



(21) Numer zgłoszenia: **431916**

(51) Int.Cl.
C05C 1/02 (2006.01)
C05D 9/02 (2006.01)
C05G 1/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **25.11.2019**

(54) **Nawóz saletrzany na bazie azotanu amonu, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych oraz sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

31.05.2021 BUP 11/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.06.2022 WUP 24/22

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT NOWYCH
SYNTEZ CHEMICZNYCH, Puławy, PL**
**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE KĘDZIERZYN
SPÓŁKA AKCYJNA, Kędzierzyn-Koźle, PL**
**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CIĘŻKIEJ
SYNTEZY ORGANICZNEJ BLACHOWNIA,
Kędzierzyn-Koźle, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR RUSEK, Stary Pożóg, PL
SEBASTIAN SCHAB, Goraj, PL
MICHAŁ DAWIDOWICZ, Puławy, PL
ANNA ZDUNEK, Puławy, PL
ZDZISŁAW ZDEB, Puławy, PL
PAULINA BOGUSZ, Puławy, PL
KRZYSZTOF BOROWIK, Lublin, PL
ŁUKASZ RUSEK, Stary Pożóg, PL
URSZULA RYSZKO, Puławy, PL
JAN WÓJCIK, Zalesie Śląskie, PL
MAREK LUKOSEK, Kędzierzyn-Koźle, PL
KAMILA TORCHAŁA, Chróścina, PL
RYSZARD GRZESIK, Rachowice, PL
KRZYSZTOF KOZIOŁ, Kędzierzyn-Koźle, PL
BARTOSZ MOSZOWSKI, Opole, PL
TOMASZ KRAWCZYŃSKI, Sosnowiec, PL

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nawóz saletrzany zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych, takie jak chelaty polikwasów asparaginowych miedzi i cynku.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nawozów saletrzanych zawierających funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych, takie jak chelaty polikwasów asparaginowych miedzi i cynku.

Mikroelementy takie jak cynk czy miedź mogą być podawane w postaci soli nieorganicznych, jednak ich skuteczność działania jest zdecydowanie niższa niż ich związków w postaci chelatów organicznych. Organiczne chelaty miedzi czy cynku mogą być transportowane przez błony półprzepuszczalne komórek w roślinach. Są to związki o dużej trwałości, działające w szerokim zakresie pH. Ligandy w postaci polikwasów asparaginowych poprawiają transport innych składników odżywczych w roślinie.

Z uwagi na wybuchowość azotanu amonu i jego mieszanin, nawozy saletrzane muszą być wytwarzane w sposób zapewniający bezpieczeństwo procesu wytwarzania i bezpieczeństwo użytkownika produktu.

Nawozy typu saletrzak powstają poprzez zmieszanie, w odpowiednich warunkach, stopu saletry amonowej i wypełniacza w postaci na przykład mączki dolomitowej, anhydrytu itp., którego rola polega m.in. na poprawie bezpieczeństwa procesowego wytwarzanych nawozów.

W opisie patentowym US8357221B2 opisano nawóz azotowy o spowolnionym działaniu w skład którego wchodzi nierozpuszczalny w wodzie azot (rozpuszczeniu w wodzie ulega mniej niż 0,001% m/m), np. w postaci mocznika metylenowego (znany również jako mocznik formaldehydowy) lub dimocznika izobutylicznego oraz rozpuszczalne w wodzie niearomatyczne poli aminokwasy z grupy polikwasu asparaginowego, polikwasu glutaminowego, poli glicyny, poli lizyny – kopolimerów cysteiny i cysteiny kwasu glutaminowego i terpolimer cysteiny i kwasu glutaminowego i kwasu asparaginowego. Poliaminokwasy i/lub ich sole nie spełniają w tych nawozach roli chelatów. Ich wprowadzenie wraz z nawozami w okolice korzenia lub bezpośrednio na liście ma za zadanie poprawić transport składników pokarmowych do organizmu rośliny. Opisane poli (aminokwasy) i ich sole mają co najmniej około 15 powtarzających się merów kwasu organicznego oraz wielkość cząsteczek większą niż 1000 daltonów (Mw). Ich zawartość wynosi od 0,5% do 10% wagowych w przeliczeniu na masę nawozu azotowego o powolnym uwalnianiu.

Nawóz z dodatkiem polikwasów asparaginowych został opisany również w zgłoszeniu patentowym CN105948850. Nawóz wykorzystuje poli kwas asparaginowy jako środek chelatujący i dostarcza do gleby 5 kg polipeptydowego schelatowanego roztworu podstawowego potasu i cynku wraz z każdą toną mocznika na bazie tradycyjnego mocznika. Wynalazek poprawia szybkość wchłaniania składników odżywczych dostępnych w glebie, równomiernie dostarcza biologiczne czynniki wzrostu i ma silny efekt synergiczny dla nawozów azotowych, nawozów potasowych i nawozów fosforowych. Nawóz wytwarza się przy użyciu zmodyfikowanej instalacji do produkcji standardowego mocznika. Polipeptydowy schelatowany roztwór podstawowy potasu i cynku dodaje się do wlotu pompy roztworu mocznika. Mieszanka następnie trafia do pompy syntezy mocznika. Taki projekt procesu zapewnia ujednorodnienie roztworu i gwarantuje stabilną jakość. Wilgotność produktu może być skutecznie kontrolowana poprzez przeprowadzenie pierwotnego odparowania, granulacji i chłodzenia granulatu.

W zgłoszeniu CN106631589 (A) opisano nawóz wieloskładnikowy, w składzie którego polikwasy asparaginowe wykorzystano jako czynnik chelatujący mikroelementy: cynk oraz mangan. Nawóz zawiera następujące części wagowe: 20–25 części mocznika; 12–15 części fosforanu monoamonu; 5 do 10 części wodorowęglanu amonu; potas 10–12 części; diwodorofosforan potasu 10–12 części; 15–20 części fulwianu potasu; 1–2 części chelatu aminokwasowego cynku; 1–2 części chelatu aminokwasowego manganu; 0,15–0,2 części kwasu borowego; poli aspartylu 1 do 2 części, aktywowanego kwasem zeolitu 0,5–1 części; 1–2 części attapulgitu; Oligochitosan 0,1–0,2 części. Zawartość aminokwasu w chelacie aminokwasowym cynku nie może być niższa niż 20%, a czystego cynku nie mniejsza niż 10%. Zawartość aminokwasu w chelacie aminokwasowym manganu nie może być niższa niż 20%, a czystego manganu nie mniejsza niż 10%.

W zgłoszeniu patentowym CN104803775 opisano nawóz wieloskładnikowy, w którym zawartość każdego z makroelementów nie jest niższa niż 28%. Do każdej tony nawozu wieloskładnikowego dodaje się 6 kg poli kwasu asparaginowego i 6 kg poliakrylamidu. Dodatki powodują, że straty nawozu są skutecznie zmniejszane, składniki odżywcze bardziej dostępne, wzrasta wykorzystanie nawozu, czego skutkiem jest nawet 30% zmniejszenie jego dawki przy jednoczesnym zwiększeniu plonu o 10%–30%.

Wzrasta pobieranie żelaza, cynku, manganu, miedzi, wapnia, magnezu, siarki i innych pierwiastków śladowych.

W zgłoszeniu patentowym CN104529646 opisano chelatowany nawóz mikroelementowy, o składzie wagowym: 55 do 75 części węglanu wapnia, 60 do 80 części węglanu manganu, węglanu magnezu 60 do 80 części, 60 do 80 części węglanu cynku, L-kwas asparaginowy 450 do 480 części, L-glicyna, 120 do 140 części, L-lizyna 120 do 140 części. Kwas asparaginowy, lizyna i glicyna powoli reagują z zasadowymi solami pierwiastków śladowych o niskim stężeniu, tworząc trwałe chelaty. Zaletą takiego rozwiązania jest znaczny wzrost szybkości wchłaniania pierwiastków śladowych. Mikroelementy są wchłaniane przez rośliny bezpośrednio, bez konwersji. Wzrasta również szybkość absorpcji innych składników dostępnych w glebie.

W zgłoszeniu patentowym CN103804055 opisano nawóz mocznikowy zawierający siarczany potasu i cynku od 0,06 do 0,19% m/m, schelatowaną polikwasem asparaginowym sól potasową 0,03 do 0,11% m/m, od 0,05 do 0,17% schelatowanej polikwasem asparaginowym soli cynku oraz mocznik, 99,53 ~ 99,86% m/m. Dodatek polikwasów, oprócz funkcji chelatującej, poprawia transport składników odżywczych czyniąc je łatwiej dostępnymi dla roślin. Zwiększa się efektywność nawożenia, pozwalając na zmniejszenie zużycia nawozu o ponad 30%, plon wzrasta nawet o 15–30%. Stosowany w nawożeniu pszenicy, kukurydzy, bawełnie, warzywach, ryżu i innych roślinach uprawnych.

Zgłoszenie CN20171353295 opisuje nawóz wieloskładnikowy do zwiększania plonowania owoców kiwi. Nawóz wieloskładnikowy przygotowany jest ze 120–140 części nawozu mineralnego zawierającego makroskładniki pokarmowe, 50–70 części darni, 12–18 części chińskiego węgla drzewnego, 1–2 części ksantohumatu diaminowego, 2–4 części wapna gaszonego, 2–3 części molibdenianu sodu, 1–3 części huminianu cynku, 4–8 części kwasu borowego, 2–4 części kwasu asparaginowego, 2–4 części octu winnego, 0,5–1 część inhibitora ureazy, i 2–4 części środka zatrzymującego wodę. Według założonego działania nawozu, dla zwiększenia plonu owoców kiwi, możliwym jest zwiększenie stopnia wykorzystania nawozu, zmniejszenie jego strat, zmniejszenie szkód w środowisku naturalnym, promowany jest zdrowy wzrost kiwi, poprawia się wydajność przyrostu suchej masy i jakość owoców kiwi, wzrost plonu owoców kiwi jest do 20–24%, co przekłada się na wzrost wydajności ekonomicznej.

W zgłoszeniu CN106631589 (A) opisano nawóz przyjazny dla środowiska i sposób jego wytwarzania. Zgodnie z metodą produkcji, adsorpcja składników odżywczych, ich chelatowanie oraz dodawanie substancji organicznych mogą zwiększyć stopień wykorzystania nawozów, zmniejszyć ilość stosowanego nawozu. Główne składniki przyjaznego dla środowiska nawozu obejmują fosforan monoamoni, wodorowęglan amoni, siarczan potasu, fosforan monopotasowy, biochemiczny fulwian potasu, chelatowany aminokwasem cynk, chelatowany aminokwasem mangan, kwas borowy, kwas poliasparaginowy, aktywowany zeolit, atapulgit, i oligosacharyd chitozanu.

Badania nad technologią otrzymywania nawozów saletrzanych z miedzią lub cynkiem wykazały, że układy zawierające miedź lub cynk w formie soli nieorganicznych lub chelatów z EDTA nie spełniały wymogów stawianych nawozom zawierającym azotan amoni pod względem bezpieczeństwa ich wytwarzania. Stwierdzono, że metale d-elektronowe, w tym miedź i cynk, wprowadzone do nawozów saletrzanych powodują obniżenie temperatury początku wystąpienia efektów egzotermicznych w trakcie rozkładu azotanu amoni oraz zwiększają ich energetyczność, co wpływa na znaczący wzrost zagrożenia wybuchem w trakcie wytwarzania tego typu nawozów. Nieoczekiwanie okazało się, że dodatek tych mikroelementów w postaci chelatów z polikwasami asparaginowymi do nawozów saletrzanych w odpowiednich proporcjach nie powoduje pogorszenia warunków bezpieczeństwa w trakcie ich wytwarzania oraz transportu.

Przedmiotem wynalazku jest nawóz saletrzany na bazie azotanu amoni, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych, który charakteryzuje się tym, że zawiera 89–95 części wagowych azotanu amoni, 23,5–29,5 części wagowych mączki dolomitowej, oraz chelaty poli(kwasów asparaginowych) z miedzią, w ilości 0,08–5,5 części wagowych lub cynkiem, w ilości 0,081–5,7 części wagowych.

Nawozy saletrzane zawierające chelaty miedzi lub cynku mają korzystny wpływ na wzrost i plonowanie kukurydzy.

Plony ziarna kukurydzy w t z ha i liczbach względnych:

Obiekt/ Nawożenie	Powtórzenia			Plon średni*	l. wzgl. (100% - plon z ob. K)
	I	II	III		
1. K (bez N)	4,44	5,00	4,72	4,30 a	100
2. Saletrzak 27%N	6,66	6,11	6,66	6,48 b	151
3. Salmag z Cu - PKA	6,66	6,66	6,11	6,48 b	151
4. Salmag z Zn - PKA	6,66	7,22	6,72	6,87 bc	160

*Plony znaczone tą samą literą nie różnią się od siebie istotnie w świetle testu Tukey'a

Przedmiotem wynalazku jest także sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty poli (kwasów asparaginowych) miedzi (II) lub cynku (II) poprzez wymieszanie składników i granulację powstałej mieszaniny.

Sposobem według wynalazku wymieszanie składników i granulację początkową prowadzi się w łopatkowym granulatorze dwuwałowym, a granulację końcową w granulatorze bębnowym lub talerzowym pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym do granulatora dwuwałowego wprowadza się stop azotanu amonu o pH 3–7 i temperaturze 120–150°C, w ilości 89–95 części wagowych, mączkę dolomitową w ilości 23,5–29,5 części wagowych, chelaty poli (kwasów asparaginowych) z miedzią, ilości 0,08–5,5 części wagowych lub cynkiem, w ilości 0,081–5,7 części wagowych i po wymieszanii wszystkich składników i granulacji w temperaturze 100–120°C prowadzi się granulację w granulatorze bębnowym lub talerzowym otrzymując granulaty o temperaturze 70–95°C.

Korzystnie jest, jeżeli stosuje się stop azotanu amonu o stężeniu 92–97%.

Wprowadzenie jonów miedzi w postaci chelatu z polikwasami asparaginowymi nie pogarsza właściwości nawozów saletrzaných pod względem wybuchowości.

Nawozy saletrzane i sposób ich otrzymywania są przedstawione w poniższych przykładach wykonania. W każdym z przykładów pierwszy akapit podaje sposób otrzymywania chelatów, dalej opisany jest sposób otrzymywania nawozu, a tabela na końcu każdego przykładu podaje zawartość azotu i metalu d-elektronowego w otrzymanym produkcie. Wykres Fig. 1 przedstawia krzywą DSC Saletrzak + PKA- Cu (związek kompleksowy).

Wprowadzenie jonów miedzi i cynku w postaci chelatu z polikwasami asparaginowymi nie pogarsza właściwości nawozów saletrzaných pod względem wybuchowości.

Przykład 1

17,1 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,2 kg 38,7% azotanu (V) miedzi (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwałowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 92% o temperaturze 130°C oraz 25,4 kg mączki dolomitowej i 1,3 kg chelatu poli kwasu asparaginowego miedzi (II). Po wymieszanii wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 110°C, prowadzi się proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 80°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Miedź (II)	0,15

Nawożenie kukurydzy w doświadczeniach polowych produktami wytworzonymi na bazie wg przykładu 1, zawierającymi miedź, skutkowało zwiększeniem plonu o 51–68% w stosunku do obiektu kontrolnego bez nawożenia. W warunkach prowadzenia doświadczeń (warunki glebowe, warunki meteorologiczne)

najkorzystniejszy wpływ na rozwój i plonowanie kukurydzy wykazały preparaty zawierające niezbędną dla kukurydzy miedź.

Przykład 2

18,0 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,73 kg 38,7% azotanu (V) miedzi (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwałowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 95% o temperaturze 135°C oraz 26,27 kg mączki dolomitowej i 0,911 kg chelatu poli kwasu asparaginowego miedzi (II). Po wymieszaniu wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 112°C, prowadzi się proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 84°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Miedź Cu(II)	0,10

Ziarno kukurydzy z obiektów nawożonych badanymi produktami wg przykładu 2 cechowała lepsza jakość – wyższa zawartość azotu (o 11–15%) oraz białka w stosunku do ziarna kukurydzy nienawożonej.

Przykład 3

18,0 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,73 kg 38,7% azotanu (V) miedzi (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwałowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 92% o temperaturze 135°C oraz 26,27 kg mączki dolomitowej i 0,44 kg chelatu poli kwasu asparaginowego miedzi (II). Po wymieszaniu wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 112°C, prowadzono proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 84°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Miedź (II)	0,05

Zastosowane w doświadczeniu nawożenie azotowe w postaci wg przykładu 3 wpłynęło na zwiększenie koncentracji azotu w liściach kukurydzy (o 15%–22% w porównaniu do roślin kontrolnych), zapewniając lepsze odżywienie roślin tym składnikiem.

Przykład 4

14,0 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,2 kg 31,9% azotanu (V) cynku (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwałowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 92% o temperaturze 130°C oraz 24,17 kg mączki dolomitowej i 2,54 kg chelatu poli kwasu asparaginowego cynku (II). Po wymieszaniu wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 110°C, prowadzi się proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 80°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Cynk Zn (II)	0,30

Zastosowanie w nawożeniu produktów wytworzonych wg przykładu 4 spowodowało zwiększenie plonu o 68%. W warunkach prowadzenia doświadczeń (warunki glebowe, warunki meteorologiczne) najkorzystniejszy wpływ na rozwój i plonowanie kukurydzy wykazały preparaty zawierające niezbędny dla kukurydzy cynk.

Przykład 5

14,0 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,2 kg 31,9% azotanu (V) cynku (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwaleowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 92% o temperaturze 130°C oraz 25,44 kg mączki dolomitowej i 1,27 kg chelatu poli kwasu asparaginowego cynku (II). Po wymieszaniu wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 110°C, prowadzi się proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 80°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Cynk Zn (II)	0,15

Zastosowanie w nawożeniu produktów wytworzonych wg przykładu 5 spowodowało zwiększenie plonu o 64%. W warunkach prowadzenia doświadczeń (warunki glebowe, warunki meteorologiczne) najkorzystniejszy wpływ na rozwój i plonowanie kukurydzy wykazały preparaty zawierające niezbędny dla kukurydzy cynk.

Przykład 6

14,0 kg o stężeniu 45% roztworu soli potasowej poli kwasu asparaginowego o pH 7–8 miesza się z 10,2 kg 31,9% azotanu (V) cynku (II). Wytrącony osad filtruje się i suszy. Do granulatora dwuwaleowego wprowadza się 100,0 kg stopu azotanu amonu o stężeniu 95% o temperaturze 130°C oraz 26,65 kg mączki dolomitowej i 0,930 kg chelatu poli kwasu asparaginowego cynku (II). Po wymieszaniu wszystkich składników w granulatorze łopatkowym w temperaturze 110°C, prowadzi się proces granulacji w granulatorze bębnowym. Temperatura po granulatorze bębnowym wynosi 80°C. Skład nawozu przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Składnik	Zawartość, %
Azot N	27,0
Cynk Zn (II)	0,10

Po zastosowaniu nawozu wytworzonego wg przykładu 6 stwierdzono nieco wyższą koncentrację skrobi w ziarnie kukurydzy. Zastosowane nawożenie badanymi produktami wpłynęło korzystnie na zawartość białka w ziarnie. Koncentracja białka w porównaniu do ziarna z kontroli była wyższa o 0,7–1,0%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nawóz saletrzany na bazie azotanu amonu, zawierający funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych, **znamienny tym**, że zawiera 89–95 części wagowych azotanu amonu, 23,5–29,5 części wagowych mączki dolomitowej, oraz chelaty poli (kwasów asparaginowych) z miedzią, w ilości 0,08–5,5 części wagowych lub cynkiem, w ilości 0,081–5,7 części wagowych.
2. Sposób otrzymywania nawozu saletrzanego zawierającego funkcjonalne chelaty metali d-elektronowych w postaci chelatów poli (kwasów asparaginowych) miedzi (II) lub cynku (II), poprzez wymieszanie składników i granulację powstałej mieszaniny, **znamienny tym**, że wymieszanie składników i granulację początkową prowadzi się w łopatkowym granulatorze dwuwaleowym, a granulację końcową w granulatorze bębnowym lub talerzowym pod ciśnieniem

atmosferycznym, przy czym do granulatora dwuwałowego wprowadza się stop azotanu amonu o pH=3–7 i temperaturze 120–150°C, w ilości 89–95 części wagowych, mączkę dolomitową w ilości 23,5–29,5 części wagowych, chelaty poli (kwasów asparaginowych) z miedzią, w ilości 0,08–5,5 części wagowych lub cynkiem, w ilości 0,081–5,7 części wagowych i po wymieszaniu wszystkich składników i granulacji w temperaturze 100–120°C prowadzi się granulację w granulatorze bębnowym lub talerzowym otrzymując granulát o temperaturze 70–95°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się stop azotanu amonu o stężeniu w zakresie 92–97%.

Rysunek

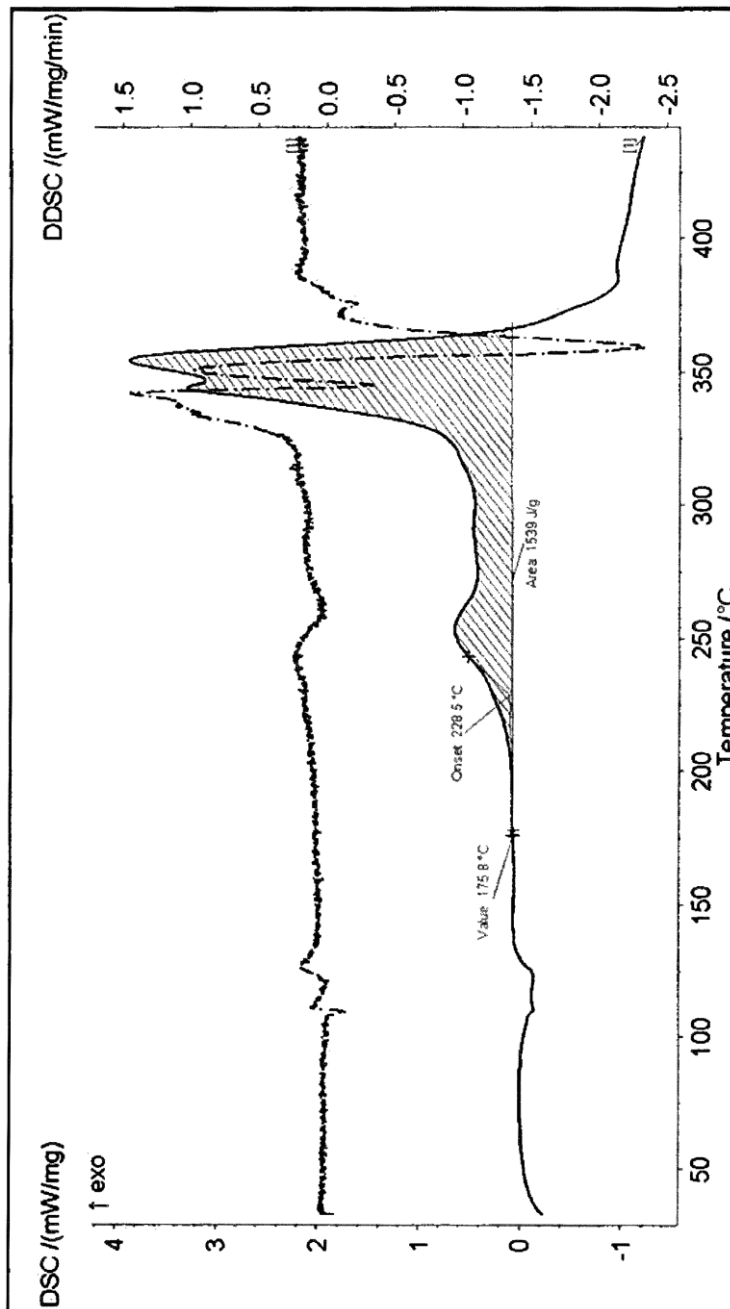


Fig. 1