

Production technology of controlled-release mineral fertilizers (CRF) using biodegradable materials in the coating process

Technologia produkcji mineralnych nawozów o kontrolowanym uwalnianiu (CRF) z wykorzystaniem materiałów biodegradowalnych w procesie powlekania

DOI: 10.15199/62.2024.2.10

Two types of com. available multi-component NPK fertilizers (Polifoska Start and Polifoska 6) were coated by spraying in a granulation drum, using unrefined linseed oil contg. brown coal with a grain size of 500 μm and a catalyst. After the mixing, the fertilizers were dried at 80°C for 45–60 min. Each sample was covered with 7 layers of coatings. The obtained coated fertilizers were analyzed for the degree of release of macronutrients (N, P and K) after 24 h and 28 days from the beginning of the study. Differences in nutrient release depended on the type of fertilizer and coating.

Keywords: coated fertilizers, slow-release fertilizers, controlled release fertilizers, biodegradable polymers

Opracowanie dotyczy innowacyjnego podejścia do nawożenia roślin w kontekście ochrony środowiska i rosnących potrzeb żywnościowych na świecie. W związku z prognozami wzrostu populacji autorzy sugerują zastosowanie „inteligentnych nawozów” z opóźnionym lub kontrolowanym uwalnianiem składników, opartym na biodegradowalnych powłokach. Badania eksperymentalne przeprowadzone metodą natrysku w bębnie granulacyjnym wykazały różnice w uwalnianiu składników odżywczych w zależności od rodzaju nawozu i powłoki. Nawozy z kontrolowanym uwalnianiem na bazie oleju roślinnego wydają się obiecujące, jednak potrzebne są dalsze badania, zwłaszcza w kontekście optymalizacji warstw powłoki i stosunku masy powłoki do masy nawozu.

Słowa kluczowe: nawozy powlekane, nawozy o spowolnionym uwalnianiu, polimery biodegradowalne

W 2022 r. odnotowano największy spadek zużycia nawozów, co można przypisać wyjątkowo wysokim cenom surowców niezbędnych do ich produkcji. Szczególnie istotną rolę odegrały ceny gazu ziemnego, stanowiące nawet 90% kosztów zmiennych w procesie produkcji nawozów¹. Przewiduje się, że w ciągu najbliższych 10 lat roczne zużycie nawozów mineralnych spadnie o 4,6%². Prognozowany spadek zużycia nawozów w Unii Europejskiej wynika głównie z ograniczeń nałożonych na stosowanie nawozów w zachodnich krajach członkowskich UE. Warto zauważyć, że większość krajów Europy Środkowo-Wschodniej nadal wykazuje tendencję wzrostową w konsumpcji minerałów. Prognozy pokazują,

że cele i priorytetowe inicjatywy Unii Europejskiej, takie jak Europejski Zielony Ład, stanowią poważne wyzwanie dla sektora nawozów. Zgodnie z ambitnymi zielonymi celami UE kluczowe wysiłki będą koncentrować się na zapewnieniu stabilności dostaw żywności w Europie i na zrównoważonym rozwoju. Jednym z kluczowych aspektów będzie zachęcanie producentów i rolników do efektywnego wykorzystania składników mineralnych zawartych w nawozach³. Nawozy mineralne tradycyjnie zawierają co najmniej jeden z trzech kluczowych składników odżywczych, azot, fosfor i potas, w formach łatwo przyswajalnych przez rośliny. Prawidłowe stosowanie tych nawozów ma



Mgr inż. Łukasz RUSEK (ORCID: 0000-0003-4568-4605) w roku 2020 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie pracuje w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – technologia nieorganiczna, granulacja nawozów.



Dr hab. Marzena BRODOWSKA, prof. UP (ORCID: 0000-0002-3049-4975), w roku 1997 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Marii-Curie Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie jest profesorem w Katedrze Chemii Rolnej i Środowiskowej Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Specjalność – chemia środowiskowa, ochrona środowiska.

* Adres do korespondencji:

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, tel.: +48 516-434-112, e-mail: lukasz.rusek@up.lublin.pl

znaczący wpływ na optymalne wykorzystanie składników odżywczych przez rośliny, co wpływa na ich prawidłowy wzrost i rozwój^{3,4}). Niestety, po zastosowaniu standardowych nawozów mineralnych obserwuje się znaczne straty składników odżywczych w wyniku różnych procesów fizycznych i chemicznych. Stosowanie takich nawozów ma również negatywny wpływ na środowisko, powodując zwiększoną emisję zanieczyszczeń do atmosfery, zakwaszenie gleby, nadmiar składników odżywczych w wodzie (eutrofizacja) i erozję gleby. W efekcie mała efektywność przyswajania składników mineralnych stanowi poważny problem z punktu widzenia opłacalności produkcji roślinnej, ochrony środowiska, zdrowia ludzi i zwierząt oraz wyników ekonomicznych produkcji^{5,6}). Dlatego przeciwdziałanie tym zjawiskom stało się obecnie priorytetem i celem stopniowo wprowadzanej polityki Unii Europejskiej.

Aby zoptymalizować wykorzystanie składników pokarmowych przez rośliny i jednocześnie ograniczyć negatywny wpływ nawożenia na środowisko, można skorzystać z innowacyjnych rozwiązań, takich jak tzw. nawozy inteligentne. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują nawozy o spowolnionym lub kontrolowanym uwalnianiu składników pokarmowych (SRF/CRF, *slow/controlled release fertilizers*). Choć nawozy tego typu są obecnie dostępne na rynku, ich główną wadą jest to, że mają nieulegające biodegradacji powłoki, które gromadzą się w glebie i powodują jej trwałe zanieczyszczenie.

Celem badań było opracowanie biodegradowalnej otoczki polimerowej dla nawozów wieloskładnikowych (NPK) w celu zapewnienia wolniejszego uwalniania składników pokarmowych do gleby, a tym samym zwiększenia wykorzystania tych składników przez rośliny, co powinno wpłynąć na utrzymanie wysokiego efektu plonotwórczego przy zmniejszonej dawce nawozu. Hipoteza badawcza zakładała, że otoczki będą służyć minimalizacji negatywnego wpływu nawozów na środowisko również poprzez zmniejszenie emisji amoniaku i wymywania azotanów.

Część doświadczalna

Materiały

W badaniach zastosowano nawozy wieloskładnikowe NPK, czyli Polifoska Start (12-11-18 ((Mg)+2,7 (S)+29)) i Polifoska 6 (6-20-30 ((S)+7)). Jako materiał do otoczkowania wykorzystano olej lniany naturalny, nierafinowany

(Horslen), węgiel brunatny (Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów) o frakcji poniżej 500 μm oraz katalizator metaloorganiczny, Borch Dragon⁷)

Aparatura

Próby powlekania nawozów NPK przeprowadzono, wykorzystując instalację przedstawioną na rys. 1.

Instalacja do otoczkowania nawozów obejmuje kilka kluczowych elementów, takich jak bęben do otoczkowania, zasobnik nawozu, dozownik wibracyjny nawozu oraz zbiornik cieczy do powlekania granул wyposażony w system dozowania. Bęben jest głównym elementem instalacji, w którym odbywa się pokrywanie granulowanego nawozu warstwą otoczki. Cała instalacja działa w sposób zintegrowany.



Fig. 1. Coating installation at the Lukasiewicz-INS Fertilizer Research Center
Rys. 1. Instalacja do otoczkowania w Centrum Badawczym Nawozów w Łukasiewicz – INS



Dr inż. Sebastian SCHAB (ORCID: 0000-0002-3894-4475) w roku 2006 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej. W 2017 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Obecnie pracuje na stanowisku zastępcy kierownika Grupy Badawczej Nawozy w Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – technologia nieorganiczna, granulacja nawozów.



Dr hab. Piotr RUSEK (ORCID: 0000-0003-2788-6676) w roku 1998 ukończył studia magisterskie, a w 2010 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. W 2019 r. uzyskał stopień doktora habilitowanego na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest kierownikiem Grupy Badawczej Nawozy w Sieci Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Specjalność – technologia chemiczna nieorganiczna i ochrona środowiska.

Metodyka badań

Proces powlekania przeprowadzono szarżowo w temperaturze otoczenia. Łącznie wykonano 6 prób, po 3 próby dla każdego nawozu. Różnica w próbach polegała na zmianie zawartości katalizatora w oleju: otoczka 1 – brak katalizatora w oleju, otoczka 2 – 0,5% mas. katalizatora w oleju i otoczka 3 – 1% mas. katalizatora w oleju.

Wszystkie próby powlekania przeprowadzono w analogiczny sposób. Po napełnieniu bębna nawozem wprowadzono dodatki powlekające, zaczynając od oleju lnianego zawierającego katalizator, a następnie, po odpowiednim wymieszaniu z prędkością obrotową bębna 28 rpm (co zajęło ok. 2 min), dodano materiał sypki w postaci pyłu węgla brunatnego (proces mieszania również trwał 2 min). W celu utwardzenia naniesionej warstwy nawóz przesypano do kuwet i poddano procesowi suszenia w temp. 80°C. Czas przebywania nawozów w suszarce komorowej wynosił 45–60 min, w zależności od obserwacji powierzchni. Otoczki z dodatkiem katalizatora utwardzały się w czasie nawet o 20 min krótszym w porównaniu z otoczką niezawierającą katalizatora. Każda próbka została pokryta łącznie 7 warstwami. Pierwsza warstwa składała się wyłącznie z oleju stanowiącego 1% mas. nawozu NPK. Warstwy 2–6 pokryto olejem i węglem brunatnym, stosowanymi w ilościach po 1% mas. w stosunku do nawozu. Warstwę 7 stanowił sam olej (1% mas. nawozu). Pierwsza warstwa oleju miała na celu przygotowanie powierzchni granulek poprzez zamknięcie porów. Ostatnia warstwa miała za zadanie dodatkowe uszczelnienie otoczki. Nawozy ze względu na swoją powierzchnię i nieregularny kształt zawierały 10–14% mas. otoczki. Otrzymane nawozy powlekane poddano testom uwalniania makroskładników po 24 h i po 28 dniach od rozpoczęcia badania. Próbkę nawozu $10 \pm 0,1$ g umieszczono w kolbach i zalano wodą zdemineralizowaną (500 mL). Kolby z próbkami nawozów umieszczono w wytrząsarkach z łaźnią wodną i wytrząsano w temp. 25°C przez 1 dobę. Po tym czasie odsączono granule od wody, którą poddano analizie, a nierozpuszczony nawóz zalano ponownie wodą i w tych samych warunkach poddano wytrząsaniu przez 28 dni. Oznaczenia uwalniania składników pokarmowych, takich jak azot, potas i fosfor z nawozów otoczkowanych o spowolnionym uwalnianiu przeprowadzono zgodnie z normą⁸⁾.

Wyniki badań

Na rys. 2–4 przedstawiono kinetykę uwalniania makroskładników z nawozów otoczkowanych, które zostały

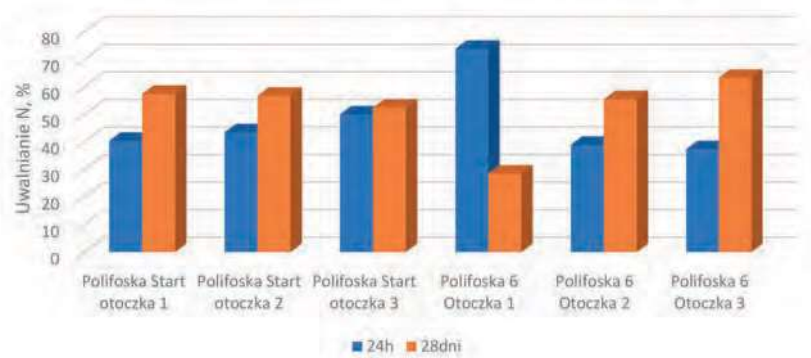


Fig. 2. Mass fraction of N released from coated fertilizers 24 h and 28 days after the start of the test, % by mass

Rys. 2. Udział masowy azotu uwolnionego z powlekanych nawozów po 24 h i 28 dniach od rozpoczęcia badania, % mas.

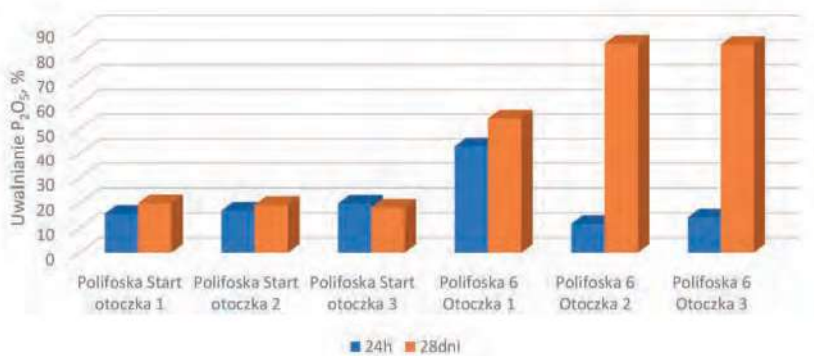


Fig. 3. Mass fraction of P₂O₅ released from coated fertilizers 24 h and 28 days after the start of the test, % by mass

Rys. 3. Udział masowy P₂O₅ uwolnionego z nawozów powlekanych po 24 h i 28 dniach od rozpoczęcia badania, % mas.

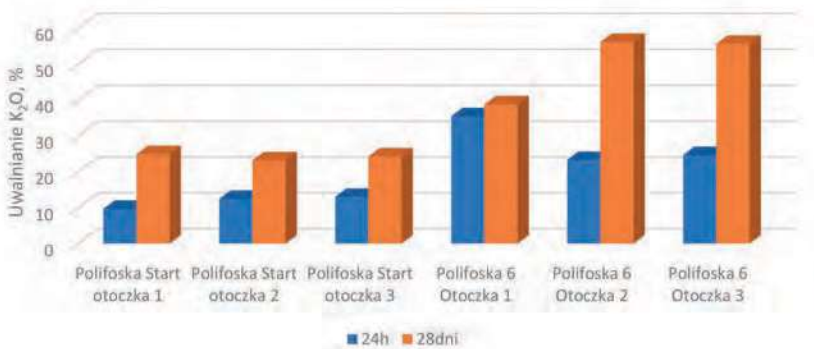


Fig. 4. Mass fraction of K₂O released from coated fertilizers, 24 h and 28 days after the start of the test, % by mass

Rys. 4. Udział masowy K₂O uwolnionego z nawozów powlekanych, po 24 h i 28 dniach od rozpoczęcia badania, % mas.

otrzymane na bazie nawozu Polifoska Start i Polifoska 6. Stopień uwolnienia składników obliczono wg równania (1):

$$m_n = \frac{(100 \times D_n)}{C_\infty} \quad (1)$$

w którym m_n oznacza udział masowy składnika uwolnionego w ciągu n dni, D_n zawartość składnika odżywczego w próbce po n dniu, a C_∞ całkowitą zawartość składnika odżywczego wyekstrahowanego wodą, % mas.

Dla wszystkich testowanych próbek poziom uwalniania azotu na poziomie bliskim 40% w ciągu pierwszej doby był zbyt wysoki w porównaniu z normą⁸⁾, która zakłada, że nawóz może być uznany za nawóz SRF/CRF (czyli spełniający wymagania powolnego uwalniania), gdy w określonych warunkach (i) nie więcej niż 15% substancji odżywczych zostanie uwolnione w ciągu 24 h, (ii) nie więcej niż 75% substancji odżywczych zostanie uwolnione w ciągu 28 dni i (iii) co najmniej 75% substancji odżywczych zostanie uwolnione w deklarowanym czasie.

Pozostałe makroskładniki nawozu, potas i fosfor, uwalniały się na poziomie nieprzekraczającym 15% w ciągu pierwszej doby. Z wszystkich nawozów poddanych analizie żaden nie przekroczył 75% uwolnionych składników po 28 dniach.

Analiza wyników wskazuje, że efektywność uwalniania składników pokarmowych była ściśle związana z charakterystyką otoczki i rodzajem nawozów. Szczególnie obiecujące były otoczki 2 i 3, biorąc pod uwagę uzyskane wyniki i obserwacje w procesie nanoszenia, a zwłaszcza utwardzania, gdzie dodatek katalizatora w przypadku otoczek 2 i 3, zarówno dla Polifoski Start, jak i Polifoski 6, przyspieszył proces utwardzania o ok. 20 min w porównaniu z otoczką, w której nie zastosowano katalizatora. Większe zawartości poszczególnych składników (NPK) w nawozach również miały wpływ na poziom ich uwalniania. Polifoska Start z dwa razy większą zawartością azotu w porównaniu z Polifoską 6 w ciągu doby uwalniała go więcej (5–10%). Z kolei w przypadku zawartości fosforu i potasu, których jest niemal dwukrotnie więcej w Polifosce 6, poziom uwalniania tych składników był również wyższy dla nawozu z większą zawartością tych składników. Ważne jest, aby dostosować otoczki do konkretnego rodzaju nawozu i zoptymalizować proces uwalniania składników odżywczych, biorąc pod uwagę specyficzne cechy każdego produktu. Kluczowe jest znalezienie równowagi pomiędzy optymalnym uwalnianiem składników a minimalizacją liczby warstw otoczek, co będzie miało pozytywny wpływ na zaopatrzenie roślin w składniki pokarmowe w okresach krytycznych oraz zwiększy wydajność i efektywność stosowanych nawozów.

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że powłoki powstałe na bazie oleju lnianego z dodatkiem katalizatora mogą być stosowane do produkcji wolno działających nawozów otoczkowanych. Skuteczność tego typu powłok w dużej mierze zależy od rodzaju nawozu, który jest w nich zamknięty. Liczba warstw w stosowanych układach jest zbyt duża (7 warstw) i należy podjąć wysiłki w celu zmniejszenia tej liczby i udziału masowego powłok. Materiały użyte do wytworzenia otoczki są pochodzenia naturalnego i brak jest informacji w literaturze na temat ich toksyczności. Stwierdzono, że różne rodzaje nawozów (Polifoska Start i Polifoska 6) oraz różne otoczki (1, 2, 3) mają znaczący wpływ na poziom uwalniania składników odżywczych do gleby. Warto również pamiętać, że skuteczność tego typu nawozów zależy także od innych czynników, takich jak rodzaj gleby, warunki pogodowe i metody aplikacji. W związku z tym będą potrzebne dalsze badania, aby lepiej zrozumieć procesy zachodzące w układzie nawóz-otoczka-gleba-roślina

Artykuł został sfinansowany z zadania badawczego nr SD/87/RiO/2023 przyznanego przez Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie.

Otrzymano: 07-12-2023

LITERATURA

- [1] L. Cross, A. Gruère, *Medium-Term Fertilizer Outlook 2022–2026*, Raport IFA Annual Conference, 30.05.–01.06.2022, Wiedeń 2022.
- [2] <https://www.fertilizerseurope.com/wp-content/uploads/2022/09/Industry-Facts-and-Figures-2022.pdf>, dostęp 16.10.2023 r.
- [3] <https://www.fertilizerseurope.com/AnnualOverview/images/FER-AR22%20web.pdf>, dostęp 16.10.2023 r.
- [4] E. Gorlach, T. Mazur, *Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- [5] R. Czuba, *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*, Wyd. Z.Ch. „Police”, Police 1996.
- [6] A. Akelah, *Mater. Sci. Eng. C* 1996, **4**, 83.
- [7] <https://www.borchers.com/products/category/high-performance-catalysts>, dostęp 16.10.2023 r.
- [8] PN-EN 13266/2003, *Nawozy wolnodziałające. Oznaczenie uwalniania składników odżywczych. Metoda dla nawozów otoczkowanych*.

