

OPRACOWANIE I WDROŻENIE INNOWACYJNYCH, PROEKOLOGICZNYCH, WIELOSKŁADNIKOWYCH NAWOZÓW ZAWIESINOWYCH Z SUBSTANCJAMI HUMUSOWYMI

WSTĘP

W ramach realizacji projektu opracowano sposoby otrzymywania zawieszinowych nawozów wieloskładnikowych opartych na bazie substancji humusowych. Podstawą do realizacji projektu była potrzeba opracowania efektywniejszych metod gospodarowania zasobami przyrodniczymi. Dążono do uzyskania nawozów, które nie będą pogarszały jakości gleb uprawnych. Podczas prac badawczy skupiono się na maksymalizacji wykorzystania przez rośliny składników odżywczych z nawozów. W projekcie opracowano podstawowe zagadnienia związane z aktywacją substancji humusowych rodzimego pochodzenia. Opracowanie objęło aktywowanie substancji humusowych, dobierając odpowiedni skład zawiesziny bazowej do nawozów zawieszinowych, składającej się z układu woda – mączka węgla brunatnego – ewentualnie aktywator (CaO, KOH, NaOH). Celem było uzyskanie maksymalnego stopnia wyekstrahowania, przy optymalnych właściwościach reologicznych. Zawiesziną bazową wykorzystano następnie do opracowania wieloskładnikowych (PK, NPK) nawozów zawieszinowych z substancjami humusowymi.

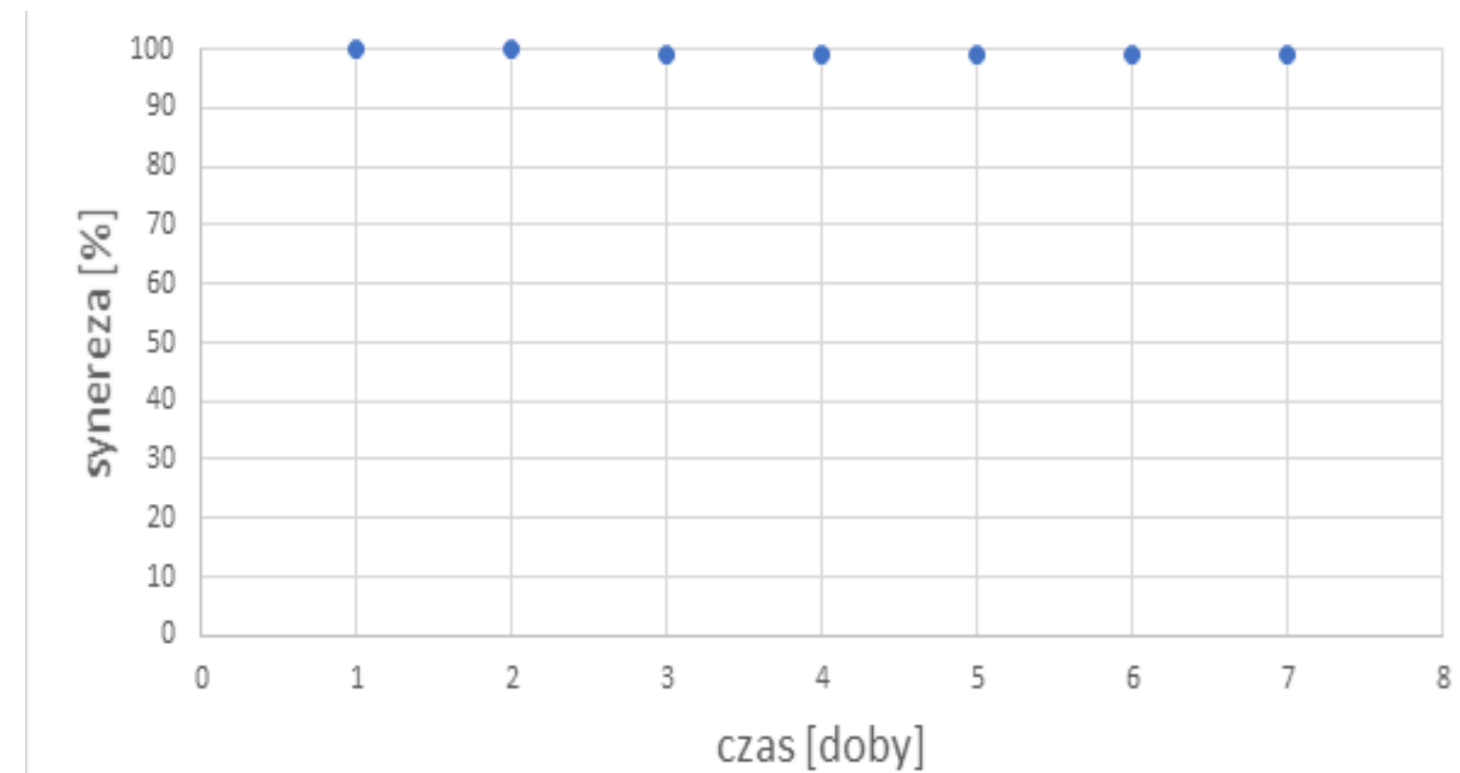
MATERIAŁY I METODY

Aktywowanie substancji humusowych NaOH, KOH, CaO

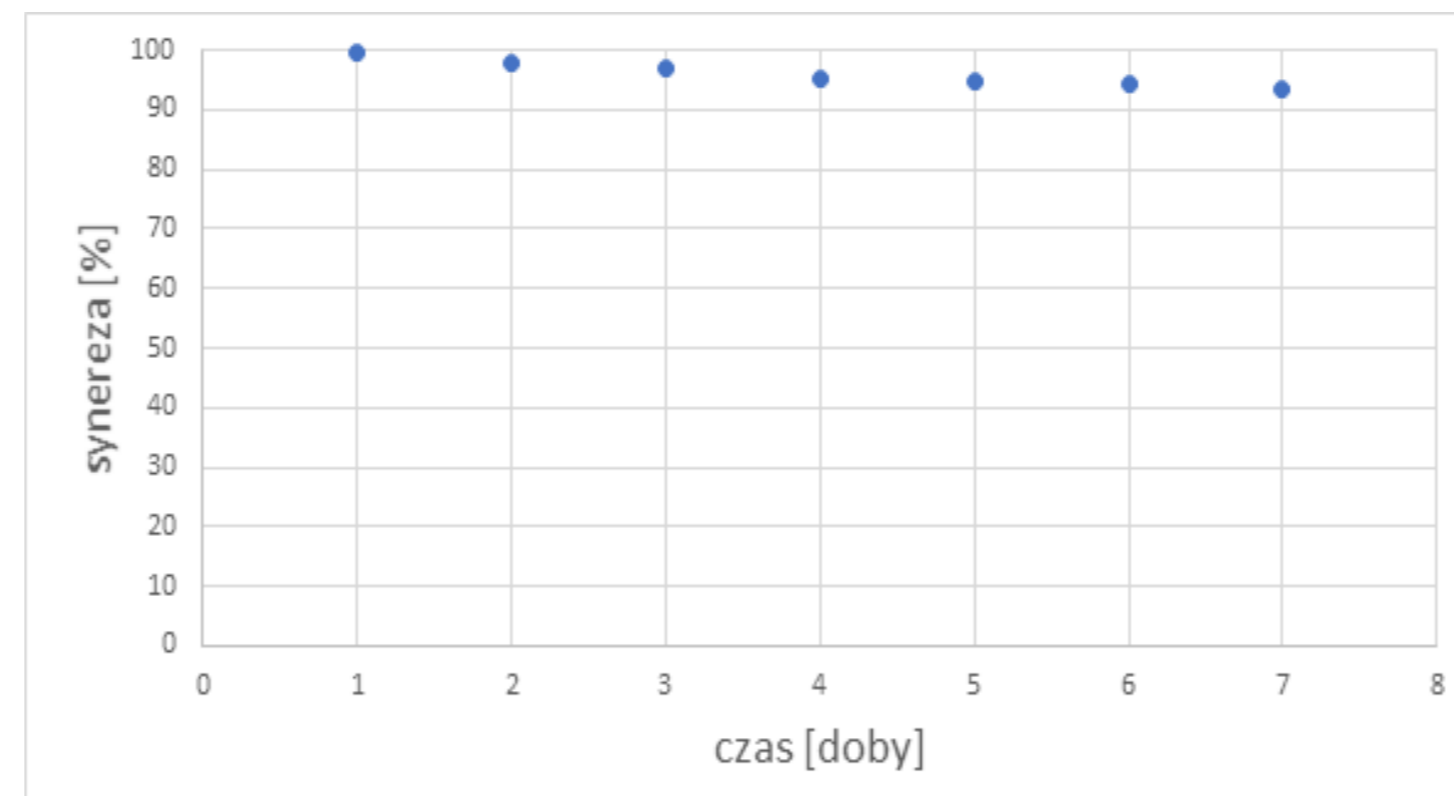
Doświadczenie polegało na wytworzeniu wodnej zawiesziny surowca humusowego oraz aktywatora substancji humusowych. W tym celu w mieszalniku umieszczano wodę, surowiec humusowy oraz aktywator w odpowiednich proporcjach. Następnie dokonywano pomiaru pH oraz temperatury i uruchamiano mieszadło. Czas przebywania w mieszalniku wynosił 10 min. W trakcie mieszania, co 1 minutę dokonywano pomiaru pH oraz temperatury. Otrzymaną mieszaninę przelano do kubka wylewowego w celu zbadania wylewalności. Pozostałą część przelano do cylindra o pojemności 1000 ml. Po 60 min. dokonywano ponownego pomiaru analizowanych parametrów (pH, T). Następnie co 24 h badano pH, oraz wylewalność wszystkich próbek nawozowych.

Badania nad możliwościami otrzymania stabilnych reologicznie nawozów zawieszinowych na bazie surowca humusowego.

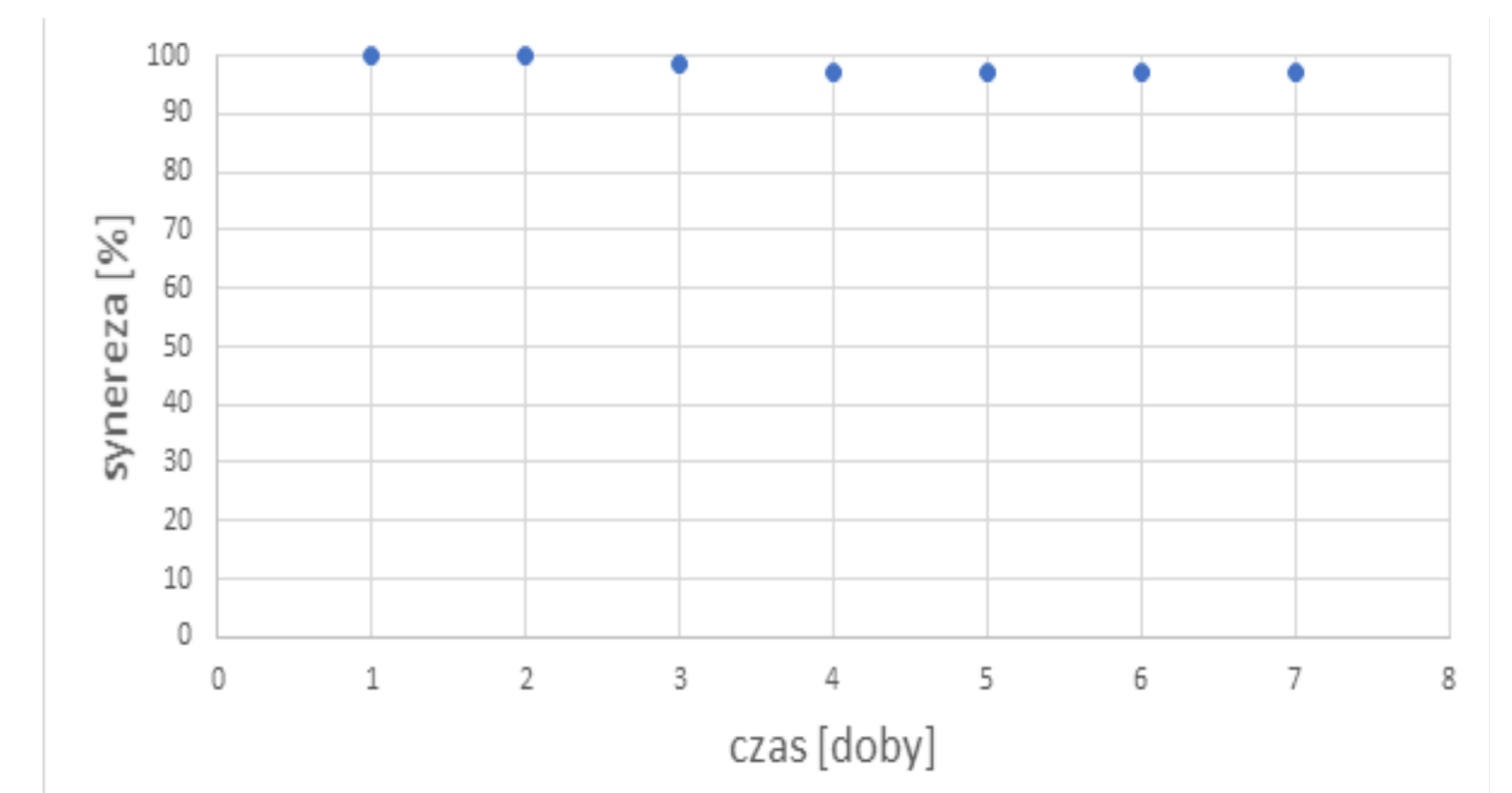
Doświadczenie polegało na wytworzeniu wodnej zawiesziny surowca humusowego, surowców zawierających składniki nawozowe oraz ewentualnie aktywatora substancji humusowych. W tym celu w mieszalniku umieszczano wodę, surowiec humusowy oraz ewentualnie aktywator w odpowiednich proporcjach. Czas przebywania w mieszalniku wynosił 5 min. Otrzymaną zawiesziną przelewano do kubka wylewowego o średnicy $\phi = 6$ mm w celu zbadania lejności (lepkości) oraz wykonywano próby wylewalności. Pozostałą część przelano do cylindra o pojemności 1000 ml. Następnie przez 7 dni co 24 h badano synerżę, czyli ilość klarownej cieczy nad słupem cieczy (zawiesziny). Po 7 dniach nawóz homogenizowano i ponownie badano.



Rys. 1. Zależność stopnia synerży od czasu dla próbki PK 8-12 bez wstępnej aktywacji SH (superfosfat, KCl, SH, stabilizator).



Rys. 2. Zależność stopnia synerży od czasu dla próbki NPK 3-7-10 otrzymanej na bazowej zawieszinie humusowej (fosforyt, KCl, mocznik, SH, aktywator).



Rys. 3. Zależność stopnia synerży od czasu dla próbki PK 8-12 otrzymanej na bazowej zawieszinie humusowej (fosforyt, KCl, SH, aktywator).

WYNIKI

NPK 3-7-10 – bez wstępnej aktywacji SH

Układ charakteryzował się całkowitą stabilnością przez cały okres obserwacji. Nie stwierdzono sedymentacji. Po przyłożeniu niewielkich naprężeń ścinających natychmiast następował spadek lepkości pozornej. Stwierdzono wylewalność na poziomie 99%, lejność = 8 s; lejność po 7 dniach = 8,4 s; $d = 1204$ kg/m³, Corg = 5,24% w/w, SH (analiza w nawozie) = 9,04% w/w.

PK 8-12 - bez wstępnej aktywacji SH

Nawóz charakteryzował się korzystnymi właściwościami reologicznymi oraz aplikacyjnymi. Stwierdzono wylewalność na poziomie 98%, lejność = 7,72 s; lejność po 7 dniach = 9,4 s; $d = 1288$ kg/m³, pH = 3,05, Corg = 4,48% w/w, SH (analiza w nawozie) = 7,71% w/w. Stwierdzono zjawisko synerży. Zmianę wartości stopnia synerży w czasie przedstawiono na Rys. 1.

NPK 3-7-10 – otrzymane na bazowej zawieszinie humusowej

Badana zawieszina nawozowa przez cały okres obserwacji charakteryzowała się korzystnymi właściwościami reologicznymi. Stwierdzono wylewalność na poziomie 99%, lejność = 8,8 s; lejność po 7 dniach = 9,0 s; $d = 1280$ kg/m³, pH = 9,25, Corg = 5,28% w/w, SH (analiza w nawozie) = 9,10% w/w. Zależność zmiany wartości stopnia synerży w czasie przedstawiono na Rys. 2.

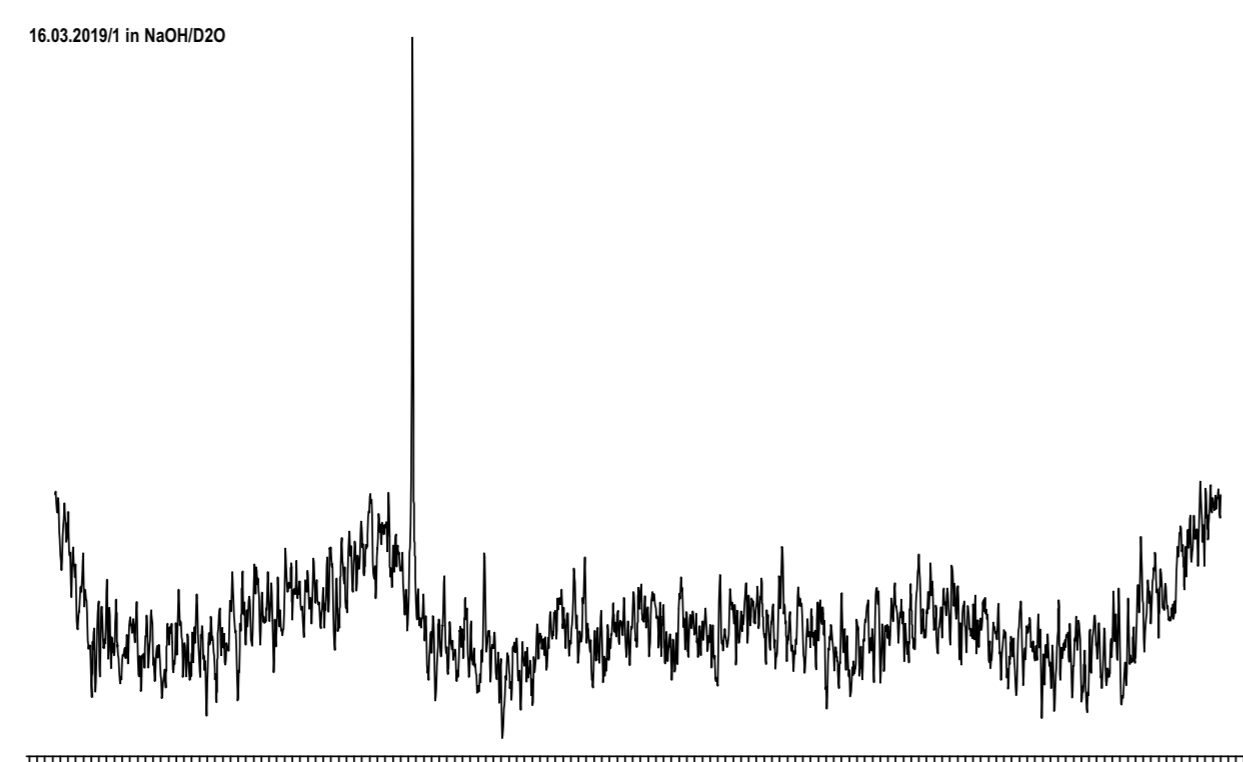
PK 8-12 otrzymane na bazowej zawieszinie humusowej

Zawieszinowy układ nawozowy o takim składzie charakteryzował się korzystnymi właściwościami reologicznymi. Stwierdzono wylewalność na poziomie 97%, lejność = 10,2 s; lejność po 7 dniach = 9,9 s; $d = 1340$ kg/m³, pH = 8,87, Corg = 5,42% w/w, SH (analiza w nawozie) = 9,34% w/w. Stwierdzono synerżę. Przebieg wartości stopnia synerży w zależności od czasu przedstawiono na Rys. 3.

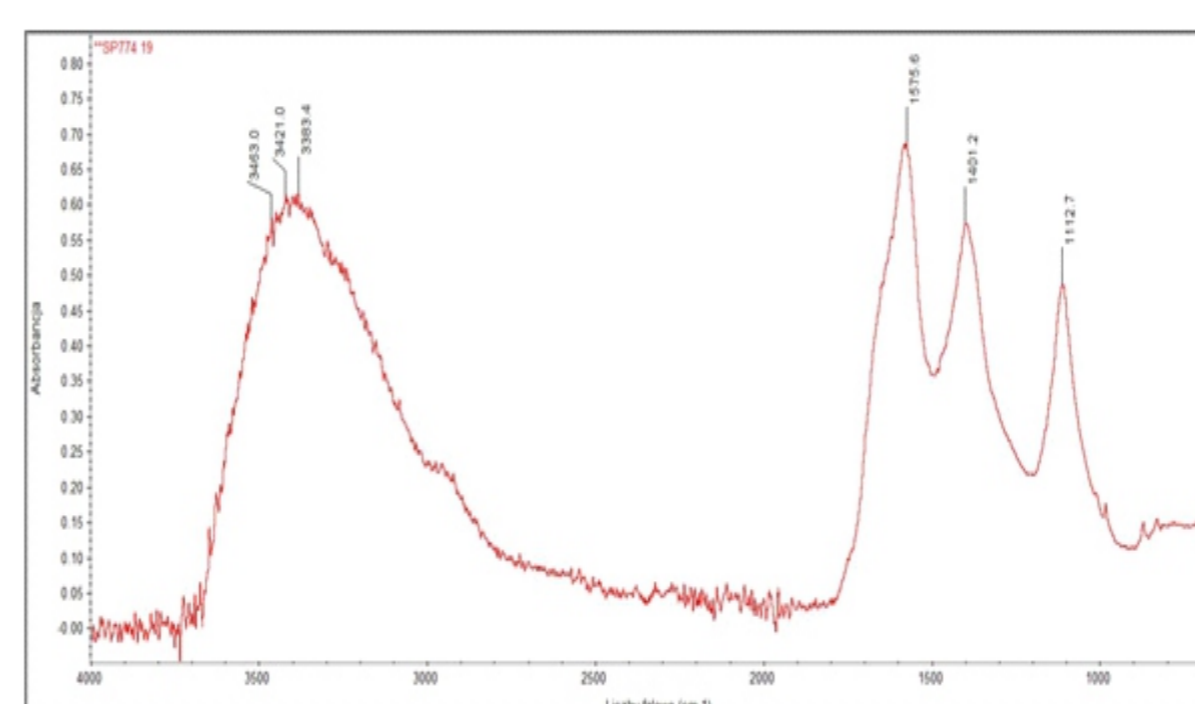
Na podstawie wyników uzyskanych podczas analizy ilościowej wykonanej za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) Rys. 4, NMR Rys. 9, techniki termogravimetrycznej (TGA) Rys. 5, połączonej z techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) Rys. 6., techniki spaleniowej z detekcją chromatograficzną (analiza elementarna), spektroskopii UV-Vis, techniki dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) Rys. 7, chromatografii jonowej (IC) oraz techniki fluorescencji rentgenowskiej (XRF) potwierdzono, że badana próbka to sól kwasu humusowego o składzie pierwiastkowym przedstawionym w Tab. 1:

Tab. 1. Skład pierwiastkowy zawiesziny bazowej

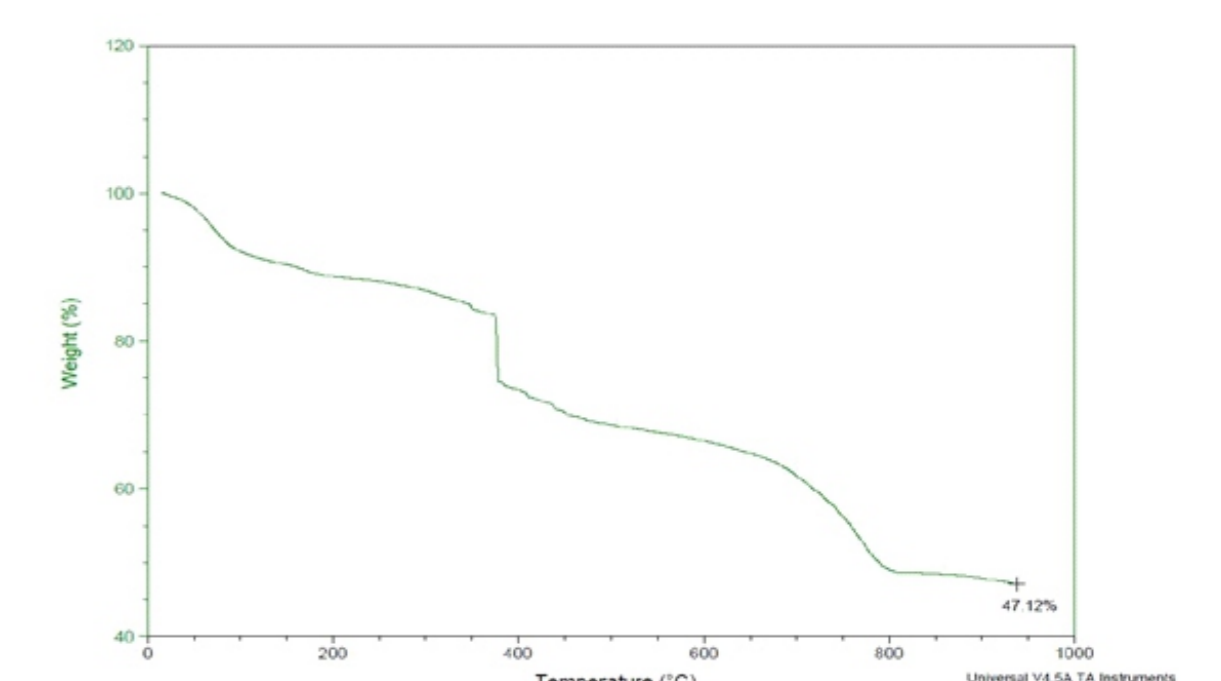
Lp.	Pierwiastek	Zawartość [%]
1.	C	14,51
2.	H	1,28
3.	N	0,44
4.	O	18,49
5.	K	30,82
6.	SO ₄	29,56
7.	Ca	2,08
8.	Cl	1,36
9.	Fe	0,73
10.	Na	0,51
11.	Mg	0,12
12.	Al	0,06



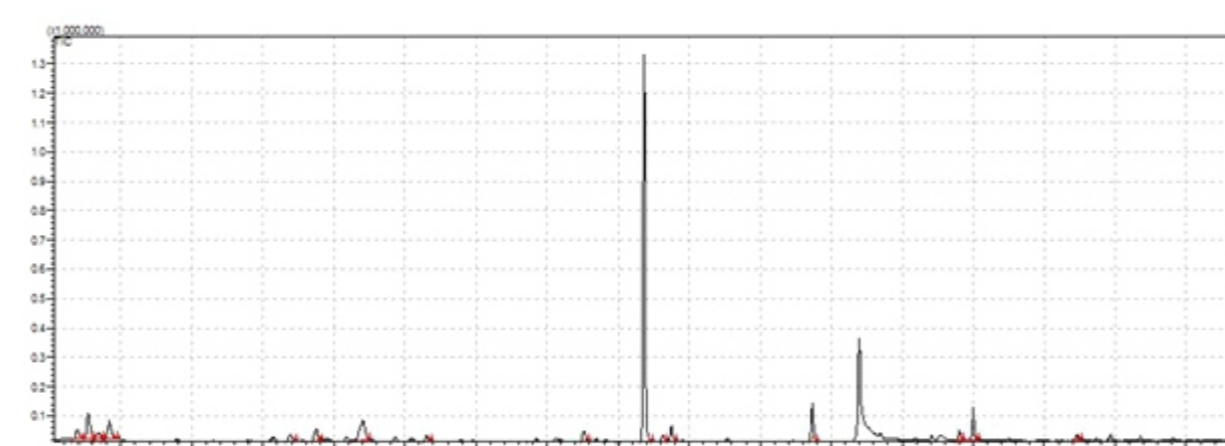
Rys. 9. Widmo NMR układu woda-SH-aktywator.



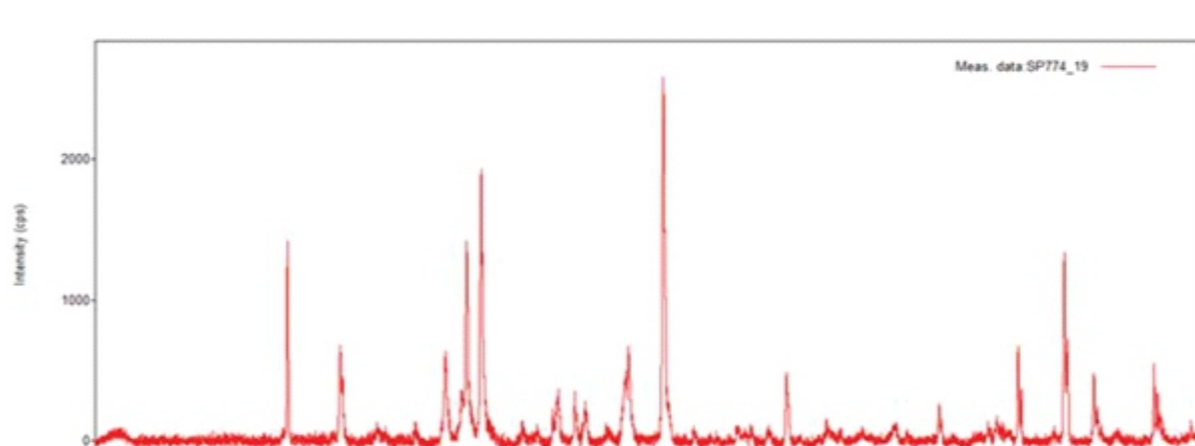
Rys. 4. Widmo IR próbki „Huminiak potasu” wykonane za pomocą spektrometru FT-IR iS10.



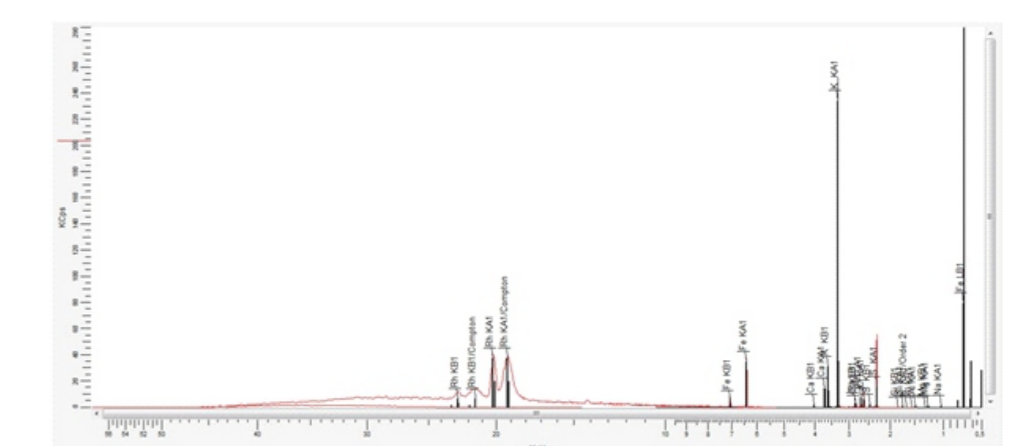
Rys. 5. Przebieg krzywej TGA dla próbki „Huminiak potasu”, wykonany za pomocą termogravimetru SDT Q600.



Rys. 6. Chromatogram próbki „Huminiak potasu”, wykonany za pomocą chromatografu gazowego Shimadzu GC-2010Plus sprzężonego z detektorem mas



Rys. 7. Dyfraktogram próbki „Huminiak potasu”, wykonany za pomocą spektrometru XRD model Rigaku Miniflex 600.



Rys. 8. Widmo XRF próbki „Huminiak potasu”, wykonane za pomocą spektrometru WD-XRF S8 Tiger firmy Bruker.

LITERATURA

- [1] Daj J., Patti A.F., Saito K.; Recent developments in chemical degradation of lignin: catalytic oxidation and ionic liquids; Tetrahedron Letters; V. 57, Issue 45, Nov. 2016, s. 4945-4951
- [2] Ng E-L, Schefe C.R., Cavagnaro T.R., Patti A.F.; Where the elements go when it rains: carbon and nutrient stocks of soil amended with stabilised organic matter.
- [3] Patti R. E., Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health
- [4] Rose M. T., Patti A. F., Little K. R., Brown A. L., Jackson W. R., Cavagnaro T.R.; A Meta-Analysis and Review of Plant of Plant-Growth Response to Humic Substances: Practical Impactions for Agriculture; Advances in Agronomy, 124, 2014, s.37-89
- [5] Thi Tran C.K., Rose M.T., Cavagnaro T.R., Patti A.F.; Lignite amendment has limited impacts on soil microbial communities and mineral nitrogen availability; Applied Soil Ecology; 95; Nov. 2018, s. 140-150;
- [6] Mikkelsen R.L.; Humic Materials for Agriculture; Better Crops/Vol. 89 (2005, No. 3)
- [7] Zimmer G. F., Mayhew L.; Humic Substances in Biological Agricultural Systems; ACRES, Jan-Feb 2004 Vol. 34, Nos. 1&2
- [8] The Use of Humic Substances in Agriculture: Origins, Science and Applications; Astute Communications, Calgary, Alberta, Copyright Catherine Leonard 2012
- [9] Cooper L., Abi-Ghanem R.; The Value of Humic Substances in the Carbon Lifecycle of Crops: Humic Acids, Fulvic Acids, and Beyond; AgroPages Article, December 2016
- [10] Hoffmann K., Huculak-Mączka M., Efektywność procesu pozyskiwania kwasów huminowych z węgla brunatnego w zależności od czasu i temperatury ekstrakcji alkalicznej, Przem. chem., 91, 2012, 5, s. 749-753
- [11] Huculak-Mączka M., Wykorzystanie węgla brunatnego jako źródła materii organicznej i substancji mineralnych w nawożeniu, praca doktorska, 2013
- [12] Mikla D., Aktywowanie surowców ilastych do stabilizacji zawieszin nawozowych – praca doktorska, 2010
- [13] Górecki H., Hoffmann J., Nawozy zawieszinowe - nowa generacja nawozów rolniczych i ogrodniczych, Przem. chem., 74, 1995, 3, s. 87-90
- [14] Palgrave D.A., Fluid fertilizer science and technology, Marcel Dekker, New York, 1991

Projekt dofinansowany z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach RPO WD 2014-2020: „Opracowanie i wdrożenie innowacyjnych, proekologicznych, wieloskładnikowych nawozów zawieszinowych z substancjami humusowymi przez Chemfari Sp. z o.o.”

Wartość projektu: 164,427,50 PLN

Dofinansowanie projektu z UE: 109,423,20 PLN