

Zastosowanie wodnych polimerowych dyspersji do otoczkowania granulowanych nawozów sztucznych

Krzysztof ŻYWOCIŃSKI, Grażyna GOZDECKA, Wojciech KORPAL – Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 347-352

Wstęp

Nawożenie jest istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość wzrostu i jakość roślin, ale także na zanieczyszczenie środowiska. Obecnie dąży się do wytwarzania takich nawozów, które umożliwiłyby podnoszenie efektywności nawożenia, przy równoczesnym zmniejszaniu aplikowanej dawki. Jedną z możliwości jest stosowanie nawozów o powolnym, kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych. Wieloskładnikowe nawozy o przedłużonym czasie działania produkowane są w postaci granulatu. Ich charakterystyczną cechą jest stopniowe uwalnianie składników odżywczych przez pokrywającą granulki nawozu otoczkę [1 ÷ 3].

Materiałami stosowanymi do powlekania granulek nawozowych są między innymi siarka, woski i polimery [4, 5]. Przepuszczalność powłoki związana jest zarówno z rodzajem zastosowanego materiału do otoczkowania, jak i z obecnością dodatków, zwłaszcza nieorganicznych (ił, glina), a także przyjęty proces powlekania. Szybkość uwalniania składników może być regulowana grubością i porowatością otoczki [6 ÷ 8].

Otoczka polimerowa zdecydowanie lepiej nadaje się do kontrolowania szybkości uwalniania składników nawozu, jednak technologia otrzymywania nawozów pokrytych polimerem (PCF – *polimer coated fertilizer*) jest droga, w porównaniu do innych technologii otoczkowania nawozów.

Celem pracy było otrzymanie granulowanego, wieloskładnikowego nawozu sztucznego o przedłużonym czasie działania, przeznaczonego do drzew i krzewów iglastych, z zastosowaniem wybranych polimerowych dyspersji wodnych jako otoczek polimerowych.

Część doświadczalna

Do otrzymania wieloskładnikowego nawozu granulowanego wykorzystano surowce podane w tablicy I o stosunku NPKMg wynoszącym 7,8:5,2:5,1:3,9.

Tablica I

Zastosowane składniki do otrzymania nawozu

Lp.	Nazwa składnika	Zawartość, %
1	Siarczan amonu	14,91
2	Fosforan amonu	25,77
3	Siarczan potasu	12,27
4	Siarczan magnezu jednowodny	25,43
5	Bentonit	11,56
6	Siarczan wapnia	10,06

Cieczą granulacyjną (tab. 2), stosowaną na etapie granulacji, była woda z dodatkiem chelatów pełniących rolę mikroelementów. Dodatkowo, w skład cieczy granulacyjnej wchodził barwnik pozwalający określić zastosowanie danego nawozu.

Tablica 2

Surowce wchodzące w skład cieczy granulacyjnej

Lp.	Nazwa składnika	Zawartość, %
1	Woda	93
2	Roztwór chelatów	6
3	Barwnik	1

Zakładając, że powłoka polimerowa nawozu powinna charakteryzować się jak najmniejszą szkodliwością dla środowiska, do otoczkowania granulatu zastosowano 3 wodne dyspersje polimerowe:

A – akrylowo-alkidowa

B – alifatycznych poliuretanów

C – nitrocelulozowa.

Tablica 3

Zestawienie właściwości fizycznych badanych dyspersji polimerowych

	Dyspersja A	Dyspersja B	Dyspersja C
Gęstość, g/cm ³	1,22	1,03	1,02
Sucha masa, %	53,61	17,22	15,18

Metodyka

Granulacja

Wymieszane składniki nawozu aglomerowano metodą granulacji becznieniowej w granulatorze talerzowym. Otrzymany granulaty umieszczano w pojemnikach i suszono w warunkach pokojowych w celu lepszego scalenia się składników granulek. Następnie poddano go rozdzieleniu na frakcje na sitach. Do powlekania przeznaczono granulaty wielkości 3,15- 4,0 mm. Granulki dodatkowo pokryto powierzchniowo bentonitem, ze względu na jego właściwości ochronne przed wodą i zanieczyszczeniami.

Powlekanie granul

Proces powlekania nawozu prowadzono w granulatorze talerzowym. Emulsję do powlekania dozowano za pomocą ręcznego rozpylacza. Ilość cieczy, która była zużyta do zaaplikowania, określono na podstawie różnicy masy dozownika przed i po powlekanu. Po zakończeniu powlekania, granule umieszczono na tacy, ważono i przedstawiono w szafie klimatycznej na 24 h w temp. 50°C.

Z wysuszonego granulatu pobierano próbkę do badań rozpuszczalności, a pozostały materiał poddawano kolejnemu etapowi powlekania. Granulaty powlekano dyspersjami sześć razy, za każdym razem pobierając próby do badania szybkości rozpuszczania.

Badanie szybkości rozpuszczania

Szybkość rozpuszczania tak otrzymanego nawozu określono metodą konduktometryczną, mierząc przewodnictwo elektryczne powstałego roztworu. Proces szybkości rozpuszczania badano z wykorzystaniem konduktometru typu CC502 firmy Elmetron. Przed rozpoczęciem pomiaru szybkości rozpuszczania określano prędkość przepływu wody destylowanej przez układ.

Badanie szybkości rozpuszczania nawozu polegało na umieszczeniu próbki badanego nawozu (w ilości 10 granulek) na sitku teflonowym zamontowanym na kolumnie, przez którą przepływała woda destylowana ze stałą prędkością. Kolumna była zamontowana w taki sposób, aby poziom wody w układzie znajdował się na tej samej wysokości co otwór wylotowy w sondzie pomiarowej. Stanowiło to gwarancję takich samych warunków początkowych dla każdego z pomiarów. Pomiar przewodnictwa właściwego przesącza rozpoczynano z chwilą umieszczenia badanej próbki na sitku, jednocześnie włączając automatyczną rejestrację wyników na komputerze, do którego był podłączony konduktometr. Wynikiem przepływu wody destylowanej przez kolumnę było rozpuszczanie nawozu. Powstający roztwór omywał przepływową sondę konduktometryczną połączoną z konduktometrem, pozwalając na rejestrację zmian przewodnictwa właściwego w czasie. Przesącz zbierano w zlewce umieszczonej pod sondą. Proces był prowadzony przez okres jednej godziny, a odczyt współczynnika przewodnictwa następował co 30 s. Po upływie tego czasu odstawiano zlewkę z przesączem. Pozostały nierozpuszczony nawóz przenoszono do drugiej zlewki, a sitko przepłukiwano wodą destylowaną. Otrzymany przesącz i pozostałość nierozpuszczonego nawozu ważono na wadze analitycznej, po czym umieszczano w suszarce na okres 24 h w temperaturze 110°C i suszono do stałej masy. Na tej podstawie obliczano ilość substancji rozpuszczonej oraz ubytek masy granulatu.

Wyniki i ich opracowanie

Przy obliczaniu grubości otoczki polimerowej s po każdym powlekanii, założono idealną kulistość granulki. Przyjęto także, że polimer pokrywa całą powierzchnię granulki, a otoczka składa się z samego polimeru pozbawionego wody w procesie suszenia.

Równania pozwalające wyznaczyć grubość powłoki polimerowej:

$$r_{n+p} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_{n+p}}{4 \cdot \pi}} \quad (1)$$

gdzie:

r_{n+p} – promień granulki wraz z otoczką polimerową, mm
 V_{n+p} – objętość granulki i powłoki polimerowej, mm³

$$d_{n+p} = 2 \cdot r_{n+p} \quad (2)$$

$$d_p = d_{n+p} - d_{sr} \quad (3)$$

$$s = \frac{d_p}{2} \quad (4)$$

gdzie:

d_p – średnica otoczki polimerowej, mm
 d_{n+p} – średnica granulki wraz z otoczką polimerową, mm
 s – grubość powłoki polimerowej pokrywającej granulkę, mm.

W tabelicy 4 przedstawiono wyniki obliczeń zawartości polimeru na granulce i grubość otoczki.

Tablica 4

Wyniki obliczeń zawartości i grubości otoczki polimerowej na granulacie

Krotność powlekania	Dyspersja A		Dyspersja B		Dyspersja C	
	Zawartość polimeru w granulce, %	Grubość otoczki polimerowej, μm	Zawartość polimeru w granulce, %	Grubość otoczki polimerowej, μm	Zawartość polimeru w granulce, %	Grubość otoczki polimerowej, μm
1	15,91	129,434	4,80	46,852	0,9961	11,384
2	19,62	164,238	11,92	121,713	1,3413	15,409
3	21,27	179,859	14,63	150,992	1,6663	19,224
4	23,06	198,512	14,77	152,494	1,9785	22,829
5	23,48	202,760	14,87	153,620	2,2576	26,067
6	23,88	206,854	14,93	154,266	2,5651	29,708

Szybkość rozpuszczania granulek

Zależność szybkości rozpuszczania granulek powlekanych polimerem określono jako stosunek masy granulek rozpuszczonych w przepływającej przez kolumnę wodzie do czasu rozpuszczania:

$$Q_r = \frac{m}{\tau} \quad (5)$$

Wskaźnik spowolnienia rozpuszczania w funkcji zawartego w granulach polimeru wyrażonego udziałem masowym, otrzymano wprowadzając szybkość rozpuszczania granulek (tab. 5):

$$z = \frac{Q_{r_0}}{Q_{r_i}} \quad (6)$$

gdzie:

m – masa rozpuszczonego nawozu w przesączu, kg
 τ – czas rozpuszczania, s
 Q_{r_0} – szybkość rozpuszczania granulek nawozu niepowlekanego, kg/s
 Q_{r_i} – szybkość rozpuszczania granulek po i -tym powlekanii dyspersją polimerową, kg/s.

Tablica 5

Wyniki oznaczenia wskaźnika szybkości spowolnienia rozpuszczania na podstawie stopnia rozpuszczenia nawozu

Krotność powlekania	Dyspersja A		Dyspersja B		Dyspersja C	
	Wskaźnik spowalnienia szybkości rozpuszczania	% nawozu rozpuszczonego	Wskaźnik spowalnienia szybkości rozpuszczania	% nawozu rozpuszczonego	Wskaźnik spowalnienia szybkości rozpuszczania	% nawozu rozpuszczonego
	z		z		z	
0	1,00	49,95	1,0	49,13	1,0000	49,95
1	23,00	1,82	2,6	17,42	1,3855	26,79
2	115,00	0,34	23,5	2,56	1,6084	27,98
3	230,00	0,16	77,8	0,76	5,6098	11,95
4	8,21	4,70	308,3	0,19	4,3396	11,13
5	115,00	0,34	334,0	0,18	5,1111	9,85
6	230,00	0,18	355,8	0,17	4,6000	9,84

Na podstawie otrzymanych wyników wyprowadzono równania opisujące funkcje:

- zależności szybkości rozpuszczania nawozu w funkcji zawartości polimeru:

$$Q_r = a \cdot e^{b \cdot x_p} \quad (7)$$

- zależności wskaźnika spowolnienia szybkości rozpuszczania granulek nawozu w funkcji zawartości polimeru:

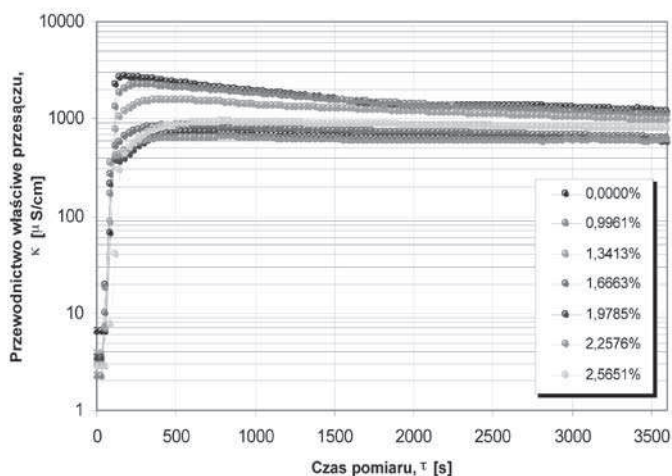
$$z = a \cdot e^{b \cdot x_p} \quad (8)$$

- zależności procentu nawozu rozpuszczonego w funkcji zawartości polimeru w granulce:

$$Q_\tau = a \cdot e^{b \cdot x_p} \quad (9)$$

Współczynniki powyższych równań obliczono metodą regresji liniowej.

W początkowym okresie prowadzenia pomiarów przewodnictwa właściwego następował gwałtowny jego wzrost, a i po osiągnięciu wartości maksymalnej następował łagodny spadek. Ten okres spadku wartości przewodnictwa właściwego opisać można zależnością zbliżoną do funkcji wykładniczej w odniesieniu do czasu pomiaru. Na rysunku 1 przedstawiono przykład zmian przewodnictwa właściwego przesącza z rozpuszczania granulek od czasu procesu dla dyspersji C, w zależności od zawartości polimeru.



Rys. 1. Zmiany przewodnictwa właściwego przesączu κ w zależności od zawartości polimeru; % w czasie rozpuszczania granulek powlekanymi dyspersją C

Analiza przebiegu krzywych na rysunku 1 wykazuje, że po osiągnięciu maksimum można je opisać zmodyfikowaną zależnością:

$$\frac{\kappa_V}{\tau} = a \cdot e^{b\tau} \quad (10)$$

Współczynnik a równania (10) jest funkcją zawartości polimeru w granulce, natomiast pewne różnice w wartościach współczynnika b wynikają prawdopodobnie z błędów oznaczeń. Wartości współczynników a i b w zakresie zmian zawartości polimeru w granulce zebrano w tabelicy 5.

Tabela 5

Wartości współczynników a i b równania (10) wyznaczone metodą regresji

	Krotność powlekania					
	1	2	3	4	5	6
Dyspersja A						
Zawartość polimeru,%	15,91	19,62	21,27	23,06	23,48	23,88
a	420,66	368,98	145,84	5,41	8,01	7,42
b	-1,150	-1,322	-1,297	-0,957	-1,039	-1,023
R ² ,%	99,81	99,43	98,66	98,87	98,96	99,37
Dyspersja B						
Zawartość polimeru,%	4,80	11,92	14,63	14,77	14,87	14,93
A	$4,46 \cdot 10^{-11}$	675,82	42,36	72,73	97,04	199,72
B	3,319	-1,155	-1,277	-1,336	-1,403	-1,511
R ² ,%	96,91	96,33	99,51	99,72	98,69	98,82
Dyspersja C						
Zawartość polimeru,%	0,9961	1,3413	1,6663	1,9785	2,26	2,57
A	13897,78	6733,47	2837,65	1925,74	1152,41	1400,09
B	-1,319	-1,247	-1,150	-1,116	-1,047	-1,116
R ² ,%	99,90	99,95	99,97	99,99	99,93	99,98

Równanie zmian przewodnictwa elektrolitycznego właściwego w funkcji czasu rozpuszczania i zawartości polimeru w granulkach, dla poszczególnych dyspersji przedstawiono poniżej:

– dyspersja A:

$$\frac{\kappa_V}{\tau} = (1419,5 - 59,428 \cdot x_p) \tau^{-1,131} \quad (11)$$

– dyspersja B:

$$\frac{\kappa_V}{\tau} = (2975,2 - 193,88 \cdot x_p) \tau^{-1,336} \quad (12)$$

– dyspersja C:

$$\frac{\kappa_V}{\tau} = 13203 \cdot x_p^{-2,7067} \tau^{-1,166} \quad (13)$$

Wnioski

Analizując otrzymane wyniki powlekania i rozpuszczania nawozu granulowanego można sformułować następujące wnioski:

1. Zawartość polimeru w granulce rośnie z każdym kolejnym powlekanem, co charakteryzuje procent zawartości polimeru na granulce (x_p).
2. Pokrycie granulek warstwą polimerową w znacznym stopniu ogranicza rozpuszczalność nawozów. Wpływ grubości powłoki polimerowej na szybkość rozpuszczania granulek może być opisany następującym wzorem ogólnym:

$$Q_r = a \cdot e^{bx_p}$$

3. Zależność zmian przewodnictwa właściwego w funkcji czasu rozpuszczania i zawartości polimeru w granulkach można opisać wzorem:

$$\frac{\kappa_V}{\tau} = a \tau^b$$

Wyższa zawartość suchej masy w danej emulsji powoduje powstawanie powłok o większej grubości znacząco zmniejszając szybkość rozpuszczania granulek nawozu w porównaniu do emulsji o mniejszej zawartości suchej masy. Pozwala to także na zmniejszenie ilości warstw polimeru i skrócenie czasu powlekania granulatu.

Literatura

1. Domoradzki M., Korpala W., Weiner W.: *Otoczkowanie nasion buraka ćwikłowego preparatem Chitosan i zarodnikami grzybów Trichoderma viride i Phytium oligandrum*. CHEMIK 2008, **9**, 459-460.
2. Tzika M., Alexandridou S., Kiparissides C.: *Evaluation of the morphological and release characteristics of coated fertilizer granules produced in a Wurster fluidized bed*. Powder Technology 2003, **132**, 16–24.
3. Denis C., Hemati M., Chulia D., Lanne J.-Y., Buisson B., Daste G., Elbaz F.: *A model of surface renewal with application to the coating of pharmaceutical tablets in rotary drums*. Powder Technology 2003, **130**, 174–180.
4. Tomaszewska M., Jarosiewicz A.: *Inteligentne nawozy*. CHEMIK 2006, **6**, 328-332.
5. Tomaszewska M., Jarosiewicz A.: *Polysulfone coating with starch addition in CRF formulation*. Desalination 2004, **163**, 247-253.
6. Koshino M.: *Fertilizer Technology and Use*. Soil Science Society 1971.
7. Bluin G.M., Rindt D.W., Moore O.E.: *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 1971, **19**, 801–808.
8. Rindt D.W., Bluin G.M., Getsinger J.G.: *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 1968, **16**, 773–778.

Mgr inż. Krzysztof ŻYWOCIŃSKI jest absolwentem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy (2007). Obecnie pracuje na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania naukowe – granulacja becznieniowa.

Dr inż. Grażyna GOZDECKA jest absolwentką Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Doktorat obroniła na Wydziale Nauk o Żywności i Żywieniu Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (2005). Obecnie pracuje na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy. Zainteresowania, to technologia żywności.

Dr hab. inż. Wojciech KORPAL ukończył Wydział Chemii Spożywczej Politechniki Łódzkiej (1970). Doktorat obronił na Wydziale Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej (1980). Jego zainteresowania naukowe koncentrowały się na operacjach z udziałem ciał stałych, przesiewaniu, aglomeracji oraz technologii nawozów granulowanych o sterowanej rozpuszczalności.