

KOMPOZYCJA GRANULOWANEGO NAWOZU WIELOSKŁADNIKOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja granulowanego nawozu wieloskładnikowego zawierająca polihalit jako źródło potasu, magnezu, wapnia i siarki oraz azot w postaci azotu amonowego lub saletrzanego i amidowego. Wynalazek dostarcza również sposobu wytwarzania granulowanej kompozycji według wynalazku.

Ze zgłoszenia patentowego nr P-433510 znana jest kompozycja nawozu wieloskładnikowego, zawierająca jako główny składnik polihalit. Innym, dodatkowym, składnikiem tego nawozu jest również sól potasowa, a wypełniaczem są produkty węglanowe w postaci mączek, które powodują szybszy rozpad granul nawozowych. Mieszanina ta zawiera w swoim składzie podstawowe składniki pokarmowe dla roślin, takie jak wapń, magnez, potas, siarka i sód. Kompozycja nawozowa ma również postać granulek o kulistym kształcie, mających identyczny skład chemiczny.

Z patentu nr PL/EP2578557 znana jest kompozycja rozpuszczalnego w wodzie nawozu wieloskładnikowego NPK, zawierająca mieszaną sól azotanu amonowo-potasowego o wzorze $(\text{NH}_4)_x\text{K}_y(\text{NO}_3)_z$, w którym $x = 0,75$, $y = 0,25$, a $z = 1,00$. Mieszanina ta zawiera w swoim składzie trzy podstawowe pierwiastki – azot fosfor i potas, niezbędne dla wzrostu roślin. Kompozycja nawozowa ujawniona w tej publikacji, charakteryzuje się tym, że jest uzyskana w wyniku reakcji kwasu fosforowego, azotowego z wodorotlenkiem potasu i amoniakiem i ma postać granulek krystalicznych o kulistym kształcie, przy czym każda z granulek ma identyczny skład chemiczny.

Znane są również inne sposoby wytwarzania nawozów wieloskładnikowych, w których źródłem potasu jest chlorek potasu. W publikacjach GB876565 i GB300919 zostały opisane sposoby usuwania z nawozu chloru i chlorku nitrozyłu, ponieważ, zgodnie z normami światowymi, ich obecność w nawozie nawet w niewielkich ilościach uniemożliwia jego zastosowanie. W Polsce i Unii Europejskiej odpowiednie stężenia chloru są dopuszczone do rolnictwa dla poszczególnych typów nawozów, a ich ilość reguluje Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.

Korzystnym źródłem składników wykorzystywanych w nawozach są naturalnie występujące minerały. Dotychczas wytwarzano nawozy o różnym stopniu rozdrobnienia czystego surowca. Najczęściej minerały były mielone na frakcje 100 – 6000 μm , granulowane, a większe frakcje poddawane procesowi otoczkowania mniejszymi frakcjami z użyciem wody

lub naturalnych żywic klejących oraz innych środków wiążących. Nawozy nierozpuszczalne o frakcjach powyżej 200 μm , dużo trudniej wchodzi w reakcje z kwasami glebowymi w glebie. Frakcje minerałów powyżej 500 μm nie reagują z kwasami glebowymi, przez co nawożenie nie daje żadnych efektów (dotyczy to wyłącznie węglanów i innych minerałów nierozpuszczalnych w wodzie). Jest to szczególnie problematyczne na obszarach dotkniętych suszą, gdzie rozpuszczalność stosowanych nawozów jest znikoma.

Istotnym problemem jest również stosowanie w nawozach granulowanych środków wiążących, takich jak skrobia, bentonit, lignosulfoniany, melasa, wodorotlenek wapnia, bitum, glina, kwasy (azotowy, chlorowodorowy, fosforowy, siarkowy), guma celulozowa, sacharoza, szkło wodne, cementy, popioły lotne, wulkaniczne i drzewne, krzemian potasu i sodu, MgO , CaO , alganit, PEG, geopolimery kaolinitowe, oleje, woski i tym podobne, lub ich kombinacji, które ułatwiają z jednej strony proces granulacji, ale z drugiej utrudniają proces dezintegracji granulatu nawozowego podczas jego stosowania, tym samym ograniczając dostępność substancji odżywczych znajdujących się w nawozach. Ma to szczególne znaczenie w przypadku, gdy nawozy stosowane są w warunkach niskich opadów.

Celem niniejszego wynalazku jest dostarczenie kompozycji nawozowej bez dodatku środków wiążących, dzięki czemu granulki kompozycji łatwiej ulegają rozpuszczeniu, a w konsekwencji szybciej wsiąkają do gleby.

Kolejnym celem wynalazku jest dostarczenie sposobu wytwarzania kompozycji nawozowej ze zmikronizowanego materiału mineralnego lub mineralnego i organicznego.

Kompozycja nawozu wieloskładnikowego w postaci granulek według wynalazku zawiera polihalit oraz środek ułatwiający rozpuszczalność granulek nawozu, przy czym środkiem ułatwiającym rozpuszczalność jest nawóz azotowy, korzystnie azot amonowy lub saletrzany (azotanowy), korzystnie azot amidowy (mocznikowy). Również korzystnie źródło azotu stosowanego w kompozycji według wynalazku jest wybrane spośród mocznika, azotanów i saletry.

Ponadto korzystnie, w kompozycji według wynalazku źródło azotu (nawóz azotowy) jest obecne w ilości od 17,5 do 50% wag., a polihalit w ilości od 50 do 82,5% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji.

Kompozycja według wynalazku korzystnie zawiera nawóz azotowy w postaci zmikronizowanej o wielkości cząstek $<200\mu\text{m}$, korzystnie $<100\mu\text{m}$.

Przedmiotem wynalazku jest więc kompozycja nawozu wieloskładnikowego w postaci granulek, zawierająca polihalit, przy czym kompozycja zawiera środek ułatwiający rozpuszczanie granulek nawozu, przy czym środkiem ułatwiającym rozpuszczalność jest nawóz azotowy, i przy czym kompozycja nie zawiera żadnych składników wiążących.

5 Składnikiem wiążącym w rozumieniu niniejszego wynalazku jest dowolny znany w dziedzinie składnik stosowany do ułatwiania procesu granulacji, taki jak skrobia, bentonit, lignosulfoniany, melasa, wodorotlenek wapnia, bitum, glina, kwasy (azotowy, chlorowodorowy, fosforowy, siarkowy), guma celulozowa, sacharoza, szkło wodne, cementy, popioły lotne, wulkaniczne i drzewne, krzemian potasu i sodu, MgO, CaO, alganit, PEG,
10 geopolimery kaolinitowe, oleje, woski i tym podobne, lub ich kombinacje.

Korzystnie, środkiem ułatwiającym rozpuszczanie granulek nawozu jest nawóz azotowy, zawierający azot w postaci azotu amonowego lub saletrzanego i amidowego.

Korzystnie, nawóz azotowy jest wybrany spośród mocznika, saletry lub azotanów.

Korzystnie, nawóz azotowy jest obecny w kompozycji w ilości od 17,5 do 50% wag. w
15 odniesieniu do całkowitej masy kompozycji.

Korzystnie, azot całkowity jest obecny w kompozycji w ilości od 8 do 23% w odniesieniu do zawartości innych pierwiastków w niniejszej kompozycji.

Korzystnie, polihalit jest obecny w kompozycji w ilości od 50 do 82,5% wag. w odniesieniu do całkowitej masy kompozycji.

20 Korzystnie, nawóz azotowy jest obecny w kompozycji w postaci zmikronizowanej o wielkości cząstek <200µm, korzystniej <100µm, lub w postaci płynnej.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania kompozycji nawozowej według wynalazku, który obejmuje etap granulowania polihalitu z nawozami azotowymi w postaci mączki zmikronizowanej o wielkości cząstek <200µm, korzystniej <100µm, przy czym sposób
25 nie obejmuje etapu dodawania składników wiążących.

W przykładzie wykonania kompozycja nawozu wieloskładnikowego w postaci granulek składa się wyłącznie z polihalitu i środka ułatwiającego rozpuszczanie granulek nawozu, przy czym środkiem ułatwiającym rozpuszczanie jest nawóz azotowy, taki jak mocznik, saletra lub azotany.

30 Źródło azotu w postaci nawozów azotowych (np. mocznik, saletra, azotany) jest stosowane wyłącznie jako środek, który pozytywnie wpływa na szybką rozpuszczalność granulowanego nawozu pod wpływem nawet niewielkiej wilgotności (rosy). Umożliwia to

działanie nawozu nawet w warunkach czasowej suszy lub zmniejszonych opadów deszczu oraz w miejscach gdzie opady występują stosunkowo rzadko.

Powyższa mieszanka nawozowa zaopatruje rośliny w cenne składniki pokarmowe, niezbędne do prawidłowego rozwoju i wzrostu, takie jak azot, siarka, potas, wapń i magnez oraz sód. Nawóz ten cechuje się zróżnicowaną zawartością głównych pierwiastków odżywczych, w zależności od ilości zastosowanego składnika zawierającego azot w całej mieszaninie. Wpływa to pozytywnie na możliwość wytworzenia różnych kompozycji nawozu, złożonego z tych samych substratów, ale w różnych stosunkach wagowych, co daje możliwość wytwarzania mieszanek nawozów dostosowanych do potrzeb różnych gatunków roślin uprawnych, poprzez optymalizowanie (zmienianie) składu chemicznego.

W przypadku nawozów azotowych istnieje wiele ich odmian i rodzajów, w zależności od sposobu uzyskiwania produktów w wieloetapowych i skomplikowanych procesach chemicznych. Wszystkie grupy nawozów azotowych stanowią bardzo popularne środki nawozowe. Istotne są jednak parametry dotyczące rozpuszczalności otrzymanego nawozu oraz rodzaj nawozu azotowego; mineralny lub organiczny.

SZCZEGÓŁOWY OPIS WYNAŁAZKU

Polihalit jest występującym naturalnie minerałem zawierającym uwodniony siarczan potasu, magnezu i wapnia przedstawiony wzorem $K_2MgCa_2[SO_4]_4 \cdot 2H_2O$, wydobywanym ponad 1000 metrów poniżej poziomu Morza Północnego. Największe złoża tego surowca znajdują się w Wielkiej Brytanii i tylko w tym miejscu na świecie odbywa się proces wydobycia tego minerału. Wydobyty surowiec jest kruszony na frakcję 100 - 10 000 μm .

Azot jest podstawowym składnikiem powietrza, stanowiącym prawie 80% jego objętości. Odgrywa bardzo ważne znaczenie w biologii, ponieważ wchodzi w skład bardzo wielu biocząsteczek, takich jak aminokwasy i białka. Rośliny są zdolne do przyswajania tego pierwiastka w postaci związków, takich jak azotany, azotyny i sole amonowe. Rośliny pobierają azot bezpośrednio z gleby w formie mineralnej: amonowej (NH_4^+) oraz azotanowej (NO_3^-). Aby forma organiczna, tj. amidowa (NH_2) mogła być sorbowana przez korzenie, musi wcześniej ulec w podłożu hydrolizie. Proces ten w zależności od temperatury i wilgotności trwa zwykle kilka lub kilkanaście dni. Azot jest bardzo potrzebny roślinom w fazie wzrostu, ponieważ jest on szybko absorbowany. Przy niedoborze azotu rośliny rosną wolniej, a ich wybarwienie jest mniej intensywne. Nadmiar azotu jest groźny dla roślin, gdy pojawia się niedobór wody lub potasu i fosforu. Przejawia się on, między innymi, zmniejszeniem grubości

blaszki liściowej przez co jest ona mniej odporna na patogeny i czynniki środowiskowe, a także obniżeniem jakości plonów. Dlatego powyższa mieszanka opisana w niniejszym zgłoszeniu zawiera potas i śladowe ilości fosforu, aby zmniejszyć ewentualne zagrożenia dla roślin.

Najistotniejszym parametrem wszystkich nawozów decydującym o ich szybkości działania i aktywności chemicznej, jest reaktywność. Innymi słowy jest to szybkość zachodzenia reakcji nawozu z kwasami glebowymi. Od tego parametru zależy, między innymi, czas rozpuszczania granul oraz szybkość przyswajania składników pokarmowych przez rośliny. Ważnym parametrem jest również rozdrobnienie surowca, który nie rozpuszcza się w wodzie lub rozpuszcza się w niej powoli. Taki surowiec powinien być rozdrobiony korzystnie poniżej 200 μm , a korzystniej poniżej 100 μm . Im bardziej rozdrobiony jest surowiec, tym lepsze efekty można uzyskać stosując mniejszą dawkę nawozu. Ta zależność powoduje, że nawozy o ekstremalnie rozdrobnionym surowcu są efektywniejsze i można ich użyć mniej, uzyskując podobny efekt, co przy większych ilościach nawozów słabo rozdrobnionych. Parametr przesiewowy substancji nawozowej to kluczowe narzędzie do porównywania jakości nawozu o podobnych właściwościach chemicznych.

Zastosowanie polihalitu, jako głównego składnika nawozu granulowanego, wzbogaca glebę w cenne składniki pokarmowe dla roślin, takie jak siarka, potas, wapń, magnez i sód. Mieszanki rozdrobionego źródła azotu, dostępnego w formie granulowanej w nawozach azotowych, który może funkcjonować jako katalizator rozpuszczalności granulek nawozu z polihalitem, zmieniają zawartość makroelementów w nawozie, przez co można go dopasować do potrzeb poszczególnych grup roślin, szczególnie tych zubożonych w azot i inne makroelementy, które składają się na polihalit.

Mieszanka zmielonego polihalitu wraz ze zmielonymi nawozami zawierającymi azot (nawozy azotowe szybko rozpuszczają się w wodzie), nadaje się do stosowania na wszystkich rodzajach gleb (oprócz tych o odczynie pH gleby ekstremalnie kwaśnym i zasadowym) i pod wszystkie rośliny uprawne, z wyjątkiem szczególnie wrażliwych na dużą zawartość azotu. Stężenie azotu będzie zależało od ilości dodanego nawozu azotowego np. mocznika do mieszaniny nawozowej.

Proces tworzenia granulatu polega na aglomeracji cząstek w granulat nawozowy o ostatecznej wielkości granul od 2 mm do 10 mm. Granulacja najczęściej odbywa się za pomocą granulatorów talerzowych w procesie granulacji na mokro, przy wykorzystaniu jedynie wody,

bez żadnych innych środków wiążących. Istotą takiej granulacji jest wydajne otrzymanie granulatu o pożądanej frakcji, bez udziału frakcji pylistej.

Im większe będą rozmiary cząstek surowca (w tym przypadku polihalitu) tym proces granulacji będzie zachodził wolniej, trudniej lub nie zajdzie w ogóle. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że nawóz azotowy można rozdrobnić i wymieszać z mączką polihalitu lub rozpuścić go w wodzie służącej do granulacji polihalitu. Działanie polihalitu jako nawozu jest wzmacniane przez dodatek środka ułatwiającego doskonałą rozpuszczalność granulek, a więc nawozu azotowego, gdy zależy na szybkim uwolnieniu substancji odżywczych do gleby, szczególnie w czasie okresowej suszy. Rozpuszczalność kompozycji nawozowej jest widoczna również przy procesie gutacji lub rosznienia.

Według niniejszego wynalazku, nawozy azotowe dodawane do nawozu powodują szybsze rozpuszczanie granulek kompozycji nawozowej w trakcie stosowania nawozu, a jednocześnie działają częściowo jako spoiwo, dla granulek, gdy w sposobie granulacji stosowany jest polihalit.

15 PRZYKŁADY

PRZYKŁAD 1 – Kompozycja nawozowa

Wytworzono kompozycje nawozowe z polihalitu z mocznikiem o różnych zawartościach składników wyjściowych. Konkretnie składy przygotowanych nawozów wskazano w Tabeli 1, poniżej.

20 *Tabela 1 Przykładowe proporcje wagowe kompozycji nawozowej według wynalazku z mocznikiem*

Proporcje wagowe składników nawozu		Składniki nawozu [%]						
Polihalit	Mocznik	N całkowity	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Cl
50	50	23	7	8,5	3	24	2	2
67	33	15	9	11	3,5	32	2,5	2,5
74	26	12	10	12,5	4	35,5	3	3
78	22	10	11	13	4,5	37	3	3
82,5	17,5	8	11,5	14	5	39,5	3,5	3,5

Nawóz granulowany według wynalazku ma parametr wilgotności wynoszący poniżej 3-4% wagowych masy, a wytworzony granulatu o frakcji w przedziale 2 – 6 mm, może być

rozsiwiany standardowymi rozsiwaczami rolniczymi. Proces granulacji eliminuje problem pylenia, a granulacja nawozu wpływa na równomierność wysiewu.

5 Zaletą kompozycji nawozowej według wynalazku jest wytwarzanie granulatu nawozu wieloskładnikowego z soli – polihalitu, w obecności nawozów azotowych, które podczas granulowania działają częściowo jako spoiwo, a podczas wysiewania nawozu ułatwiają rozpuszczalność granulek. W trakcie procesu produkcji nawozu według wynalazku nie są dodawane żadne środki wiążące cząstki składników wyjściowych.

10 Nawóz azotowy, zawarty w nawozie z polihalitem jest katalizatorem szybszego rozpuszczania granulki pod wpływem wody. Azot w postaci związków, zawartych w niniejszym wynalazku zwiększa szybkość działania nawozu.

Pierwszą fazą jest rozpuszczenie granulki, pod wpływem działania wody. Druga faza polega na uwalnianiu głównych składników odżywczych do gleby, które pod wpływem wilgotnego środowiska gruntu łatwo się do niej wchłaniają i są bardzo dobrze i bez problemów przyswajane przez rośliny.

15 **PRZYKŁAD 2 - Sposób wytwarzania kompozycji nawozowej**

Z bufora, granulowane nawozy azotowe (katalizatory rozpuszczalności granul nawozu) o wielkości granul 1-3 mm dostają się grawitacyjnie przez śluzy celkowe do młynów bijakowych lub kulowych w celu przemielenia na drobniejsze frakcje. Przemielone substancje azotowe transportowane są pasem transmisyjnym na granulator talerzowy, gdzie zostają 20 zmieszane z polihalitem.

Zmikronizowany polihalit, z silosu dostaje się grawitacyjnie przez śluzy celkowe do podajnika ślimakowego, skąd dalej jest nim transportowany do buforów. Następnie z buforów minerał ten, dostaje się grawitacyjnie przez śluzy celkowe do podajnika ślimakowego i trafia do kondycjonera, gdzie mieszany jest z wodą pod ciśnieniem 8 barów, przez trzy dysze 25 kropelkowe. Po opuszczeniu kondycjonera materiał jest częściowo zgranulowany i trafia do kołowego granulatora talerzowego. Na obrotowym granulatorze talerzowym surowiec nadal jest mieszany z wodą i następuje proces aglomeracji mniejszych cząstek w granulki. Granulki o wielkości 1 – 10 mm opuszczają granulator i mokre (zawartość wody wynosi około 8% wagowych) trafiają do suszarni obrotowej, w której następuje suszenie produktu. Następnie 30 granulak zostaje schłodzony w chłodni, tak aby uzyskał stopień wilgotności, <4%, lub <3%. Suchy granulak trafia na separator, gdzie dzieli się na frakcje: podziarno <2 mm, właściwą 2 – 6 mm i nadziarno >6 mm. Frakcja nadziarna i podziarna granulatu zostaje zawrócona do

procesu. Suchy produkt o niewłaściwych frakcjach zostaje zmielony w młynku recyklingowym i poprzez przenośnik taśmowy trafia do granulatora talerzowego. Granulat o właściwej frakcji zostaje oddzielony od innych frakcji. W dalszym przebiegu procesu produkcyjnego produkt zostaje umieszczony w workach poliuretanowych typu big-bag (500 kg) z wkładką foliową.

5 PRZYKŁAD 3 – Wpływ nawozów azotowych na rozpuszczalność granulek kompozycji nawozowej (według niniejszego wynalazku)

W tym przykładzie zbadano wpływ dodawania do nawozu wieloskładnikowego nawozów azotowych na rozpuszczalność granulek kompozycji nawozowej.

10 W tym celu nawozy opisane w Przykładzie 1 przetrzymywano w różnych warunkach wilgotności i określano po jakim czasie następowało rozpuszczenie granulek. Wyniki eksperymentu dla granulek o odpowiedniej zawartości składników wyjściowych przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2 – Czas rozpadu granulek nawozu o przykładowych proporcjach jego składników

Proporcje wagowe składników nawozu		Środowisko			
		Ekstremalnie wilgotne [10%]	Wilgotne [7-8%]	Suche [4-5%]	Ekstremalnie suche [2-3%]
Polihalit	Mocznik	Czas rozpadu granulek nawozu [dni]			
50	50	4	10	16	23
67	33	6	13	18	25
74	26	15	19	23	27
78	22	16	22	28	30
82,5	17,5	19	24	30	33

15 Z powyższej tabeli wynika, iż dodatek nawozów azotowych zwiększa podatność granulki na rozpuszczanie i następuje ono nawet przy stosunkowo niskiej wilgotności, ale proces wtedy staje się dłuższy. Na proces szybszego rozpuszczania granulek nawozowych szczególnie wpływ ma zawartość wody w glebie (wilgotność). Im wyższa wilgotność gruntu, tym szybciej rozpuszcza się granulka.