekwencji ułatwia szybkie przyswajanie składników mineralnych przez rośliny. Jako substancje pęczniące stosuje się między innymi torf, glinę, bentonit, kaolin czy wapno hydratyzowane [Miastkowski K., Leszczuk T., Bakier S., 2013, Zastosowanie

zawiesin wodnych bentonitu i gliny do granulacji bezciśnieniowej nawozów rolniczych, Inż. Ap. Chem. 2013, 52, 1, 14-16].

Z amerykańskiego opisu patentowego US 4394150 znany jest granulowany nawóz siarkowo-bentonitowy zawierający 88-89% mas. siarki oraz 11-12% mas. bentonitu, którego granule formuje się poprzez przepuszczanie przez otwory wykonane w dnie zbiornika mieszaniny rozdrobnionego bentonitu ze stopioną siarką do wodnego roztworu soli nawozowej o temperaturze niższej niż temperatura topnienia siarki, co pozwala na zestalenie tworzących się kropel mieszaniny w granule.

Z brytyjskiego opisu patentowego GB 2292140 znany jest sposób wytwarzania granulowanego nawozu siarkowo-bentonitowego polegającego na tym, że sproszkowaną siarkę w ilości 10 do 95% mas. miesza się z obojętnym materiałem wypełniającym, korzystnie bentonitem, stanowiącym od 5 do 90% mas. nawozu oraz dodaje się, korzystnie od 12 do 30% mas., środka wiążącego stanowiącego wodny roztwór skrobi lub lignosulfonianu, po czym mieszaninę granuluje się w granulatorze talerzowym lub kompaktuje, a otrzymane granule suszy.

Znane są również sposoby wytwarzania nawozów zawierających oprócz siarki, bentonitu oraz korzystnie substancji wiążących inne składniki nawozowe – zarówno makro- jak i mikroelementy. Sposób taki znany jest z polskiego opisu patentowego o numerze PL 206943 czy międzynarodowego odpowiednika opisu o numerze prawa wyłącznego WO 2008/024007. Zgodnie z ideą wynalazku nawóz ten w formie kulistych granul lub pastylek, stanowiących zestaloną mieszaninę ciekłej siarki i bentonitu oraz korzystnie dodatkowych składników oraz mikroelementów nawozowych w mieszaninie, charakteryzuje się tym, że zawiera 60-95% siarki, 4-20% bentonitu oraz 1-8% lignosulfonianu. Nawóz według opisu to tak naprawdę nawóz siarkowy a pozostałe składniki pokarmowe, jeśli są uwzględnione to stanowią dodatek do nawozu.

Istotą wynalazku jest granulowany nawóz fosforowy zawierający zmielony fosforyt oraz sproszkowaną siarkę elementarną, jako czynnik zwiększający zawartość rozpuszczalnych form zawartego w nim fosforu

w stosunku P:S od 1:1 do 3:1 oraz dodatkowo od 1 do 10% mas. bentonit zawierający glinokrzemiany o strukturze warstwowej lub warstwowo-wstęgowej.

Korzystnie fosforyt jest o uziarnieniu 0,125 mm w 80% oraz 0,063 mm w co najmniej 20% mas.

Korzystnie siarka elementarna jest w postaci pierwiastkowej o czystości powyżej 95% mas. S i o przesiewie na sicie frakcji 0,043 mm co najmniej 97% mas., korzystnie 98,35% mas.

Sposób wytwarzania granulowanego nawozu fosforowego według wynalazku polega na tym, że zmielony fosforyt miesza się ze sproszkowaną siarką elementarną w stosunku wagowym P:S od 1:1 do 3:1, następnie dodaje się od 1 do 10% mas. bentonitu zawierającego glinokrzemiany o strukturze warstwowej lub warstwowo-wstęgowej, po czym mieszaninę poddaje się procesowi granulacji metodą zgniatania i uzyskany granulát suszy się.

Korzystnie stosuje się fosforyt o uziarnieniu 0,125 mm w 80% mas. oraz 0,063 mm w co najmniej 20% mas.

Korzystnie stosuje się siarkę elementarną w postaci pierwiastkowej o czystości powyżej 95% mas. S i o przesiewie na sicie frakcji 0,043 mm co najmniej 97% mas., korzystnie 98,35% mas.

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

Korzystnie uzyskany granulát suszy się w temperaturze co najmniej 90°C do uzyskania zawartości wilgoci w otrzymanym granulacie nie przekraczającej 3% mas.

Wskazany skład ziarnowy charakteryzuje się znacząco mniej restrykcyjnymi granicami udziałów poszczególnych frakcji niż w przypadku fosforytów miękkich, a proponowany surowiec fosforowy cechuje się w szczególności mniejszą niż wymagana zawartością frakcji o mniejszym rozdrobnieniu.

Dodatek bentonitu umożliwia granulację nawozu na drodze zgniatania i tworzenie granul, które następnie dzięki jego właściwościom pęczniącym dyspergują w wilgotnej glebie w znacznie mniejsze drobiny, co ułatwia kontakt

rozdrobionej siarki ze środowiskiem glebowym, w którym rodzime lub zaszczerpione bakterie utleniają siarkę do formy siarczanowej przyswajalnej dla roślin. Kwas siarkowy powstały w efekcie bioutlenienia siarki elementarnej reaguje z kolei z cząsteczkami surowca fosforowego, co prowadzi do pożądanego przekształcenia zawartych w nim nierozpuszczalnych form fosforu w związki dostępne dla roślin.

Nawóz według wynalazku, jako produkt wytworzony z naturalnych kopalin, bez ich uprzedniej przeróbki chemicznej można stosować nie tylko w rolnictwie konwencjonalnym, ale i ekologicznym.

Metoda zgniatania stosowana jest do granulacji proszków, a produkt może mieć postać brykietów, wyłoczek, pastylek czy tabletek. Dobór techniki granulacji uzależniony jest od stanu skupienia materiału wyjściowego, jego właściwości fizykochemicznych i reologicznych. Wyjściowa mieszanka fosforytowo-siarkowa z dodatkiem bentonitu jako lepiszcza zwiększającego siłę kohezji materiału zawiera nie więcej niż 13% mas. wilgoci i w takiej postaci zostaje poddana granulacji, co pozwala na uzyskanie zadawalającego stopnia zagęszczenia materiału, a w efekcie granule o bardzo dobrej wytrzymałości mechanicznej.

Mniejsze rozdrobnienie surowców daje możliwość wzrostu ich powierzchni aktywnej, co w konsekwencji umożliwia wzrost obszaru kontaktu poszczególnych składników i decyduje o efektywności agronomicznej nawozu jak i możliwości sprawnego przeprowadzenia procesu pod względem technologicznym. Stosowanie surowców o wskazanym uziarnieniu według wynalazku charakteryzuje się stosunkowo umiarkowanym zjawiskiem emisji do środowiska pyłów uwalnianych do atmosfery podczas przeładunku, mielenia i transportu drobno zmielonych surowców. Stosowanie siarki o wskazanej wielkości ziaren nie powinno ponadto stanowić bezpośredniego zagrożenia ze względu na emisję łatwopalnych pyłów, a mielenie siarki jednocześnie z fosforytem minimalizuje ryzyko wybuchu w przypadku jej kontaktu z powietrzem.

Drobne uziarnienie surowców zgodnie z wynalazkiem umożliwia otrzymanie homogenicznej mieszaniny a dodatek bentonitu dzięki swoim

właściwościom pęczniącym sprawdza się jako materiał ułatwiający kompaktowanie nawozu jak i odpowiada pośrednio za stopniowe uwalnianie przyswajalnych związków fosforu w czasie. Uzyskany w ten sposób kontrolowany i wydłużony profil jego działania stanowi niewątpliwie jedną z głównych potencjalnych zalet stosowania nawozów fosforowych zawierających fosforyt, siarkę i dodatkowo bentonit. Granule wytworzone ze sproszkowanej siarki i bentonitu dyspergują ponadto w wilgotnej glebie w znacznie mniejsze drobiny siarki niż w przypadku, gdy do układu wprowadza się siarkę w postaci płynnej.

Granulowany nawóz fosforowy według wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach jego realizacji.

Przykład 1

Fosforyt zawierający 24,9% mas. P_2O_5 ogólnego (54% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% mas. kwasie mrówkowym), rozdrobniony do uziarnienia poniżej 0,1 mm miesza się z siarką elementarną o uziarnieniu poniżej 0,043 mm tak by stosunek P:S wynosił 3:1, a następnie do układu wprowadza się bentonit w postaci proszku, który stanowi 9,1% mas. mieszaniny. Mieszaninę o podanym składzie i zawartości wilgoci nie wyższej niż 10% mas. granuluje się metodą zgniatania przy użyciu prasy matrycowej przy ciśnieniu prasowania równym 60 bar, a uzyskane granule suszy się w temperaturze 100°C do uzyskania zawartości wilgoci w otrzymanym granulacie na poziomie 2% mas.

Przykład 2

Fosforyt rozdrobniony do uziarnienia poniżej 0,125 mm w ilości 88,5% mas. miesza się w mieszalniku o intensywnym mieszaniu z siarką elementarną o uziarnieniu poniżej 0,043 mm w ilości 3,2% mas., a stosunek P:S w mieszance o takim składzie wynosi 3:1. Na koniec wprowadza się 8,3% mas. substancji pęczniającej w postaci montmorillonitu sodowego i całość miesza do momentu uzyskania zhomogenizowanej mieszaniny, którą następnie poddaje się prasowaniu pod ciśnieniem 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 nie przekraczającej 3% mas.

Przykład 3

Sporządzono nawóz fosforowy w formie kulistych granul o średnicy 1-2 mm i zawartości wilgoci 2% mas., stanowiący mieszaninę fosforytu o wielkości ziaren poniżej 0,125 mm, siarki elementarnej rozdrobnionej do uziarnienia 0,043 mm i drobnozmielonego bentonitu, w którym to stosunek wagowy P:S wynosił 1,35:1. 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°C.

Przykład 4

Do mieszalnika o intensywnym mieszaniu wprowadza się jako źródło fosforu fosforyt o rozmiarach cząstek mniejszych niż 0,125 mm w ilości 87,4% mas., siarkę elementarną o uziarnieniu poniżej 0,043 mm w ilości 6,8% mas. i jako substancję zestalającą sproszkowany bentonit wapniowy w ilości 5,8% mas. Całość miesza się do uzyskania homogenicznej mieszaniny zawierającej 5% mas. H₂O, w której stosunek P:S wynosi 1,35:1 i poddaje procesowi granulacji metodą zgniatania przy użyciu ciśnienia równego 65 bar. Uzyskany nawóz w postaci pastylek 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 3% mas.