

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 248271 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **446766**

(22) Data zgłoszenia: **2023.11.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.05.19 BUP 20/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.11.17 WUP 46/2025**

(51) MKP:

C05G 3/40 (2020.01)

C05G 5/40 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:
**UNIWERSYTET ROLNICZY IM. HUGONA
KOŁŁĄTAJA W KRAKOWIE, Kraków, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:
EDYTA MOLIK, Kraków, PL
MARCIN NIEMIEC, Kraków, PL
MONIKA KOMOROWSKA, Kraków, PL
PIOTR SZATKOWSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Maciej Czarnik, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Nawóz o kontrolowanym uwalnianiu z dodatkiem kompozytu biodegradowalnego i sposób jego wytwarzania

PL 248271 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy nawozu o kontrolowanym uwalnianiu z dodatkiem kompozytu biodegradowalnego i sposobu jego wytwarzania.

Termin nawozy mineralne odnosi się do związków chemicznych (lub ich mieszanin), mających w swoim składzie pierwiastki odżywcze niezbędne do życia roślin, powstałe w wyniku przeróbki kopalin lub syntezy. Oprócz nawozów sztucznych, do źródeł substancji odżywczych należą nawozy organiczne i biologiczne.

Podziału nawozów sztucznych można dokonać na podstawie różnych kryteriów, między innymi: udział składnika pokarmowego: pozwala rozróżnić nawozy azotowe, potasowe, fosforowe, wapniowe, wieloskładnikowe; stan skupienia: nawozy stałe i płynne; szybkość działania: szybko działające, wolno działające, o kontrolowanym uwalnianiu substancji odżywczych; oddziaływanie na pH gleby: nawozy zakwaszające, odkwaszające i niezmieniające odczynu gleby.

Wśród nawozów komercyjnych najczęściej stosowane są nawozy szybko działające (QRF), rozpuszczalne w wodzie. Taki preparat po zaaplikowaniu w glebie o odpowiedniej wilgotności w bardzo krótkim czasie uwolni wszystkie pierwiastki odżywcze. Oznacza to, że dostarczanie składników nie jest dopasowane do faktycznego zapotrzebowania roślin, które zmienia się w zależności od etapu rozwoju rośliny. Taki mechanizm jest niekorzystny nie tylko pod względem fizjologii i wzrostu roślin, przynosi również straty ekonomiczne i ma negatywny wpływ na środowisko. Z kolei nawozy o spowolnionym (SRF) i kontrolowanym (CRF) działaniu uwalniają substancje w sposób, który pozwala na dostosowanie się do sekwencyjnego zapotrzebowania roślin na składniki odżywcze. W ten sposób zapewniają dużo większą efektywność wykorzystania składników odżywczych i zwiększenie plonów.

Nawozy CRF definiowane są jako nawozy zawierające składnik pokarmowy w postaci, której roślina nie może natychmiast wchłonąć. Są zazwyczaj powlekane lub kapsułkowane przy użyciu materiałów umożliwiających kontrolę tempa, mechanizmu i czasu uwalniania składników odżywczych. To właśnie możliwość kontroli uwalniania substancji jest głównym czynnikiem odróżniającym nawozy CRF od SRF.

W stanie techniki znanych jest wiele nawozów CRF opartych na zastosowaniu PLA oraz soli nieorganicznych. Niestety posiadają one wiele wad i niedogodności. Między innymi wadą jest fakt, że przy ich produkcji często stosowane są toksyczne rozpuszczalniki, a jej produktami ubocznymi są ścieki i odpady przemysłowe. Taka produkcja nie jest przyjazna pracownikowi i naraża go na kontakt z substancjami powodującymi zagrożenie zdrowia. Inną ważną niedogodnością jest fakt, że wydzielanie się soli ze znanych nawozów CRF często jest niestabilne, niesystematyczne oraz nieprzewidywalne i często jest uzależnione od ilości dostępnej soli na zewnętrznej warstwie granulki, dlatego ciężko jest kontrolować tempo uwalniania.

Z amerykańskiego opisu patentowego numer US9266787 B2 znane są granulowane nawozy i proces ich wytwarzania. Ujawnione nawozy zapewniają kontrolowane uwalnianie korzystnych dla rośliny składników w tym mikro- i makroelementów. Ponadto ujawnione nawozy charakteryzują się tym, że mają formę granulek pokrytych biodegradowalnym polimerem (biopolimerem). Ujawniona kompozycja biopolimerowa zawiera na przykład polilaktyd (PLA). Zgodnie z opisem patentowym numer US9266787B2 ilości powłoki biopolimerowej, takiej jak PLA, wynoszą od 1,0 do 10% wagowych, korzystnie od 1,0 do 5% wagowych, a grubość powłoki biopolimerowej wynosi od 50 do 500 mikronów. Nawóz może zawierać pierwiastki biogenne takie jak azot, fosfor i/lub związki potasu. Dodatkowo nawóz może zawierać co najmniej jeden ze składników z grupy: syrop kukurydziany, syrop o wysokiej zawartości fruktozy, syrop trzcinowy, syrop ryżowy i syrop glukozowy, który jest mieszany z biopolimerem przed pokryciem uzyskaną mieszaniną granul nawozu. Ponadto nawóz może zawierać dodatkowy składnik, nakładany na pierwszą powłokę kompozycji biopolimerowej celem zabezpieczenia jej przed wilgocią, wybrany z grupy: polioctanu winylu, wosków, mieszaniny polimerów, parafin, wosków mikrokryształicznych. Powłoka uszczelniająca jest nakładana na powierzchnię granulek nawozu pokrytych biopolimerem przez polewanie, natryskiwanie hydrauliczne lub natryskiwanie pneumatyczne. Nawóz o kontrolowanym uwalnianiu według wynalazku ma inny skład niż nawóz ujawniony w dokumencie patentowym numer US9266787 B2 i nie jest koniecznym stosowanie przy jego produkcji dodatkowych składników wskazanych w amerykańskim dokumencie patentowym numer US9266787 B2.

Z międzynarodowego zgłoszenia patentowego numer WO2010039865 A2 znany jest biodegradowalny system dostarczania substancji chemicznych zawierający materiał polimerowy (do uwalniania

związków chemicznych) w postaci matrycy polimerowej; drugi materiał polimerowy włączony do materiału matrycy polimerowej; oraz związek chemiczny włączony do materiału matrycy polimerowej. Materiał matrycy polimerowej jest hydrofobowym materiałem polimerowym, a włączony drugi materiał polimerowy jest hydrofilowym materiałem polimerowym lub materiał matrycy polimerowej jest hydrofilowym materiałem polimerowym, a włączony drugi materiał polimerowy jest hydrofobowym materiałem polimerowym. Związkiem chemicznym może być związek wybrany z grupy składającej się z: nawozu, składnika odżywczego, składnika mineralnego, regulatora wzrostu roślin, feromonu, pestycydu. Hydrofobowy materiał matrycy polimerowej może stanowić polilaktyd. Nawóz według wynalazku ma inny skład i zawiera między innymi pierwiastki biogenne. Ponadto w niniejszym wynalazku nie jest konieczne podwójne otoczkowanie granulek nawozu.

Dodatkowo, kompozycja agrochemiczna o kontrolowanym uwalnianiu (oraz sposób jej wytwarzania) zawierająca polilaktyd oraz sadzę techniczną znana jest z międzynarodowego zgłoszenia patentowego numer WO2022165355 A1. Ujawniona kompozycja zawiera: matrycę oraz kompozycję chemiczną zawartą w matrycy. Kompozycja agrochemiczna o kontrolowanym uwalnianiu może mieć postać granul lub płatków, a matryca zawiera wypełniacz w postaci biodegradowalnego polimeru, którym może być polilaktyd, w ilości od około 10% wagowych do około 98% wagowych. Ujawniona kompozycja może także zawierać sole nieorganiczne. Ponadto kompozycja agrochemiczna o kontrolowanym uwalnianiu może zawierać środek zapobiegający negatywnemu wpływowi promieniowania UV, którym może być sadza techniczna (carbon black). Nawóz według wynalazku ma inny skład i nie jest koniecznym, aby zawierał tak wiele składników. Dzięki temu jest całkowicie biodegradowalny i przyjazny środowisku, a także łatwy do wyprodukowania.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie funkcjonalnego materiału kompozytowego o osłonie z polimeru biodegradowalnego z dodatkiem włókien naturalnych, przeznaczonego do zastosowania jako nawóz sztuczny o kontrolowanym, stabilnym i systematycznym uwalnianiu składników odżywczych. Kolejnym celem było opracowanie sposobu otrzymywania takiego nawozu.

Istotę wynalazku stanowi nawóz o kontrolowanym uwalnianiu z dodatkiem kompozytu biodegradowalnego zawierający polilaktyd oraz sole nieorganiczne charakteryzujący się tym, że zawiera: od 65 do 80% mas. polilaktydu, od 15 do 35% mas. soli nieorganicznych wybranych z grupy: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ lub ich mieszaninę, oraz od 1 do 22% mas. kompozytu biodegradowalnego w postaci włókna naturalnego stanowiącego okrywą włosową zwierząt, korzystnie wełnę owczą. Wełna jest włóknem naturalnym. Do jej charakterystycznych właściwości należy wysoka higroskopijność. Dodatek takich włókien do nawozu ma wpływ na rozpuszczanie się oraz uwalnianie substancji odżywczych znajdujących się wewnątrz cząstek nawozu. Ponadto, wełna jest dobrym wypełniaczem nawozu. Wełna jest lekka i objętościowo zajmuje sporo objętości. Wraz ze wzrostem ilości zawartości wełny w wytłaczarce rośnie ciśnienie procesu i obciążenie układu plastyfikującego (co ma negatywny wpływ na pojawienie się i intensywność efektu degradacji wełny). Maksymalna zawartość wełny jaką udało się umieścić w matrycy PLA to 22% na wytłaczarce eksperymentalnej (bardzo krótkiej i niewielkiej). Jest to ilość, która generuje spore problemy technologiczne, powoduje niejednorodność wytworzonych granulek (filamentu) oraz degradację wełny. Akceptowana ilość wełny, którą można uznać za możliwą do wytlóczenia z matrycą biopolimerową i solami to 15%. Wiąże się to ze spadkiem prędkości wytwarzania i zwiększonymi narzutami energii, ale otrzymany granulat jest akceptowalny i wykazuje cechy nawozów CRF. Minimalna zawartość wełny to 1%. Już taka obecność wełny w dobrze shomogenizowanym nawozie CRF wykazuje cechy wypłukiwania soli z wnętrza granul (proces ten jest powolny).

Korzystnie, gdy nawóz o kontrolowanym uwalnianiu według wynalazku zawiera 7% mas. kompozytu biodegradowalnego, którym jest włókno naturalne stanowiące okrywą włosową zwierząt, zwłaszcza wełna owcza.

Korzystnie, gdy nawóz zawiera 70% mas. polilaktydu, który pełni funkcję fazy nośnej i jest biodegradowalnym i biokompatybilnym poliestrem wykazującym właściwości termoplastyczne. Dodatkowo jest niedrogi i łatwo dostępny i dlatego nadaje się do zastosowania w produkcji nawozów biodegradowalnych. W pracach prowadzących do niniejszego wynalazku testowano również TPS (skrobia termoplastyczna) ze względu na jej biodegradowalność, temperatury przetwórcze (obydwie poniżej 200°C), płynięcie na odpowiednim poziomie (możliwość wytłaczania) oraz na ich konkurencyjną cenę. Testowanie biotworzyw droższych nie miało sensu rynkowego ze względu na niemożliwość komercjalizacji technologii. W wyniku przeprowadzonych analiz i testów wybrano polilaktyd.

Korzystnie, gdy nawóz zawiera 23% soli nieorganicznych. Sole nieorganiczne są źródłem i nośnikami pierwiastków biogennych niezbędnych do prawidłowego wzrostu i życia roślin. Koncentracja

soli powinna być jak najwyższa ze względu na objętość zajmowanego nawozu. Im mniej soli tym więcej matrycy i wełny, czyli substancji wspomagających wydostawanie się soli z wnętrza granulki (przy jej małej ilości mały efekt nawożenia).

Nawóz według wynalazku zawiera sole nieorganiczne zawierające w swoim składzie pierwiastki biogenne z grupy składającej się z N, K, P, S, a szczególnie korzystnie, gdy są to sole nieorganiczne wybrane z grupy: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. O wyborze stosowanych soli nieorganicznych decydują ich właściwości w szczególności: skład pierwiastkowy (spośród makroelementów największe znaczenie dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin ma odpowiednia ilość dostępnego azotu, fosforu i potasu i z tego względu, składniki nawozu dobiera się tak, by zawartość N, P i K była jak najkorzystniejsza dla rozwoju rośliny), temperatura dekompozycji (przetwórstwo PLA przeprowadza się w zakresie temperatur odpowiadających temperaturom jego topnienia, tj.: 150–180°C; jednym z wariantów jego przetwarzania jest wytłaczanie, a zastosowanie tej metody do wytwarzania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu z dodatkiem PLA według wynalazku wymaga wysokiej stabilności termicznej wszystkich komponentów nawozu i powinna ona być wyższa od temperatury przetwórstwa, dzięki czemu w trakcie procesu wytłaczania nie nastąpi dekompozycja użytych związków, a ich właściwości zostają zachowane), rozpuszczalność w wodzie (wybrane sole powinny wykazywać dobrą rozpuszczalność w wodzie, co pozwala na ich zastosowanie w postaci nawozów).

Szczególnie korzystnie, gdy nawóz zawiera od 20 do 60% mas. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, korzystnie 30% mas., od 20 do 60% mas. K_2HPO_4 , korzystnie 21% mas., od 20 do 45% mas. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, korzystnie 44%. Zastosowanie zbyt dużej ilości soli K_2HPO_4 oraz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ powoduje wzrost masy zielonej rośliny kosztem plonu. Zastosowanie zbyt dużej ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ powoduje opóźnienie wzrostu roślin, słabe kwitnienie.

W innym aspekcie wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu charakteryzującego się tym, że obejmuje następujące etapy: (a) przygotowanie mieszanki soli nieorganicznych przez mielenie oraz mieszanie mechaniczne; (b) rozpuszczanie soli nieorganicznych w wodzie do nasycenia roztworów; (c) dodawanie zmielonej i pociętej wełny do nasyconego roztworu soli; (d) suszenie przez odparowanie wody z mieszaniny soli z wełną, w suszarce przez czas 24 godzin; (e) następnie rozdrobnienie i rozbicie agregatów przez mielenie lub cięcie; (f) dodanie mieszaniny otrzymanej w etapie (e) do polilaktydu; (g) wymieszanie surowców i formowanie granulatu w wytłaczarce ślimakowej, podgrzanej do temperatury z zakresu 150–180°C, w której topi się polilaktyd.

Podstawową zaletą wynalazku jest całkowita biodegradowalność nawozu i brak negatywnego wpływu na środowisko. Efektem rozkładu opracowanego nawozu jest jedynie woda, dwutlenek węgla i humus. Nawóz według wynalazku charakteryzuje się mniejszym współczynnikiem antropopresji, szczególnie w kontekście zmian klimatycznych. Dodatkową zaletą wynalazku jest nietoksyczność zarówno samego nawozu jak i produktów jego rozkładu. Kolejną zaletą wynalazku jest fakt, że produkcja nawozu nie zużywa w swojej technologii żadnych toksycznych rozpuszczalników, a jej produktami ubocznymi nie są ścieki ani odpady przemysłowe. Taka produkcja jest przyjazna pracownikowi, bez narażenia go na kontakt z substancjami powodującymi zagrożenie zdrowia. Ważną zaletą wynalazku jest fakt, że nawóz charakteryzuje się wydłużonym uwalnianiem składników pokarmowych oraz ograniczeniem strat składników pokarmowych w obszarze produkcji rolnej. Taki sposób uwalniania składników pokarmowych zapewnia ochronę wód gruntowych i powierzchniowych przed szkodliwymi skutkami przesolenia i spływu nawozu z pól uprawnych do wód. Dodatkową zaletą wynalazku jest możliwość zawrócenia biogenów, zawartych w wełnie, do procesu produkcji rolnej. Ważną zaletą wynalazku jest fakt, że nawóz znajduje zastosowanie jako nawóz sztuczny o kontrolowanym, stabilnym i systematycznym uwalnianiu składników odżywczych. Kolejną zaletą wynalazku jest możliwość produkcji opracowywanego nawozu na klasycznych liniach technologicznych do produkcji konwencjonalnych tworzyw sztucznych, np. wytłaczarki.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład 1

W celu wytworzenia nawozu CRF przygotowano substraty. Odważono PLA w postaci granul. Następnie obliczono ilość soli, która wynosi 23% masy nawozu (21 g) i na jej podstawie przygotowano odpowiednie ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ponadto sporządzono naważkę fazy wypełniającej przy założeniu, że masa wypełnienia ma stanowić 7% całkowitej masy nawozu. Masy poszczególnych składników nawozu zawiera tabela 1. Przygotowaną mieszankę soli rozpuszczono w 150 ml wody de-

stylowanej, a następnie zalano nią odważoną ilość wypełnienia (wełny), umieszczoną w naczyniu. Następnie naczynie umieszczono w suszarce na czas 24 godzin w celu odparowania wody. Po wyjęciu z suszarki rozdrobiono fazę wypełniającą i sole, a następnie dodano je do ekstrudera do polimeru PLA uzyskując finalny nawóz.

W ramach przeprowadzonych badań zaobserwowano, że niższa zawartość PLA powoduje gwałtowny spadek płynięcia (MFI) całej masy w układzie plastyfikującym, co powoduje większe zużycie energii, oraz co bardzo niekorzystnie degradację biotworzywa matrycy tworzącej granulki (PLA). Natomiast zbyt wysoka zawartość PLA powoduje, że niewielka ilość dostępnych soli w nawozie daje niewystarczające uwalnianie, i większość masy nawozu stanowi nośnik polimerowy PLA (większa objętość PLA do biodegradacji skutkuje niskimi prędkościami uwalniania soli).

Tabela 1. Masa poszczególnych składników nawozu

Składnik		Masa [g]
Sole	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,877
	K ₂ HPO ₄	8,05
	NH ₄ H ₂ PO ₄	10,12
Polimer	PLA	70
Wypełnienie	Wełna	7

Przykład 2. Określenie optymalnych parametrów procesów produkcji, przygotowywania substratów i przechowywania finalnego nawozu

W celu wytworzenia nawozu CRF przygotowano substraty (ilości jak w Tabeli 1 powyżej). Zasypało PLA do wylączarki z pociętą lub zmieloną wełną owczą i w strefie 2 wylączarki, gdy PLA był w postaci ciekłej, zasyp z podajnika zmielonej mieszanki trzech wyżej wymienionych soli. Substancje były mieszane w ślimaku wylączarki oraz podgrzewane w celu stopienia się matrycy biotworzywa. Po uzyskaniu odpowiedniej konsystencji nawóz został wyciśnięty przez dyszę i zgranulowany do postaci granulatu.

Określono optymalne parametry stosowanych urządzeń dla następujących typów ekstruderów: (1) Wylączarka jednoślindakowa o stosunku L/D wynoszącym 25 w temperaturze 175°C przy 40 obr/min. Wylączarka posiada 4 strefy grzewcze, na których ustawiono kolejno I–172°C / II–168°C / III–168°C / IV–172°C. (2) Wylączarka jednoślindakowa jednostrefowa o stosunku L/D wynoszącym 15; w wylączarce prowadzono ekstruzję w temperaturze 171–175°C (172°C).

Minimalna temperatura to 171°C, w razie zaistnienia potrzeby można podnosić temperaturę masy do 185°C, niemniej jednak zaleca się ustalenie najniższej temperatury możliwej ekstruzji z zakresu 171–185°C ze względu na modyfikator, który jest pochodzenia odzwierzęcego (wełna) i może podlegać częściowemu utlenieniu w wysokich temperaturach (w przeprowadzonych badaniach tego nie zauważono).

W wyniku transferu krzywej mieszania prowadzonej na linii laboratoryjnej na linię o większej mocy i długości, stosowaną w przemyśle, ustalono następujące nastawy na 7 strefowej dwuślindakowej współbieżnej wylączarce: I–172°C / II–170°C / III–168°C / IV– 168°C / V–168°C / VI–168°C / VII–172°C. Materiał w strefach środkowych prowadzono w temperaturach granicy topienia, pozwoliło to dobrze wymieszać polimer z napelniczącym, równocześnie nie powodując degradacji składników.

Proces ekstruzji granulatu należy poprowadzić tak, aby polimer stopiony jak najkrócej przebywał w strefie grzania; prowadzić ekstruzję w najniższej możliwej temperaturze, potrzebnej do jego stopienia i równomiernej homogenizacji w objętości matrycy PLA. W przypadku ekstruderów wielostrefowych o zmiennej temperaturze grzania, ostatnia strefa lub dwie ostatnie powinny stopić polimer i szybko go wytłoczyć, początkowe strefy mogą zawierać temperaturę niższą od temperatury topnienia. Ilość granulatu jaką produkuje się na godzinę powinna być zasypała taką samą ilością mieszanki wychodzącej z procesu, po to, aby w wylączarce nie zalegał nadmiar PLA ulegający degradacji; należy stosować linię do granulacji wykorzystującą chłodzenie wyłącznie za pomocą powietrza, niedopuszczalne jest

stosowanie linii z chłodzeniem wodnym wytłaczanego tworzywa. Układ plastyfikujący należy utrzymywać w czystości, w tym celu najlepiej stosować czyszciva lub stopery stabilne termicznie (mogą być na bazie poliolefin), należy unikać czyszciw na bazie polichlorku winylu.

Materiał PLA należy przechowywać w temperaturze poniżej 50°C. Miejsce przechowywania powinno być możliwie odizolowane od wpływu wilgoci oraz promieni słonecznych w tym UV. Zaleca się automatyczny transport granulatu za pomocą sprężonego powietrza. W ramach przeprowadzonych badań zaobserwowano, że automatyczny transport ogranicza kontakt wysuszonego granulatu z powietrzem, które zawiera zawsze jakąś część wilgotności. Zapewnia on również lepszą kontrolę procesu przetwórczego. Transport powinien odbywać się z wykorzystaniem orurowania z uziemieniem, w przeciwnym razie może dojść do powstania ładunków elektrostatycznych na powierzchni granulatu. Przed otwarciem opakowania (worek, BigBag etc.) tworzywo należy kondycjonować minimum 24 godziny w celu eliminacji możliwości skroplenia się wilgoci na zimnym granule. Suszenie PLA należy prowadzić w suszarce molekularnej o punkcie rosy -40°C. Materiał nieskrystalizowany suszy się 4 h w temperaturze 40–50°C (względnie 60°C), a materiał nieskrystalizowany suszy się 2 h w temperaturze 90°C. Materiał wysuszony uważa się wtedy, gdy jego wilgotność nie przekracza 250 ppm.

Surową wełnę należy wyprać, czyli usunąć tłuszcze z powierzchni włókien. W stanie mokrym zaobserwowano wpływ mikrobiologiczny ograniczający czas do maksymalnie 10 dni, okres ten można wydłużyć susząc materiał. Zaleca się przystąpić do natychmiastowego suszenia materiału po jego otrzymaniu. Optymalne warunki suszenia zostały ustalone na temperaturę w zakresie 105–110°C przez 2 godziny w procesie można zastosować suszarkę na gorące powietrze. Zaobserwowano, że pozostawienie surowca wilgotnego sprzyja rozwojowi grzybów i mikroorganizmów. Sucha wełna jest niewrażliwa na działanie grzybów. Z przeprowadzonych prac badawczych wynika, że przy temperaturze poniżej 105°C proces suszenia jest niepotrzebnie wydłużony. Natomiast, temperatura 105°C daje pewność całkowitego pozbycia się wilgoci z włókien. Z kolei, temperatura powyżej 120°C powoduje zbyt gwałtowne osuszanie, co pociąga za sobą uszkodzenia mechaniczne włókien związane ze zbyt gwałtownym procesem uwalniania się wody ze struktury włókien wełny. Dodatkowo, ważnym aspektem jest opłacalność energetyczna. Zbyt niska temperatura to proces długi i kosztowniejszy, a zbyt wysoka temperatura, to niewielki uzysk na czasie (przyspieszenie procesu) w stosunku do zużytej energii na proces suszenia.

Wysuszony granulát należy izolować od wilgoci atmosferycznej, materiał ten jest higroskopijny, zawilgocony materiał może się zbrylać utrudniając dozowanie w podajnikach m.in. grawimetrycznych.

Przy mieszaniu nawozu najlepsze rezultaty można osiągnąć stosując mieszalniki 2 ślimakowe o niskim stopniu ścinania (współbieżne) i wysokiej mocy względem L. Nie należy przekraczać temperatur masy 168°C. Zaobserwowano, że powyżej temperatury 168°C zachodzi proces degradacji termicznej białka budującego włos wełny owczej. Jest to proces powolny, natomiast każde przetrzymanie wełny owczej w wyższej temperaturze powoduje szybszą jej degradację. Dlatego mieszanie i homogenizacja powinna odbywać się w najniższej możliwej temperaturze, w której matryca PLA występuje już w fazie ciekłej (stopionej). Poniżej 168°C PLA jest jeszcze substancją stałą (na pograniczu stałej i płynnej o dużej lepkości) i homogenizacja jest utrudniona, a wręcz niemożliwa. Należy stosować tylko wysuszone składniki, zbyt duża ilość wody w komponentach może doprowadzić do procesu degradacji hydrolitycznej oraz utrudnić dozowanie komponentów sypkich w wyniku ich zbrylania.

Przy suszeniu wytworzonego i przechowywanie nawozu należy nie przekraczać temperatury suszenia 60°C, optymalnie 40–50°C. Korzystne jest stosować suszarkę molekularną ze złożem i punktem rosy -40°C. Podczas badań zauważono, że nie należy przekraczać temperatury przejścia szklanego PLA, która wynosi 60°C, a obecność złoża w procesie suszenia powoduje pochłanianie wilgoci i przyspieszenie procesu suszenia. Należy stosować system transportu zmniejszający ekspozycję granulatu na wilgoć atmosferyczną. Materiał uważa się za wysuszony wtedy, gdy jego wilgotność nie przekracza 250 ppm.

Przykład 3. Dobór wypełnienia

W przeprowadzonych badaniach wstępnych, które pozwoliły na określenie czy wełna jest dobrym wypełniaczem nawozu, zastosowano węgiel aktywny pochodzący z łupin orzecha kokosowego oraz włókna naturalne wełny owczej. Wartość przewodnictwa roztworu, w którym rozpuszczono nawóz komercyjny, była ponad pięciokrotnie wyższa od wartości uzyskanej dla nawozu CRF na bazie polilaktydu. Wśród różnych typów nawozu o kontrolowanym uwalnianiu najniższą konduktancję wykazały nawozy zawierające w swoim składzie wełnę. Dodatkowo podczas wykonywania pomiarów zauważono, że nawóz szybko działający jako jedyny uległ całkowitemu rozpuszczeniu (Tabela 2).

Tabela 2. Wartość przewodnictwa roztworu, w którym rozpuszczono nawóz

Miesiąc badania	Przewodnictwo jonowe roztworów zawierających: [μS]					
	Wodę destylowaną	Nawóz komercyjny	Nawóz CRF bez dodatków	Nawóz CRF z dodatkiem wełny	Nawóz CRF z dodatkiem węgla	Nawóz CRF z dodatkiem wełny i węgla
1	11,3	527,0	96,6	72,0	75,0	69,2
2	11,2	29,0	98,3	72,8	95,4	52,5
3	11,2	24,0	36,4	69,9	54,9	39,9
4	11,2	19,2	21,1	71,6	49,2	41,2

W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że mechanizm w jakim wełna owcza może uwalniać sole jest o wiele bardziej złożony niż w przypadku węgla aktywnego. Węgiel aktywny z racji swojej budowy cząsteczki może magazynować sole w swoich mezo-, mikro- i makro-porach. Woda w tym przypadku nie ma możliwości infiltracji do wnętrza granulki, a degradacja wody do wnętrza odbywa się poprzez odsłanianie kolejnych cząstek węgla po degradacji wierzchniej warstwy biotworzywa. Wyniki uzyskane w tym przypadku są bardzo nierówne i są uzależnione od ilości dostępnej soli na zewnętrznej warstwie granulki. W tym przypadku ciężko jest kontrolować tempo uwalniania. Wełna z racji swoich higroskopijnych właściwości i możliwości kapilarnego transportu wody w swojej białkowej strukturze, powoduje, że występuje tutaj więcej mechanizmów uwalniania soli. Im więcej włókien wełny tym szybsze uwalnianie (z powodu przyspieszonej degradacji i infiltracji wody). Kształt włókna (wyciągnięty w jednym z kierunków) powoduje, że woda ma możliwość wejścia do wnętrza granulki i uwalnianie poprzez włókna wystające z granulki i poprzez proces degradacji biopolimeru. Wydzielanie się soli z nawozów zawierających wełnę jest stabilne, systematyczne i przewidywalne.

Przykład 4. Dobór soli i ich zawartości i wyznaczenie jej granicznej zawartości

Sole nieorganiczne są nośnikami pierwiastków biogennych. W celu doboru soli i ich zawartości przeprowadzono analizę różnych soli i wybrano jako najlepsze następujące sole nieorganiczne: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. O zastosowaniu wymienionych soli zdecydowano na podstawie następujących właściwości: skład pierwiastkowy, temperatura dekompozycji oraz rozpuszczalność w wodzie.

Skład pierwiastkowy. Spośród makroelementów największe znaczenie dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin ma odpowiednia ilość dostępnego azotu, fosforu i potasu. Z tego względu, składniki nawozów dobierano tak, by zawartość N, P i K była jak najwyższa (Tabela 3).

Tabela 3. Udział wagowy pierwiastków odżywczych w wybranych solach

Sól	Udział wagowy pierwiastka [%]			
	Azot	Potas	Fosfor	Siarka
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21,2	-	-	24,3
K_2HPO_4	-	44,9	17,8	-
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	12,2	-	26,9	-

Temperatura dekompozycji. Przetwórstwo PLA przeprowadza się w zakresie temperatur odpowiadających temperaturom jego topnienia, tj. 150–180°C. Jednym z wariantów jego przetwarzania jest wytłaczanie. Zastosowanie tej metody do wytwarzania nawozu CRF otoczkowanego PLA wymaga wysokiej stabilności termicznej wszystkich komponentów nawozu. Z tego względu kryterium doboru soli była temperatura ich dekompozycji, wynosząca odpowiednio 250°C dla $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 192°C dla K_2HPO_4 oraz 190°C dla $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. W przypadku każdej soli jest ona wyższa od temperatury przetwórstwa,

dzięki czemu w trakcie procesu wytłaczania nie następuje dekompozycja użytych związków, a właściwości zostają zachowane. W ramach przeprowadzonych eksperymentów, sole dobrano w ten sposób, aby najlepiej zbilansować proporcje składu pierwiastków biogennych oraz aby sam pierwiastek biogeny stanowił najwyższą proporcjonalną masę całej soli. Dobierano sole pod kątem temperatur ich rozkładu mając na uwadze proces wytłaczania granul. Inne sole, które są stosowane w nawozach, mają za niskie temperatury rozkładu. Temperatury rozkładu: azotanu amonu NH_4NO_3 to około 170°C , fosforanu diamonowego (DAP) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ to około 155°C , fosforanu jednoamonowego (MAP) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ to około 190°C . Użycie takiej soli, spowodowałoby rozkład jej w wytłaczarce, co mogłoby nawet spowodować uszkodzenie urządzenia.

Wszystkie z wybranych soli wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie, co pozwala na ich zastosowanie w postaci nawozów. Rozpuszczalność jest kluczowa, gdyż zapewnia możliwość wypłukiwania soli z granulki, co jest konieczne dla dobrej pracy nawozu w glebie.

W wykonanych eksperymentach zastosowanie zwiększonej ilości soli K_2HPO_4 oraz $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ powodowało wzrost masy zielonej rośliny kosztem plonu. Zastosowanie zbyt dużej ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ powodowało opóźnienie wzrostu roślin, słabe kwitnienie (tabela 4).

Tabela 4. Optymalna i mniej optymalna zawartość pierwiastków w nawozie

Azot	Potas	Fosfor	Siarka
Optymalny skład			
25,5	25,5	31,9	17,0
Mniej optymalne składy			
40	25	20	15
15	20	40	20

Eksperymentalnie oznaczono zawartość graniczną dla fosforu: minimum 20% zawartości fosforu, poniżej tego stężenia rośliny mają opóźniony wzrost; maksimum 40% zawartości fosforu, powyżej tej wartości dochodzi do nieprzyswajania całości dostępnego fosforu przez rośliny i jego strata. Drugim efektem jest pojawienie się pasożytów.

Eksperymentalnie oznaczono zawartość graniczną dla azotu: minimum 15% zawartości azotu, poniżej tego stężenia rośliny mają opóźniony wzrost, zaburzony jest stosunek F: N; maksimum 35% zawartości azotu, powyżej tej wartości dochodzi do nieprzyswajania całości dostępnego azotu przez rośliny i jego strata. Drugim efektem jest zbyt duży wzrost zielonych części roślin.

Tabela 5. Graniczne zawartość i soli

Sól	Udział soli [% mas.]			
	optymalny	minimum azotu	minimum fosforu	zakres
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	35	20	60	20-60
K_2HPO_4	21	60	20	20-60
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	44	20	20	20-45

Wyznaczono także eksperymentalnie optymalną ilość mieszanki wszystkich soli w granulacie. Optymalna zawartość została określona na poziomie 23% masowych w całości nawozu. Koncentracja soli powinna być jak najwyższa ze względu na objętość zajmowanego nawozu. Im mniej soli tym więcej matrycy i wełny, czyli substancji wspomagających wydostawanie się soli z wnętrza granulki (przy jej małej ilości mały efekt nawożenia). Minimalna zawartość soli, przy której osiąga się zadowalający efekt to 15% (85% to matryca polimerowa i włókna wełny), a najwyższa to 30%. Ograniczeniem 30% jest metoda wytłaczania, która wraz ze wzrostem ilości soli powoduje problemy z homogenizacją mieszaniny. Powyżej 30% soli nie jest opłacalne ze względu na degradację nawozu w układzie plastykującym

oraz spadek płynięcia całej masy biotworzywa z napelniającymi. Zakres ilości soli wyznaczony eksperymentalnie to 15% – 30%.

Przykład 5. Dobór ilości PLA w nawozie

Eksperymentalnie stwierdzono, że minimalna ilość PLA w biokompozytowym nawozie wynosi 65%. Taka ilość PLA pozwala jeszcze wytłaczać w wytłaczarce, bez procesu degradacji włókien wełny i spadku płynięcia masy. Każda niższa zawartość biopolimeru (PLA) niż 65% powoduje przepalanie się wełny owczej i spadek wartości MFI do poziomu uniemożliwiającego wytłaczanie.

Maksymalną zawartością PLA wyznaczono na 80%. Taka wartość pozwala na dodanie jeszcze wystarczającej ilości włókna wełny umożliwiającej efektywny transport soli z pierwiastkami biogennymi z wnętrza granulki na zewnątrz. Taka zawartość pozwala również na umiejscowienie w granulach wystarczającej ilości mieszaniny soli, umożliwiającej efektywnie nawożenie roślin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nawóz o kontrolowanym uwalnianiu z dodatkiem kompozytu biodegradowalnego, zawierający polilaktyd oraz sole nieorganiczne, **znamienny tym**, że zawiera: od 65 do 80% mas. polilaktydu, od 15 do 35% mas. soli nieorganicznych wybranych z grupy: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, K_2HPO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ lub ich mieszaninę, oraz od 1 do 22% mas. kompozytu biodegradowalnego w postaci włókna naturalnego stanowiącego okrywą włosową zwierząt.
2. Nawóz według zastrz. 1, **znamienny tym**, że włóknem naturalnym stanowiącym okrywą włosową zwierząt jest wełna owcza.
3. Nawóz według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że zawiera 7% mas. kompozytu biodegradowalnego.
4. Nawóz według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 70% mas. polilaktydu.
5. Nawóz według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 23% mas. soli nieorganicznych.
6. Nawóz według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera mieszaninę trzech soli nieorganicznych, która obejmuje sole nieorganiczne w ilości:
od 20 do 60% mas. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, korzystnie 30% mas. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
od 20 do 60% mas. K_2HPO_4 , korzystnie 21% mas. K_2HPO_4 ,
od 20 do 45% mas. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, korzystnie 44% mas. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.
7. Sposób wytwarzania nawozu o kontrolowanym uwalnianiu, określonego w zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że obejmuje następujące etapy: (a) przygotowanie mieszanki soli nieorganicznych przez mielenie oraz mieszanie mechaniczne; (b) rozpuszczanie soli nieorganicznych w wodzie do nasycenia roztworów; (c) dodawanie zmielonej i pociętej wełny do nasyconego roztworu soli; (d) suszenie przez odparowanie wody z mieszaniny soli z wełną, w suszarce przez czas 24 godzin; (e) następnie rozdrobnienie i rozbicie agregatów przez mielenie lub cięcie; (f) dodanie mieszaniny otrzymanej w etapie (e) do polilaktydu, (g) wymieszanie surowców i formowanie granulatu w wytłaczarce ślimakowej, podgrzanej do temperatury z zakresu 150–180°C, w której topi się polilaktyd.