

TECHNOLOGIA I WŁASNOŚCI NAWOZÓW DOLISTNYCH INSOL WYTWARZANYCH W INSTYTUCIE NAWOZÓW SZTUCZNYCH W PUŁAWACH

M. Borowik, A. Biskupski, A. Winiarski, Z. Malczewski

Instytut Nawozów Sztucznych, Al. 1000 Lecea Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy
e-mail: mborowik@atena.ins.pulawy.pl

S t r e s z c z e n i e: W pracy przedstawiono technologię wytwarzania i własności wybranych nawozów dolistnych INSOL wytwarzanych w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach. Instytut zalicza się do największych krajowych producentów nawozów płynnych, asortyment produkcji obejmuje ponad 30 rodzajów, przeznaczonych do dolistnego dokarmiania upraw rolniczych i ogrodniczych. Produkcja nawozów klarownych INSOL prowadzona jest w sposób periodyczny w instalacji o zdolności produkcyjnej sięgającej 5 tys. m³/rok. Podstawowymi surowcami są sole i kwasy techniczne, surowce nawozowe, substancje chelatujące mikroelementy: cytryniany, EDTA, DTPA, kwas askorbinowy. Technologie produkcji nawozów opierają się na własnych rozwiązaniach Instytutu, nie powodują powstawania odpadów, są przyjazne dla środowiska.

S ł o w a k l u c z o w e: nawozy dolistne, technologia wytwarzania, chelaty mikroelementowe

WSTĘP

Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach produkuje szeroką gamę płynnych nawozów do dokarmiania dolistnego roślin uprawnych o nazwie INSOL. Produkcję pierwszych nawozów klarownych typu INSOL uruchomiono w roku 1986, były to płynne chlorkowe koncentraty magnezowo-azotowo-mikroelementowe (INSOL [3-6]). Z biegiem lat asortyment tych nawozów ulegał stalemu poszerzaniu i obecnie wytwarzanych jest w Instytucie około 30 rodzajów nawozów INSOL. Przeznaczone są one głównie do stosowania dolistnego, wiele z nich można stosować w postaci oprysków łącznie ze środkami ochrony roślin oraz roztworami mocznika i siarczanu magnezu. Duża część nawozów posiada skład dostosowany do potrzeb poszczególnych upraw (np. zboża, ziemniaki, rzepak itd.), inne

posiadają szersze spektrum zastosowania. Skład nawozów został opracowany we współpracy z następującymi placówkami naukowo-badawczymi: Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Pulawach (oddział we Wrocławiu), Instytut Wzrostu w Skierniewicach, Instytut Sadownictwa i Kwiaciarnictwa w Skierniewicach, Centralne Laboratorium Przemysłu Tytoniowego w Krakowie, Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu. Technologia produkcji nawozów opiera się na własnych rozwiązaniach Instytutu [1,4-11,13]. Na niektóre technologie wytwarzania nawozów Instytut udzielił licencji producentom krajowym.

WŁASNOŚCI NAWOZÓW INSOL

Klarowne nawozy płynne powinny charakteryzować się wysokim stężeniem składników oraz niską temperaturą krystalizacji. Wymienione wymagania są często sprzeczne ze sobą, gdyż zazwyczaj przy wysokim stężeniu roztworu występuje wysoka temperatura wysalania jego składników. Zachodzi więc konieczność zachowania odpowiedniego kompromisu pomiędzy stężeniem a temperaturą krystalizacji nawozu. Temperatura początku krystalizacji składników z nawozów INSOL zawiera się w zakresie od -20°C (INSOL K) do $+3^{\circ}\text{C}$ (INSOL pH) a łączna zawartość składników zawiera się w zakresie od 4% (INSOL Ferro) do 34% (INSOL NP 16-18). Nawozy INSOL są klarownymi cieczkami o różnej barwie, które po odpowiednim rozcieńczeniu wodą stosowane są w postaci oprysków do dolistnego dokarmiania upraw rolnych i ogrodnictwa. W Tabeli 1 i 2 przedstawiono charakterystykę niektórych produkowanych obecnie w Instytucie nawozów klarownych INSOL. Ze względu na skład i przeznaczenie nawozy te podzielić na następujące grupy:

- chlorkowe koncentraty magnezowo-azotowo-mikroelementowe,
- bezchlorkowe koncentraty magnezowo-azotowo- mikroelementowe,
- nawozy NPK z mikroelementami,
- nawozy azotowo- magnezowo- wapniowe z mikroelementami,
- nawozy azotowe zawierające tytan i mikroelementy,
- chelaty mikroelementowe(pojedyncze i zestawy).

Chlorkowe koncentraty magnezowo-azotowo-mikroelementowe charakteryzują się wyższą zawartością mikroelementów i magnezu w porównaniu z koncentratami bezchlorkowymi o podobnej temperaturze początku wysalania składników. Wynika to z wyższej rozpuszczalności soli chlorkowych w wodzie w porównaniu do soli siarczanowych czy azotanowych. Mankamentem nawozów chlorkowych są problemy korozyjne aparatów i urządzeń podczas procesu ich

Tabela 1. Skład wybranych nawozów INSOL
Table 1. The composition of selected INSOL fertilizers

Nazwa nawozu	Zawartość składników, % mas.										
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	B	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn	inne
INSOL 3	11,5	-	-	2,84	0,28	0,56	1,2	1,68	0,01	1,12	
INSOL 7	15,0	-	-	-	0,5	0,5	-	1,1	-	1,5	
INSOL ZBR	15,0	-	-	1,5	0,6	0,2	0,4	0,45	0,003	0,35	
INSOL Ch	15	-	-	2,0	0,1	0,1	0,3	0,3	0,05	1,6	
INSOL U	12	4,0	6,0	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	
INSOL W	4,5	4,5	7,0	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	
INSOL Ca	10	-	-	1,2	0,02	-	-	0,1	-	0,02	Ca - 10%
INSOL PK	-	10	19	-	-	-	-	-	-	-	
INSOL Br	15	-	-	-	0,31	-	0,03	0,01	-	-	Ti - 0,1 %
INSOL Mikro	-	-	-	-	0,41	0,17	2,33	0,92	0,08	0,41	

Tabela 2. Własności wybranych nawozów INSOL
Table 2. Properties of selected INSOL fertilizers

Nazwa nawozu	Własności fizykochemiczne	Przeznaczenie / Charakterystyka rolnicza
INSOL 3	d: 1,31 kg/dm ³ t _k : -15 °C	nawóz do dokarmiania dolistnego zbóż, można stosować łącznie z herbicydami, mikroelementy w postaci chelatów cytrynianowych, zawiera chlorki
INSOL 7	d: 1,17 kg/dm ³ t _k : -10 °C pH: 10,4	do dokarmiania dolistnego ziemniaków, posiada działanie ochronne przeciw zarazie ziemniaka i alternariozie, wysokie pH cieczy roboczej (około 10), zawiera chlorki
INSOL ZBR	d: 1,25 kg/dm ³ t _k : -12 °C	do dokarmiania dolistnego ziemniaków, buraków, rzepaku, mikroelementy w postaci chelatów EDTA i cytrynianowych nie zawiera chlorków
INSOL Ch	d: 1,25 kg/dm ³ t _k : -18 °C	do dokarmiania dolistnego chmielu, mikroelementy w postaci chelatów EDTA i cytrynianowych, nie zawiera chlorków
INSOL U	d: 1,18 kg/dm ³ t _k : -6 °C	do dolistnego i doglebowego nawożenia warzyw i roślin ozdobnych z liści, mikroelementy w postaci chelatów z EDTA, bezchlorkowy
INSOL W	d: 1,15 kg/dm ³ t _k : -3 °C	do dolistnego i doglebowego nawożenia warzyw i roślin ozdobnych kwitnących, mikroelementy w postaci chelatów z EDTA, bezchlorkowy
INSOL Ca	d: 1,50 kg/dm ³ t _k : -15 °C	do dolistnego dokarmiania wapniem: jabłoni, pomidorów, papryki, roślin kapustnych w celu zapobiegania chorobom fizjologicznym spowodowanym niedoborem wapnia
INSOL PK	d: 1,30 kg/dm ³ t _k : -1 °C	do interwencyjnego usuwania niedoborów fosforu i potasu, przyspiesza dojrzewanie i poprawia wybarwienie owoców
INSOL Br	d: 1,11 kg/dm ³ t _k : -10 °C	do dokarmiania dolistnego i dozwiesienego roślin borolubnych, przyspiesza kiełkowanie nasion, intensyfikuje fotosyntezę, tytan w postaci chelatu z kwasem askorbinowym, mikroelementy w postaci chelatów z EDTA
INSOL Mikro	d: 1,21 kg/dm ³ t _k : -9 °C	do fertygacji i dokarmiania dolistnego upraw ogrodniczych mikroelementy w postaci chelatu DTPA i EDTA

* d - gęstość, t_k - temperatura pocz. krystalizacji

wytwarzania i stosowania. Mikroelementy (Fe, Mn, Zn, Cu) w nawozach INSOL występują głównie w postaci chelatów z anionami kwasów: cytrynowego, etylenodwuaminoczerooctowego (EDTA), dwuetylenotrójaminopięciooctowego (DTPA) i lignininosulfonowych. Z powyższych czynników chelatujących najtrwalsze połączenia z kationami mikroelementów tworzą aniony kwasów DTPA, nieco słabsze EDTA oraz najslabsze kwasu cytrynowego (Tabela 3) [12]. W charakterze czynnika chelatującego tytan stosowany jest także kwas askorbinowy [3]. W przypadku lignininosulfonianów brak jest w dostępnej literaturze danych liczbowych odnośnie stałych trwałości chelatów lecz z [2] wynika, że tworzy on stosunkowo słabe połączenia chelatowe z rozpatrywanymi kationami. Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że w przypadku nawozów mikroelementowych bez fosforanów stosowanych dolistnie, wystarczające jest stosowanie kwasu cytrynowego i lignininosulfonianów w charakterze czynników chelatujących. Bor występuje w nawozach w postaci nieorganicznej oraz w postaci rozpuszczalnych połączeń z monoetanoloaminą i alkoholami wielowodorotlenowymi. Stosowanie chelatowych form mikroelementów, zwłaszcza żelaza, manganu, tytanu, zapewnia stabilność nawozów płynnych podczas ich przechowywania [2,3]. Według Wallacea stosowanie dolistne żelaza w postaci chelatów ułatwia pobranie i przemieszczanie tego pierwiastka w roślinach w porównaniu do żelaza podawanego w postaci siarczanu żelaza(II) [14].

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA NAWOZÓW INSOL

Produkcja nawozów prowadzona jest w sposób periodyczny przy użyciu instalacji produkcyjnej przedstawionej na Rys. 1. Głównymi aparatami instalacji są cztery reaktory mieszalnikowe o pojemności od 0,3 do 7 m³ oraz kilka zbiorników magazynowych. Instalacja pozwala na dużą elastyczność produkcji, wytwarzane jest na niej ponad 30 różnych nawozów płynnych. Reaktory-mieszalnikowe są wykonane ze stali kwasoodpornej lub stali konstrukcyjnej z wykładziną gumową, wyposażone są one w mieszadło z regulacją obrotów, odciąg oparów, płaszcz grzejny lub chłodzący, zasypnik surowców stałych, układy pomiarowe poziomu cieczy, temperatury i pH roztworu. Do odmierzania i ważenia surowców stosowane są wagi techniczne o zakresie ważenia od 10 do 2500 kg. Do produkcji nawozów stosowane są sole techniczne, substancje nawozowe, kwasy mineralne, surowce neutralizujące, substancje chelatujące i surowce pomocnicze przedstawione w Tabeli 4. Na rys. 1 i 2 przedstawiono przykładowe schematy ideowe procesu wytwarzania wybranych nawozów INSOL. Rysunek 2 przedstawia schemat ideowy

Tabela 3. Wybrane stałe trwałości czynników chelatujących [12]
Table 3. Selected stability constants for chelating agents [12]

Kation metalu	Log K dla siły jonowej 0,01 mol dm ⁻³				
	DTPA ³⁻	EDTA ⁴⁻	HEDTA ³⁻	NTA ³⁻	CIT ³⁻
Al ³⁺	20,5	17,6	15,4	11,6	9,6
Ca ²⁺	11,9	11,5	9,0	7,8	4,2
Mg ²⁺	10,4	9,6	6,7	6,2	4,0
Cu ²⁺	22,6	19,7	18,2	13,7	6,7
Fe ³⁺	29,2	26,5	20,8	17,0	12,5
Mn ²⁺	16,7	14,5	11,5	8,1	4,5
Zn ²⁺	19,7	17,2	15,2	11,2	5,5

NTA – kwas nitylotrójocowy, CIT – kwas cytrynowy

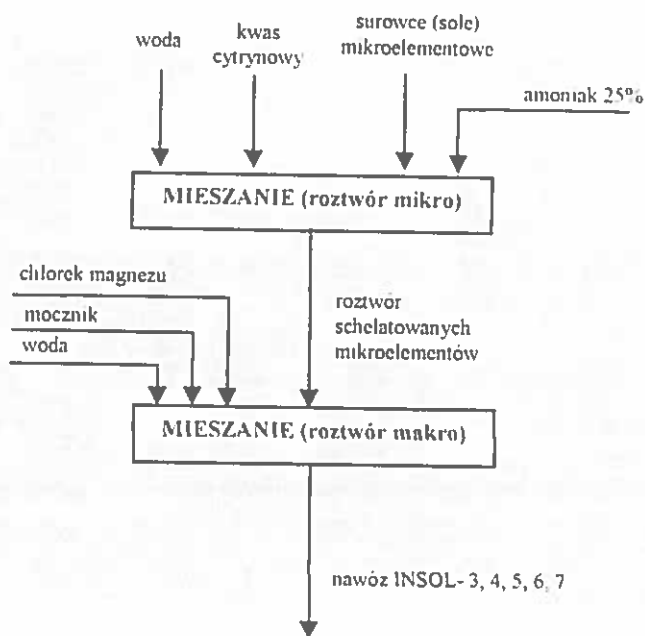


Rys. 1. Widok instalacji INS do produkcji nawozów INSOL

Fig. 1. A view of the INS production plant for the INSOL fertilizers

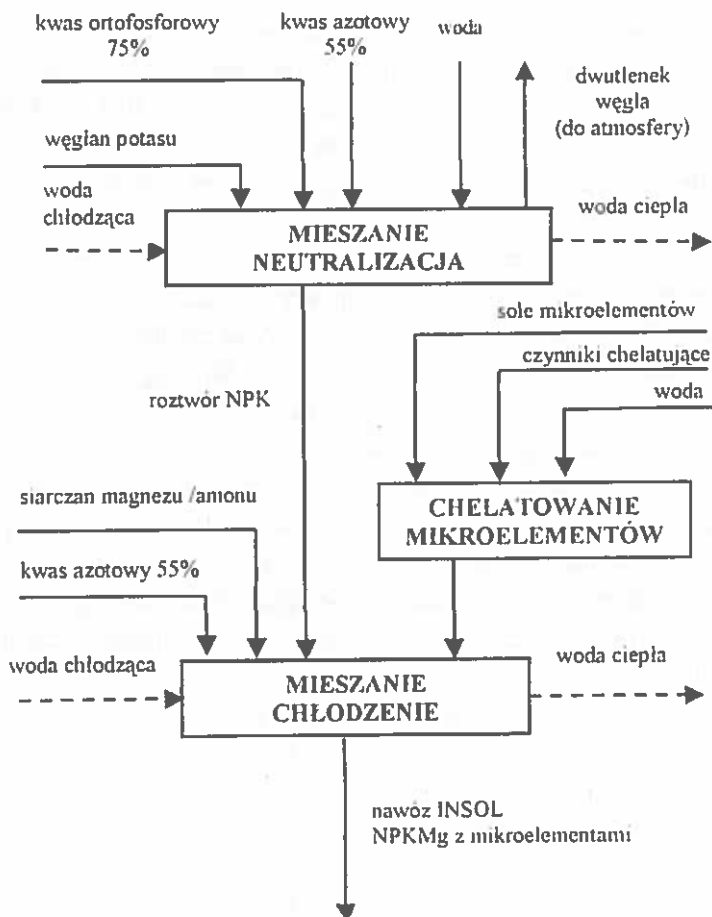
Tabela 4. Podstawowe surowce do produkcji nawozów INSOL.
Table 4. Basic raw materials for the INSOL fertilizers production

Sole techniczne i nawozowe	Kwasy mineralne	Surowce neutralizujące tech.	Surowce pomocnicze
- mocznik nawozowy	- kwas azotowy(V)	- woda amoniakalna 25%	- kwas cytrynowy
- RSM 32%	- 55% (ZAP)	- węglan dipotasu	- kwas EDTA i jego sole sodowe
- siarczany(VI) i chlorki: magnezu	- kwas ortofosforowy (termiczny)	- węglan disodu	- kwas DTPA i jego sole sodowe
- żelaza(II)		- wodorotlenek potasu	- ługi posulfitowe (ligninosulfoniany)
- miedzi(II)			- monoetanolamina
- manganu(II)			- zieleni naftolowa B
- cynku			- kwas askorbinowy
- azotany: potasu			
- magnezu			
- sodu			
- molibdenian amonu			
- kwas borowy, boraks			
- chlorek tytanu(III)			
- azotan kobaltu(II)			



Rys. 2. Schemat ideowy procesu wytwarzania chlorkowych nawozów INSOL.

Fig. 2. A schematic diagram of the process for the production of the chloride INSOL fertilizers



Rys. 3. Schemat ideowy procesu wytwarzania nawozów INSOL NPKMg z mikroelementami
 Fig. 3. A schematic diagram of the process for the production of the INSOL NPKMg fertilizers with micronutrients

procesu wytwarzania chlorkowych koncentratów azotowo-magnezowo-mikroelementowych INSOL 3,4,5,6,7. Proces wytwarzania składa się z 3 etapów: 1) przygotowania roztworu makroskładników (roztwór A); 2) przygotowania skompleksowanych (schelatowanych) mikroelementów (roztwór B); 3) wymieszanie roztworów A i B i korekta pH.

W celu przygotowania roztworu A w wodzie technologicznej rozpuszcza się: mocznik oraz chlorek magnezu. W celu przygotowania roztworu B w wodzie technologicznej rozpuszcza się kwas cytrynowy, który alkalizowany jest roztworem amoniaku (wody amoniakalnej). Następnie w otrzymanym roztworze rozpuszczane są

sole mikroelementowe takie jak: chlorek manganu II, chlorek miedzi II, chlorek cynku II, siarczan żelaza II, kwas borowy lub boraks oraz molibdenian amonu. Następnie roztwory A i B miesza się ze sobą i po ewentualnej korekcie pH otrzymuje się gotowy INSOL, który poddaje się konfekcjonowaniu. Dla każdej partii nawozu pobierana jest próba w celu przeprowadzenia analizy chemicznej składu nawozu.

Schemat ideowy wytwarzania bezchlorkowych nawozów NPK(Mg) z mikroelementami przedstawiono na Rys. 3. Według tego schematu można wytwarzać takie nawozy jak: INSOL-PK, W, U, NP, pH. W pierwszym etapie następuje wprowadzenie do reaktora kwasu azotowego i/lub fosforowego i/lub siarkowego i rozcieńczenie kwasów wodą. Następnie następuje neutralizacja kwasów za pomocą węgla potasowego w wyniku czego wydziela się gazowy dwutlenek węgla i następuje podgrzanie zawartości reaktora do temperatury 40-50 °C. W trzecim etapie następuje ewentualne zakwaszenie roztworu za pomocą odpowiedniego kwasu w celu uzyskania odpowiedniego pH roztworu. Następnie wprowadzane są mikroelementy w postaci roztworu przygotowanego w osobnym reaktorze oraz pozostałe surowce na przykład siarczan magnezowy lub siarczan amonowy. Po ochłodzeniu zawartości, gotowy nawóz podawany jest do zbiorników magazynowych i konfekcjonowania. Kontrola procesu wytwarzania obejmuje odważanie surowców, pomiar temperatury i pH roztworów. Dla każdej partii nawozu przeprowadzana jest analiza chemiczna w laboratorium zakładowym na podstawie której wystawiane jest świadectwo kontroli jakości.

PODSUMOWANIE

Instytut Nawozów Sztucznych jest jednym z największych producentów nawozów płynnych w kraju. Asortyment produkcji obejmuje 30 nawozów INSOL przeznaczonych głównie do dolistnego dokarmiania roślin uprawnych. Część nawozów INSOL wytwarzana jest w wersji chlorkowej przez co uzyskuje się wyższą koncentrację mikroelementów i magnezu w porównaniu do nawozów bezchlorkowych. Nawozy INSOL odznaczają się wysoką zawartością składników nawozowych sięgającą do 34% masowych. Produkcja nawozów prowadzona jest w sposób periodyczny w instalacji o zdolności produkcyjnej 5 tys. m³·rok⁻¹. Technologie produkcji nawozów opierają się na własnych rozwiązaniach Instytutu, są bezodpadowe i bezpieczne dla środowiska. Podstawowymi surowcami są sole i kwasy techniczne, surowce nawozowe, substancje chelatujące mikroelementy: cytryniany, EDTA, DTPA, kwas askorbinow, ligninosulfoniany.

PIŚMIENICTWO

1. Borowik M., Dankiewicz M., Sas J., Skowroński B., Malczewski Z., Turczyn A.: Patent pol. nr 182971, 1997.
2. Borowik M., Malczewski Z., Dankiewicz M.: Nawozy mikroelementowe na bazie ługów posulfitowych wytwarzane w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, Mat. II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 15-18 września 1997, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 1466-1468, 1998.
3. Dankiewicz M., Borowik M., Malczewski Z.: Nawozy płynne z tytanem wytwarzane w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, Materiały II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 15-18 września 1997, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław, 1462-1465, 1998.
4. Dankiewicz M., Sas J., Malczewski Z., Borowik M.: Patent pol. nr 172619, 1994.
5. Dankiewicz M., Sas J., Malczewski Z., Żernik Z., Borowik M., Turczyn A.: Patent pol. nr 172272, 1993.
6. Dankiewicz M., Sas J., Malczewski Z., Borowik M., Turczyn A.: Patent pol. nr 182974, 1997.
7. Dankiewicz M., Sas J., Malczewski Z., Sztuder H., Świerczewska M.: Patent pol. nr 172871, 1994.
8. Kotuła E., Czuba R., Faber A., Winiarski A., Wójcicka K.: Patent pol. nr 153698, 1988.
9. Kotuła E., Czuba R., Winiarski A., Wójcicka K.: Patent pol. nr 160585, 1989.
10. Kotuła E., Fotyma E., Kicińska L., Winiarski A.: Patent pol. nr 178364, 1995.
11. Malczewski Z., Sas J., Dankiewicz M., Zachaj K., Strachota W.: patent pol. nr 174062, 1994.
12. Mortvedt J.J.: Sequestration and chelation. Fertil. Sc. Technol. Ser., t. 7 (Fluid Fertil.), Marcel Dekker, New York, 177-188, 1991.
13. Skowroński B., Dankiewicz M., Sas J., Malczewski Z., Czornik F.: Patent pol. nr 180310, 1996.
14. Wallace A., Wallace G.A.: Foliar fertilization with Metalosates. J. Plant Nutr., 6, 551-557,

INSOL FERTILIZERS FOR FOLIAR APPLICATION PRODUCED
BY THE FERTILIZERS RESEARCH INSTITUTE (INS) IN PUŁAWY –
PRODUCTION TECHNOLOGY AND PROPERTIES

M. Borowik, A. Biskupski, A. Winiarski, Z. Malczewski

Fertilizers Research Institute, Al. 1000 Lechia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy, Poland
e-mail: mborowik@atena.ins.pulawy.pl

S u m m a r y: Characteristics and production technology of INSOL liquid fertilizer range for foliar application, produced by the Fertilizers Research Institute (INS) in Puławy, is presented. With a product range consisting of more than 30 INSOL fertilizers for foliar nutrition of agricultural and horticultural crops, the Institute is reckoned among the largest domestic producers of liquid fertilizers. The INSOL fertilizers are produced batchwise in a production plant with an annual capacity of up to 5.000 m³ of liquid fertilizer. Basic raw materials are technical grade salts and acids, solid fertilizers, and chelating agents such as citrates, EDTA, DTPA, lignosulfonates, ascorbic acid. The production technology used for the INSOL fertilizers is based on the INS own know-how. It does not produce waste and is friendly to the environment.

K e y w o r d s: foliar fertilizers, production technology, micronutrient chelates

