

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247477 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445688**

(22) Data zgłoszenia: **2023.07.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.01.27 BUP 04/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.07.07 WUP 27/2025**

(51) MKP:

C05G 3/40 (2020.01)

C05G 5/30 (2020.01)

C05G 3/30 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
CIĘŻKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ
BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**PRZEMYSŁAW BOBERSKI, Jastrzębie-Zdrój, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
JAN WÓJCIK, Zalesie Śląskie, PL
MAREK GŁÓWKA, Gliwice, PL
JERZY GARBACIAK, Kędzierzyn-Koźle, PL
JANUSZ WAĆKOWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
KRZYSTYNA ZWIERZ, Kędzierzyn-Koźle, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Wojtala, Kędzierzyn-Koźle, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania otoczkowanego, wolnouwalniającego nawozu

PL 247477 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania otoczkowanego, wolnouwalniającego nawozu, do zastosowania w rolnictwie, ogrodnictwie i sadownictwie.

Stałe nawozy, których granule tworzy rdzeń i otoczka, wolnouwalniające składniki pokarmowe, z sukcesem znalazły swoje miejsce w sektorze rolnictwa specjalistycznego, a także w uprawach hobbystycznych. Taki nawóz pozwala, w stosunku do nawozu nieotoczkowanego, na obniżenie emisji azotu do atmosfery na drodze wolatyzacji, ograniczenie niekontrolowanego uwolnienia azotu do wód gruntowych, a także zwiększenie efektywności nawożenia poprzez kontrolowane uwalnianie składników odżywczych w cyklu wegetacyjnym roślin.

Zapisy Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zwane dalej „dyrektywą nawozową”, dopuszczają wykorzystanie jedynie materiałów ulegających biodegradacji. Literatura przedmiotu zawiera opisy różnych rozwiązań, w których przynajmniej częściowo stosowane są składniki biodegradowalne. KR100946937B1 proponuje sposób wytwarzania otoczkowanego nawozu z wykorzystaniem mieszaniny żywic poliolefinowych i biodegradowalnych żywic polikwasu mlekowego. CN105859486A proponuje proces otrzymywania nawozów otoczkowanych z wykorzystaniem głównie chitozanu oraz polialkoholu winylowego. Alternatywnie EP0583160A1 opisuje wykorzystanie celulozy i jej pochodnych jako otoczki nawozu granulowanego, a CN106116983A metodę otrzymywania nawozów otoczkowanych z użyciem mieszaniny skrobi i polikwasu mlekowego. Trzeba tu zaznaczyć, że korzystne jest stosowanie układów, opartych na ulegających biodegradacji składnikach naturalnego pochodzenia. Spośród surowców naturalnych, biodegradowalnych do otoczkowania wykorzystuje się także hydrofobowe oleje roślinne. Zastosowanie naturalnego oleju, który jest produktem z natury hydrofobowym, poprawia właściwości barierowe. Oleje pochodzenia roślinnego o wysokiej liczbie jodowej (tzn. dużej zawartości wiązań nienasyconych) nazywane są potocznie olejami schnącymi. Wykorzystuje się je m.in. do tworzenia powłok ochronnych różnego zastosowania.

Problemem w zastosowaniu olejów schnących w nawozach wolnouwalniających jest jednak czas schnięcia – niewystarczająco krótki, aby zapobiegać zbrylaniu się ziaren nawozu w trakcie jego produkcji.

Twórcy PL197802B1 wskazali olej organiczny korzystnie lniany, aby uzyskać podkład, na który następnie nanosi się polimerową otoczkę kapsułkującą, co ma służyć zniwelowaniu niekorzystnego wpływu defektów powierzchni granul rdzenia, nawozu. W korzystnych wariantach w skład podkładu wchodzi dodatkowo środek wiążący, a także osuszacz. Celem nałożenia warstwy podkładowej jest wyrównanie powierzchni nawozu przed jego dalszym otoczkowaniem. Uzyskana warstwa musi przepływać po powierzchni substratu, cechować się odpowiednią lepkością, przenikać do zewnętrznej warstwy polimerowej kapsułkującej i być z nią kompatybilną. Warstwę kapsułkującą stanowi dicyklopentadienowy produkt polimerowy, który zawiera albo olej lniany albo żywicę alkidową na bazie oleju sojowego. Alternatywnie mogą być stosowane olejowo-żywiczne oleje schnące i inne termoutwardzalne polimery i żywice (poliestyry, poliamidy, poliuretany, żywice termoplastyczne). W roli środka wiążącego stosuje się talk, ziemię okrzemkową, krzemionki absorbujące, albo glinę, a najlepiej glinę drobnoziarnistą. Zadaniem gliny jest ograniczenie ruchliwości oleju do tylko części polimerowej warstwy kapsułkującej. Osuszacz wybiera się z kolei z grupy obejmującej kobalt, mangan, wapń, cyrkon oraz ich mieszaniny. Jego zastosowanie pozwala skrócić czas suszenia powłoki kapsułkującej. Twórcy wskazali, że należy odpowiednio dobrać warunki utwardzania podkładu i warstwy kapsułkującej, aby zapewnić im pełną funkcjonalność. Uzyskanie oczekiwanego efektu wymaga spełnienia szeregu warunków, a sam proces wytwarzania nawozu o spowolnionym wydzielaniu jest procesem kilkietapowym.

W publikacji [A. Sarkar ze wsp. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, 2021, **91** (2), 310–314] autorzy opisali wykorzystanie oleju lnianego oraz oleju gorczycowego jako składników materiału otoczkującego. Aby uzyskać pożądaną materiał, olej lniany gotowano, przy ciągłym mieszaniu z prędkością 300 obr./min, przez 2 h. Założono przy tym, że wspomniana obróbka prowadzi do jonizacji grup karboksylowych, pęknięcia wiązań podwójnych i inicjowania polimeryzacji wolnorodnikowej. Oceniano parametry samego oleju lnianego, a także jego mieszanek z olejem gorczycowym. Ten drugi przed zmieszaniem ogrzewano 30 minut, w temperaturze 70°C. Oleje mieszano przy prędkości obrotowej 200 rpm. Otoczki stanowiące 4 lub 8% m/m nawozu przygotowano ostatecznie z dwóch kompozycji zawierających 75 i 50% m/m oleju lnianego i odpowiednio 25 i 50% m/m oleju gorczycowego. Wybrane kompozycje cechowały się mniejszą stratą masy w czasie 30 dni przechowywania i jednocześnie korzystnie

krótszym czasem schnięcia w porównaniu do pozostałych, badanych prób. Potwierdzono, że nawóz otoczkowany przy ich użyciu spełniał wymogi dla nawozu wolnouwalniającego azot albo fosfor.

Uzyskanie produktu o pożądanych parametrach wymaga zatem ogrzewania oleju lnianego w temperaturze wrzenia (ponad 300°C).

Na potrzeby przetwórstwa na skalę przemysłową właściwe jest wskazanie mniej uciążliwej metody przetwórstwa olejów w kierunku pozyskania efektywnej otoczki.

Celem wynalazku było wskazanie uproszczonego, bezpiecznego i łatwego do zastosowania na skalę przemysłową sposobu wytwarzania biodegradowalnego, otoczkowanego hydrofobową otoczką, chroniącą przed zbrylaniem, granulowanego nawozu wolnouwalniającego składniki pokarmowe, przy możliwie dużym udziale składników naturalnego pochodzenia.

Sposób wytwarzania otoczkowanego, wolnouwalniającego nawozu, który składa się z nawozu mineralnego, stanowiącego rdzeń granuli oraz otoczki zawierającej olej roślinny, charakteryzuje się tym, że otoczkę rdzenia wytwarza się z 15–19% m/m oleju roślinnego, 0,15–0,60% m/m katalizatora i 80–85% m/m zeolitu przy czym:

- W pierwszej kolejności sporządza się mieszaninę oleju roślinnego, który zawiera wiązania nienasycone, o wartości liczby jodowej z zakresu 120–200 g J₂/100 g, z katalizatorem w postaci kobaltowej i manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego, które to sole stosuje się w stosunku wagowym 1:1, przy czym udział kobaltu w soli mieści się w zakresie 10–15% m/m, a udział manganu w soli mieści się w zakresie 8–12% m/m.
- Do uzyskanej mieszaniny wprowadza się granulowany nawóz wieloskładnikowy, po czym otrzymany układ wprowadza się do bębna obrotowego i ogrzewa w obracającym się bębnie do temperatury z zakresu 110–130°C.
- Po ustaleniu temperatury układu, do stale obracającego się bębna wprowadza się stopniowo zeolit, typu klinoptylolit, o powierzchni właściwej 30–35 m²/g, którego 24–32% v/v stanowią pory o średnim rozmiarze 25–30 nm.
- Po zakończeniu wprowadzania klinoptylolitu mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 5–15 min.

Korzystnie, gdy proporcje wagowe stałego nawozu do otoczki mieszczą się w zakresie od 90:10 do 80:20.

Korzystne jest, jeżeli jako olej roślinny stosuje się olej lniany, konopny lub szafranowy.

Dobrze, gdy jako rdzeń granuli nawozu stosuje się komercyjny granulowany nawóz mineralny.

Lepiej, jeśli jako komercyjny nawóz stosuje się nawóz wieloskładnikowy typu NPK albo mocznikowy.

Schnięcie oleju jest silnie uzależnione od dostępu tlenu, którego reaktywne formy, inicjują polimeryzację naturalnych olejów poprzez mechanizm utleniania wiązań nienasyconych do oksiranów, a następnie polimeryzacji poprzez mechanizm poliaddycji z otwarciem pierścienia oksiranowego. Zastosowanie w układzie jako katalizatora sykatywy (sole kobaltu i manganu) pozwala na zwiększenie szybkości reakcji oksydacji wiązań podwójnych do pierścienia oksiranowego [Poth, U. (2001). Drying Oils and Related Products. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]

Modyfikowany olej może być наносzony metodą bezrozpuszczalnikową, w niskiej temperaturze, co jest korzystne dla bezpieczeństwa realizacji procesu zwłaszcza w warunkach przemysłowych.

Zastosowanie porowatego zeolitu o odpowiedniej charakterystyce zapewnia z kolei dostęp do dużej ilości tlenu znajdującego się wewnątrz ziarna zeolitu. Ponadto, kwasowy charakter centrów aktywnych na powierzchni zeolitu przyspiesza proces tworzenia się pierścieni oksiranowych. Okazało się więc, że wprowadzenie zeolitu znacząco poprawia czas schnięcia oleju roślinnego/utwardzania otoczki, co wynika z silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz kwasowego charakteru powierzchni zeolitu, spowodowanej obecnością defektów w romboedrycznej strukturze krystalicznej zeolitu zbudowanej na szkieletcie SiO₂-Al₂O₃. Tego typu struktura korzystnie wpływa na zwiększenie powierzchni kontaktu fazy olejowej z tlenem oraz pełni funkcję katalityczną poprzez kwasowy charakter centrów aktywnych zeolitu.

W konsekwencji zastosowanie jednocześnie katalizatorów z grupy sykatyw bazujących na kobaltie i manganie oraz naturalnego zeolitu pozwala na otrzymanie otoczkowanego nawozu granulowanego, o ograniczonej skłonności do zbrylania, a dodatkowo wykazującego właściwości spowolnionego uwalniania i ulegającego biodegradacji. Sposób według wynalazku jest prosty i możliwy do zastosowania w funkcjonujących zakładach produkcyjnych bez większych nakładów inwestycyjnych.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 1 g oleju lnianego o liczbie jodowej 170 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,01 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,01 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 4,5 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit) o powierzchni właściwej około 34 m²/g, którego 28% v/v stanowią pory o średnim rozmiarze 25–30 nm. Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką. Podczas przechowywania nie obserwowano zbrylania otoczkowanych granul nawozu.

Przykład 2

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 1 g oleju konopnego, o liczbie jodowej 156 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,01 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,01 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 4,5 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką. Nie obserwowano tendencji nawozu do zbrylania.

Przykład 3

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 1 g oleju lnianego, o liczbie jodowej 170 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,03 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,03 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 4,5 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką. Podczas przechowywania nawóz nie uległ zbrylaniu.

Przykład 4

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 1 g oleju konopnego, o liczbie jodowej 156 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,03 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,03 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 4,5 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką. Uzyskany nawóz otoczkowany nie uległ zbrylaniu.

Przykład 5

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 2 g oleju lnianego, o liczbie jodowej 170 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,02 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,02 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 10 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania, ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką, który podczas przechowywania nie zbrylał się. Uzyskany nawóz poddano badaniu szybkości uwalniania składników odżywczych wg normy PN-EN 13288:2003 „Nawozy wolnodziałające – Oznaczanie uwalniania składników odżywczych – Metoda dla nawozów otoczkowanych”, z zachowaniem stosunku masowego nawozu dowody wynoszącego 1:50. Oznaczanym składnikiem odżywczym był azot. Pierwsze oznaczenie przeprowadzono po 4 h i 24 h mieszania, a następne po 2, 5, 7 i 28 dniach. Wyniki przedstawiono w poniższej tabeli. Według normy PN-EN 13266:2003 nawóz o spowolnionym uwalnianiu składników odżywczych musi spełniać poniższe kryteria:

- 1) nie więcej niż 15% udziału masowego uwolnionego składnika odżywczego ciągu 24 h;
- 2) nie więcej niż 75% udziału masowego uwolnionego składnika odżywczego w ciągu 28 dni.

Wyniki oznaczania uwalniania składników odżywczych (azot) z nawozu otoczkowanego według wynalazku:

Czas próby	Procent uwolnionego składnika odżywczego (azot)
4 godzina	2,24%
1 dzień	3,5%
2 dzień	9,0%
5 dzień	21,9%
7 dzień	24,2%
28 dzień	61,1%

Badana próbka nawozu otoczkowanego spełnia założenia normy PN-EN 13266:2003.

Celem oznaczenia zdolności materiału do biodegradacji wykonano badanie respirometrii manometrycznej. Badanie prowadzono na podstawie wytycznych OECD 301 F „Manometric Respirometry” i metodą C.4-D ujętą w „Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 440/2008 z dnia 30 maja 2008 r. ustalającego metody badań zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) (Dz. U. L 142 z 31.05.2008, s.1). Stopień biodegradacji materiału w 28 dni testu określono na poziomie 34%.

Przykład 6

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 2 g oleju konopnego, o liczbie jodowej 156 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,02 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,02 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 10 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką.

Przykład 7

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 2 g oleju lnianego, o liczbie jodowej 170 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,04 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,04 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 10 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką.

Przykład 8

Do zlewki wprowadza się 50 g granulowanego nawozu wieloskładnikowego – NPK i 2 g oleju konopnego, o liczbie jodowej 156 g J₂/100 g, wymieszanego z 0,04 g kobaltowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości kobaltu równej 12% oraz z 0,04 g manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego o zawartości manganu równej 10%. Zawartość zlewki miesza się. Następnie wymieszany z olejem nawóz umieszcza się w obrotowym bębnie i podgrzewa zawartość bębna do 120°C. Po ustaleniu temperatury do obracającego się bębna, porcjami wprowadza się 10 g zeolitu ZeoCem Eco (typu klinoptylolit). Po 10 minutach od dodania ostatniej porcji zeolitu otrzymuje się gotowy nawóz otoczkowany hybrydową organiczno-nieorganiczną otoczką.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania otoczkowanego, wolnouwalniającego nawozu, który składa się z nawozu mineralnego, stanowiącego rdzeń granuli oraz otoczki zawierającej olej roślinny, **znamienny tym**, że otoczkę rdzenia wytwarza się z 15–19% m/m oleju roślinnego; 0,15–0,60% m/m katalizatora i 80–85% m/m zeolitu przy czym:
 - w pierwszej kolejności sporządza się mieszaninę oleju roślinnego, który zawiera wiązania nienasycone, o wartości liczby jodowej z zakresu 120–200 g J₂/100 g, z katalizatorem w postaci kobaltowej i manganowej soli kwasu 2-etyloheksanowego, które to sole stosuje się w stosunku wagowym 1:1, przy czym udział kobaltu w soli mieści się w zakresie 10–15% m/m, a udział manganu w soli mieści się w zakresie 8–12% m/m,
 - następnie do uzyskanej mieszaniny wprowadza się granulowany nawóz wieloskładnikowy, po czym otrzymany układ wprowadza się do bębna obrotowego i ogrzewa w obracającym się bębnie do temperatury z zakresu 110–130°C,
 - a po ustaleniu temperatury układu, do stale obracającego się bębna wprowadza się stopniowo zeolit, typu klinoptylolit, o powierzchni właściwej 30–35 m²/g, którego 24–32% v/v stanowią pory o średnim rozmiarze 25–30 nm,
 - i po zakończeniu wprowadzania klinoptylolitu mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 5–15 min.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proporcje wagowe stałego nawozu do otoczki mieszczą się w zakresie od 90:10 do 80:20.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako olej roślinny stosuje się olej lniany, konopny lub szafranowy.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rdzeń granuli nawozu stosuje się komercyjny granulowany nawóz mineralny.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że jako komercyjny nawóz stosuje się nawóz wieloskładnikowy typu NPK albo mocznikowy.