

# Kőzetőrleménnyel kezelt növények hamujának tápelemtartalma agrobányászati szempontból

Kristály F.<sup>1</sup>, Sipeki L.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet

<sup>2</sup> MSc hallgató, Miskolci Egyetem, Miskolci Egyetem, Ásványtani - Földtani Intézet

## Absztrakt

A kutatás során kültéri kisparcellás ültetésben termesztettünk napraforgót és kukoricát, a referenciasorozat mellett ültetésnél andezit és riolittufa őrleményével kezelt mintákkal. A teljes életsiklus után a betakarított biomasszát részekre válogatva kiszárítottuk, és egyéb kísérletek mellett hamuképződés vizsgálatnak is alávetettük. A magokra felvitt ásványi trágya hatása a teljes növényekre és a hamu összetételére is hatással volt. Az optimális égetési hőmérséklet 650°C a reziduális karbon eltávolításához. A képződött kristályos és amorf anyagok röntgen-pordiffrakcióval vizsgálhatóak. A kationok és anionok döntően vízoldható formában vannak jelen, és a műtrágyákban is megtalálható makro- és mikrotápelemeket hordozzák.

## 1 Bevezetés

---

A növényi hamuk trágyaként való alkalmazása hosszú múltra tekint vissza, még ha célzott és tervezett előállításuk nem is annyira bevett gyakorlat. A hamu kinyerésének hőmérséklete meghatározza, hogy milyen arányban tud tápelemeket kibocsátani a talajban [1]. Az ásványi nyersanyagkitermeléssel és feldolgozással járó környezeti terhelés csökkentésére egyre nagyobb arányban van szükség hulladékok, így mezőgazdasági biomassza felhasználására is a műtrágyák kiváltására [2]. A biomassza hamujából kinyerhető ásványi trágyák hatásfokát lehet javítani ásványi anyagok (kén, szulfát, foszfát) hozzáadásával [3], de jövőbe mutató irányzat lehet a magasfokú előkészítéssel (pl. nanoőrlés) gyártott kőzetőrlemények alkalmazása a növények tápelemfelvételére, és azoknak az ásványi anyagban dúsított hamujának a kinyerése, mint céltechnológia.

Az ásványi trágyák alkalmazása mellett egy kifejlődőben lévő irányvonal a fito- vagy agrobányászat, amelyet nem csak értékes elemekre, fémekre alkalmaznak, hanem olyan tápelemek kinyerésére is, amelyeket a növények esetében a műtrágyák kiváltására lehet alkalmazni [4]. Mivel a kültéri, teljes életsiklusú haszonnövények jelentősen több biomasszát termelnek, mint a beltéri, fitoreaktor eljárással előállított anyag, így hamujuk ásványi trágyaként való alkalmazása célszerűbb, bár az ásványi anyagokban való dúsításuk kisebb hatásfokkal valósul meg.

## 2 Kísérletek

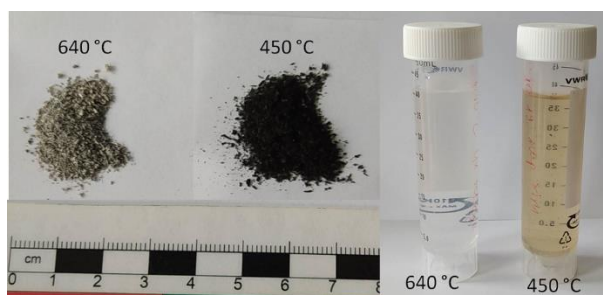
---

Kültéri kisparcellás kísérletek során napraforgó és kukorica ültetését végeztük el, meszes öntéstalajon, Hajdúszoboszló belterületén. Az ültetéskor a magokat andezit és riolittufa nanoszuszpenziójával kezeltük, egy kezeletlen referenciasorozat mellett. A nanoszuszpenzió szerepe a csírázás és korai növekedés során a tápelemfelvétel serkentése. A növények teljes életsiklus utáni betakarítását követően részekre bontottuk (gyökér, szár, levél, termés) és ezeket külön vizsgáltuk ásványianyag-tartalomra. Megállapítható, hogy a nanoőrlemények

hatásaként eltérő mineralizáció alakult ki, de a laboratóriumban végzett rövid idejű növesztéshez képest jelentősen kisebb volt a kristályos kiválások jelenléte.

### 3 Vizsgálati módszerek

A talajt, kőzeteket és őrleményeket ásványtani és kémiai összetételre vizsgáltuk, hogy az egyes tápelemek jelenlétét és szilárd fázishoz való kötődésüket meg tudjuk határozni. A növényi minták esetében a kiszárított biomasszán végeztünk ásványtani és elektronmikroszkópos, mikrokémiai vizsgálatokat [5]. A kiszárított biomasszát Nabertherm laboratóriumi kemencében, levegőben kihevítettük 10°C/perc fűtési sebességgel, 16 órás szabad hűtéssel. A pernye és koromszemcsék kiporzását szellőző lyukakkal ellátott alumíniumfólia-zárással akadályoztuk meg.



1. ábra: Hamu és oldási kísérlet fényképei

A 450°C-on kiégetett minták jelentős reziduális karbon tartalommal rendelkeztek, míg a 650°C-os hevítés a karbonat teljes mértékben oxidálta. A magasabb hőmérsékleten égetett hamu jelentős része desztillált vízben maradéktalanul oldódik (1. ábra).

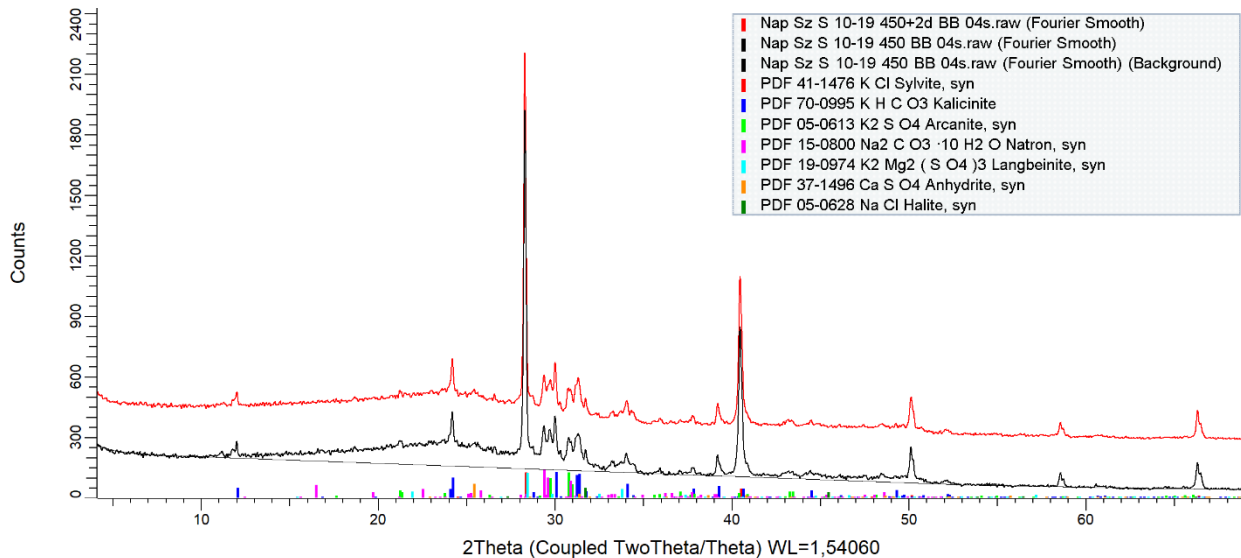
Az ásványtani vizsgálatokat Bruker D8 Discover XRD por-diffraktométerrel (Cu-K $\alpha$  sugárzás, 40kV, 40mA) végeztük Bragg-Brentano geometriában. A felvételeket 2-70 ° (2 $\theta$ ) tartományban rögzítettük, 0,007 ° (2 $\theta$ ) lépésekkel, 42 másodperc gyűjtési idővel, Lynx-Eye XE-T energia diszperzív detektorral (2 ° ablaknyitás). A fázisazonosítást a Search/Match (többszörös iteráció) segítségével készítettük az ICDD PDF4-en (2021). A kvantitatív értékelést Rietveld-finomítással végeztük a TOPAS4 szoftverben, FPM-alapú instrumentális konvolúcióval (SRM 640d Si felhasználásával), kristályszerkezeti adatokkal az AMCSD adatbázisból véve.

### 4 Eredmények

Növényi részekről függően, ahogyan a mineralizáció esetében is, különböző kristályos fázisok maradnak vissza a hamuban. Bár a szilvin (KCl, köbös), arkanit (K $_2$ SO $_4$ ) és kalicinit (KHCO $_3$ ) általánosan jellemző, változó arányokban, a levelekben inkább kalcit (CaCO $_3$ , romboéderekes) és egyéb magas hőmérsékletű karbonátok, például fairchildit (K $_2$ Ca(CO $_3$ ) $_2$ , hexagonális) képződik. A szakirodalom alapján várható, hogy a biomassza hamujában növényenként, és növényi részenként eltérő arányban dúsulnak a tápelemek [6]. Az általunk észlelt fő kristályos alkotók jelenléte is gyakori [7], mivel a K, Ca, S és Cl fontos tápelemek a biomasszában.

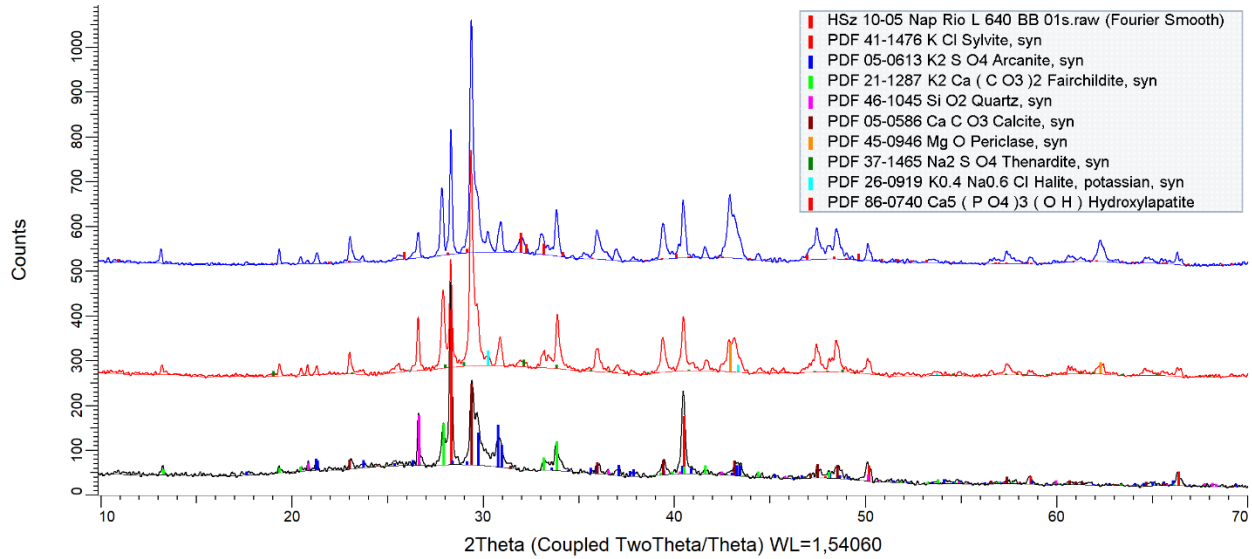
A 250°C-on kiégetett minták esetében a kristályos frakció hányada nagyon alacsony volt, és a keletkezett szilárd maradvány fekete színe is jelezte a pirolizálódott karbon tartalmát. A kristályos fázisok azonosítása a rögtön a visszahűlés után felvett XRD görbéken már karbonát és hidrogénkarbonát fázisokat mutatott, jelezve, hogy a levegő CO $_2$ - és H $_2$ O-tartalmával reagált a hamu. A legjelentősebb fázis általában a szilvin, amely a részben a K-

nitrátok és a szervesanyagban kötött K és Cl reakcióterméke. A K-nitrátok másik része a kalicinit képződéséhez szolgáltatott alapanyagot, míg az arkanit ugyancsak a szervesanyagban kötött K és S reakcióterméke, de ennek egy része a biomasszában is jelen volt kisarányú nanokristályos alkotóként. Levegőn való tárolásnál a kristályos fázisok stabilak, a kalicinit esetében észlelhető megbízható mennyiségi növekedés, az amorf púp maximumhelyzete azonban jelentős változást mutat, nagyobb d-érték felé, ami hidratálódó kationok jelenlétét mutatja. A kalicinit kristallit mérete  $40 \pm 15$  nm-ről  $55 \pm 15$  nm-re növekszik, ami a kisarányú mennyiségi növekedéssel együtt kristályos anyag fejlődését jelzi.



2. ábra: Napraforgószár 450°C-on kiégetett hamujának XRD felvétele, alsó görbe kihülés után 2 órával, felső görbe 48 óra után

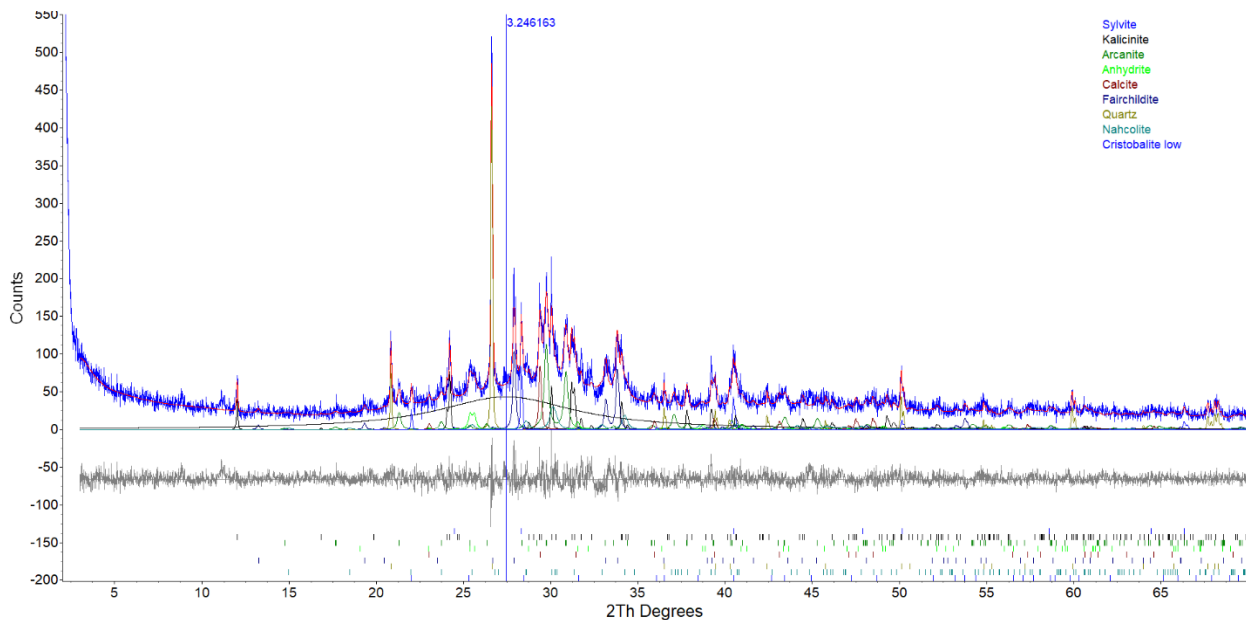
A 650°C-on történő égetés során jelentősen csökkent a reziduális karbon mennyisége, a szilárd maradványok színe a fehértől a világos szürkéig változik. A karbon oxidációját a tömegvesztési adatok is alátámasztják, tovább az XRD felvételeken az amorf anyag összetétele teljesen különbözik a szárított vagy 450°C-on égetett mintáktól. A napraforgó esetében az uralkodó kristályos fázisok a kalcit, fairchildit, és alkalmazott adaléktól függően periklász (MgO, köbös) és hidroxilapatit ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ), de továbbra is jelen van a szilvin és az arkanit.



3. ábra: Napraforgólevél 650°C-on kiégetett hamujának XRD felvételei, alsó görbe adalék nélkül, középső görbe riolittufa-őrleménnyel kezelve, felső görbe andezit-őrleménnyel kezelve

A magasabb hőmérsékleten kiégetett hamuban újabb kristályos fázisok alakulnak ki, mint a fairchildit, periklász, apatit, kalcit és nahcolit. Ezek közül a MgO kizárólag a kőzetőrleménnyel kezelt növényekből, főleg a napraforgó leveléből keletkezik, nagyobb mértékben az andezittel kezelt esetben.

A napraforgó és kukorica levelek hamuja között is jelentős összetételbeli különbség figyelhető meg, úgy a kristályos fázisok típusában és arányaiban, mint az amorf fázisok összetételében.



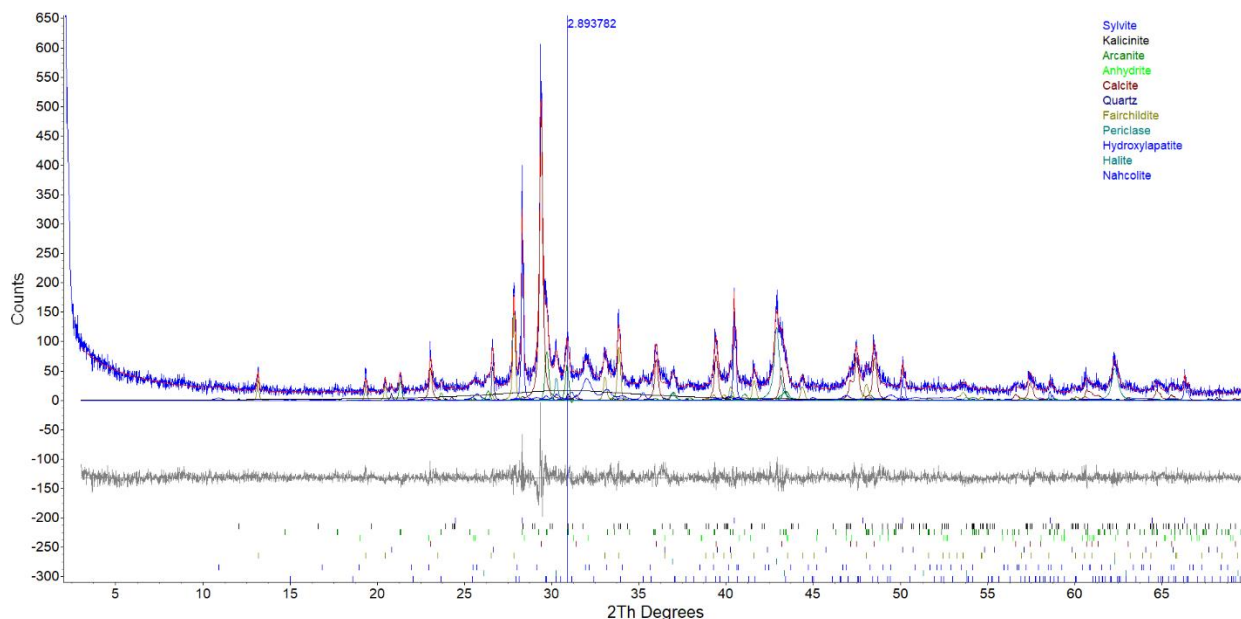
4. ábra: Kukoricalevél 650°C-on kiégetett hamujának XRD felvétele, Rietveld illesztés eredménye

Az amorf anyag összetétele szilikátosabb a napraforgólevél hamujában, míg SiO<sub>2</sub>-ben szegényebb a kukoricalevél esetében (4. ábra). Ezt alátámasztja a magasabb kvarctartalom, és cristobalit kialakulása is, amely a szervesanyagban kötött Si-ból kristályosodhat ki. A kvarc esetében 200 +/- 50 nm krisztallitméret az uralkodó, így elég határozottan kizárhatjuk a talajból vagy levegőből való porszennyeződést, és mivel a cristobalit mérettartománya 220 +/- 50 nm, így valószínűsíthető, hogy ezen fázisok együttesen képződtek. Bár a gabonafélék hamujában az amorf SiO<sub>2</sub> szokott uralkodó fázis lenni, esetünkben a lassú kiégetés, illetve hűlés lehet magyarázat a kvarc kristályosodására.

1. táblázat: Az ábrákon bemutatott hamuminták mennyiségi ásványtani összetétele (tömegszázalék, hiba +/-1 relatív százalék)

Ásványfázis	Napraforgó					Kukorica
	450, 2h	450+48h	referencia	riolittufa	andezit	referencia
szilvin	18,6	19,2	9,8	5,4	4,8	1,2
kalicinit	14,7	15,7	0,8	0,4	0,8	6,1
arkanit	5,0	5,1	10,7	7,5	6,9	22,3
anhidrit	0,6	1,4	0,4	1,3	0,1	1,7
kalcit	4,1	4,4	13,1	24,9	28,8	2,9
kvarc			2,4	3,0	1,5	6,5
cristobalit (low)						0,3
fairchildit			9,5	14,7	13,0	5,7
periklász				7,5	10,4	
hidroxilapatit					7,8	
halit (Na0,5K0,5Cl)					1,3	
halit	0,2	0,3				
nahcolit			6,0		5,0	7,1
nátron	0,7	0,7				
amorf	56,1	53,2	47,2	35,1	19,6	46,1

Az andezittel kezelt napraforgó leveléből 650°C-on jelentős mennyiségű MgO és CaCO<sub>3</sub> képződik a többi K-tartalmú fázis mellett (5. ábra). Minden képződő fázis krisztallitmérete 500 nm alatti, a kisarányú alkotók főleg nanokritályosak.



5. ábra: Andezitőrleménnyel kezelt napraforgólevél 650°C-on kiégetett hamujának XRD felvétele, Rietveld illesztés eredménye

Ez megfelelően nagy fajlagos felületet biztosít a gyors oldódáshoz, elemleadáshoz, illetve a bakteriális kölcsönhatásokhoz is.

Az amorf anyag összetételének változásán túl a mennyisége is jelentősen különbözik, úgy a növények egyes részei, mint az eltérő fajok között. Általánosan kijelenthető, hogy a levelek hamujában jelentősen kisebb az amorf hányad (45-50 m/m%), mint a szár hamujában (50-55 m/m%), és ez az arány tovább csökken a kőzetőrleményekkel kezelt növények esetében, akár a 20 m/m% körül értéki az andezit őrléménnyel kezelt napraforgó esetében.

## 5 Következtetések

Az eltérő kőzetőrlemények csírázásnál való alkalmazása megváltoztatta a teljes életciklusú ásványi tápelemraktározást. A változások nemcsak az egyes növények referencia-andezit-riolittufa sorozataiban, hanem a különböző részek (szár-levél-termés) és a növényi fajok között is különböznek. A kőzetőrleményekkel kezelt napraforgó hamujában MgO is képződik, nagyobb mértékben az andezit alkalmazásával. A Mg forrása a klorofil, amelynek termelődését serkenti a Ca utánpótlása, ami az andezitből felvehető elemek legjelentősebbike. A K és Ca közös karbonátja, a fairchildit egy jellemzően magas hőmérsékletű ásvány, itteni képződése azt jelzi, hogy a kationok a szerves mátrixban kötve a C oxidációja során direkt reakcióba léptek a CO<sub>2</sub>-dal. A hamuban képződő kristályos fázisok jelentős része K-, Na-, Ca- és Mg-tartalmú. Az anionok közül a szulfát és karbonát ugyancsak hasznos tápelemforrás. A klór bizonyos növények esetében, ellenőrzött bevitellel lehet tápelem. A Mg oxidos formája hosszú kibocsátású ásványi trágyaként alkalmazható. A foszfor apatitként való kiválása a Ca és P szerves mátrixban való képződését jelzi, a riolittufa hatására növekszik a foszfor felvétele. A kalcit a Ca-oxalátok dehidratációjából és bomlásából keletkező fázis.

## 6 Köszönetnyilvánítás

---

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

## 7 Irodalomjegyzék/References

---

- [1] Stark, N., 1979. Plant ash as a natural fertilizer. *Environmental and experimental Botany*, 19(2), pp.59-68.
- [2] Chojnacka, K., Moustakas, K. and Witek-Krowiak, A., 2020. Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. *Bioresource Technology*, 295, p.122223.
- [3] Mudryk, K., Frączek, J., Wróbel, M., Jewiarz, M. and Dziedzic, K., 2018. Agglomeration of ash-based fertilizer mixtures from biomass combustion and digestate. In *Renewable Energy Sources: Engineering, Technology, Innovation* (pp. 823-834). Springer, Cham.
- [4] Agomoh, I., Hao, X. and Zvomuya, F., 2018. Phytoextraction of nitrogen and phosphorus by crops grown in a heavily manured Dark Brown Chernozem under contrasting soil moisture conditions. *International journal of phytoremediation*, 20(1), pp.27-34.
- [5] Kristály F, Sipeki L, Márkus I R, Tompa R, Rácz Á, Mucsi G (2022): Fitoextrakció, mint kálium, nitrát és egyéb alapnutriens trágya forrása? XVIII Nemzetközi Tudományos Napok, Gyöngyös in press
- [6] Piekarczyk, M., Kotwica, K. and Jaskulski, D., 2011. The elemental composition of ash from straw and hay in the context of their agricultural utilization. *Acta Scientiarum Polonorum. Agricultura*, 10(2).
- [7] Romero, E., Quirantes, M. and Nogales, R., 2017. Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. *Fuel*, 208, pp.1-9.