

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234851**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417227**

(22) Data zgłoszenia: **15.05.2016**

(51) Int. Cl.

C05F 15/00 (2006.01)

C05F 7/00 (2006.01)

C05F 1/00 (2006.01)

C09K 17/40 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

ŚLUSARCZYK JERZY, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JERZY ŚLUSARCZYK, Poznań, PL

JEAN DIATTA, Poznań, PL

SŁAWOMIR KACZMAREK, Poznań, PL

JACEK MAKIEŁA, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Cybulka

PL 234851 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby prowadzonej w ramach jej rekultywacji czy też regeneracji.

Z opisu do wynalazku według polskiego patentu numer PL 202 023 B1 znany jest sposób otrzymywania nawozu sztucznego z osadów ściekowych, przez znane traktowanie osadu ściekowego tlenkiem magnezu, a następnie roztworem siarczanu mocznika w kwasie siarkowym z jednoczesnym znanym egzotermicznym podgrzewaniem do temperatury powyżej 65°C w wyniku reakcji chemicznej przy obniżonym, równym lub podwyższonym ciśnieniu w stosunku do ciśnienia atmosferycznego, charakterystyczny jest tym, że na każde 100 części wagowych osadu ściekowego nadmiarowego, zawierającego od 15 części wagowych do 60 części wagowych, lecz najkorzystniej 25 części wagowych suchej masy, wprowadzonych uprzednio do hermetyzowanego kwasoodpornego reaktora drugiego, zadaje się przez równomierny zasyp od 10 części wagowych do 45 części wagowych, lecz najkorzystniej 30 części wagowych tlenku magnezu (MgO), odmierzonych w przeliczeniu na 100% MgO , mającego wilgotność nie wyższą niż 10%. Jednocześnie lub w kolejności zadaje się od 0,01 części wagowych do 10 części wagowych, lecz najkorzystniej 0,4 części wagowych mieszaniny związków żelaza użytych w postaci tlenków i/lub chlorków i/lub siarczanów i/lub azotanów. Następnie lub jednocześnie do tego samego hermetyzowanego kwasoodpornego reaktora drugiego zadaje się mikroelementy, mające postać mieszaniny nieorganicznych związków takich pierwiastków jak mangan i/lub cynk i/lub miedź i/lub kobalt i/lub molibden i/lub bor i/lub krzem w ilościach od 0,0001 części wagowych do 5,0 części wagowych i prowadzi się mechaniczne mieszanie ujednoludniające tak przygotowanego wsadu wstępnego, przez czas właściwy dla uzyskania jednorodnej wilgotnej plastycznej mieszaniny fizycznej. Jednocześnie do hermetyzowanego oddzielnego płaszczowego kwasoodpornego reaktora pierwszego, wprowadza się od 24 części wagowych do 108 części wagowych, lecz najkorzystniej 72 części wagowych kwasu siarkowego (H_2SO_4), odmierzzonego w przeliczeniu na kwas 100%, mającego stężenie nie mniejsze jak 75% wagowo i w trakcie mieszania wprowadza się przez równomierny zasyp od 0,01 części wagowej do 66 części wagowych, lecz najkorzystniej 20 części wagowych mocznika (NH_2CONH_2). Prowadzi się ich addycję przy temperaturze procesu kontrolowanej przez chłodzenie, utrzymywanej w przedziale od 20°C do 80°C, lecz najkorzystniej nie większej niż około 40°C, przez czas właściwy dla otrzymania jednorodnego siarczanu mocznika ($NH_2CONH_2 \times H_2SO_4$). Tak otrzymany siarczan mocznika po schłodzeniu do temperatury nie wyższej niż około 25°C, wprowadza się następnie do reaktora drugiego, zawierającego uprzednio przygotowaną jednorodną wilgotną mieszaninę w postaci wsadu wstępnego ze związkami magnezu i mikroelementami. Siarczan mocznika zadaje się równomiernie z kontrolowaną dynamiką przepływu, zabezpieczającą egzotermicznie przebiegający proces reakcji, przed przekroczeniem przez jego składniki temperatury 120°C, lecz najkorzystniej utrzymując ją w przedziale od 70°C do 100°C. Powstający nadmiar pary wodnej odprowadza się do atmosfery najkorzystniej przez wymiennik ciepła, uzupełniając jednocześnie składniki reakcji w sposób ciągły kontrolowanym zalewem jednorodnego siarczanu mocznika ($NH_2CONH_2 \times H_2SO_4$). Proces ten prowadzi się przez czas właściwy dla całkowitego przereagowania składników i uzyskania przez tak przygotowany półprodukt zawartości wody krystalicznej nie więcej niż 6,5 cząsteczki wody na jedną cząsteczkę wytworzonego siarczanu magnezu. Uzupełnia się następnie w zależności od potrzeb nawozowych tak przygotowany substrat w makroelementy takie, jak potas (K_2O) w ilości od 0% do 30% w przeliczeniu na 100% K_2O użyty w postaci chlorku i/lub siarczanu i/lub azotanu i/lub fosforanu, oraz fosfor (P_2O_5) w ilości od 0% do 20% w przeliczeniu na 100% P_2O_5 użyty w postaci fosforanu mocznika, polifosforanów lub fosforanów. Tak otrzymaną masę usuwa się z reaktora drugiego, przemieszcza się na działający w sposób ciągły przenośnik – mieszalnik ujednoludniający, na którym usuwa się większe zbrylenia półproduktu oraz chłodzi się go przez wymuszony mechanicznie nadmuch suchego powietrza, a następnie wysusza i odwadnia przez mechaniczny ekshaustorowy odciąg zeń pary wodnej i oparów. Następnie tak otrzymany produkt końcowy, będący suchym stałopostaciowym nawozem sztucznym, zawierającym między innymi od 7% do 20% tlenku magnezu (MgO), od 10% do 40% tlenku siarki (SO_3), od 0,001% do 7% żelaza (Fe), od 0,00001% do 6% mieszaniny związków pierwiastków takich jak mangan, cynk, miedź, kobalt, molibden, bor, krzem, od 0,001% do 8,0% azotu amidowego, oraz potasu w przeliczeniu na K_2O od 0% do 30% i potas w przeliczeniu na P_2O_5 od 0% do 20%, proszkuje się lub granuluje mechanicznie do granulacji według potrzeb, najlepiej od 2 mm do 6 mm. W odmianie realizacji tego sposobu istotnym jest, że w trakcie mieszania ujednoludniającego, ale przed wprowadzeniem doń siarczanu mocznika, do reaktora drugiego zadaje się od 0,01 części wagowych do 10 części wagowych, lecz najkorzystniej 0,4 części wagowych żelaza

(Fe) w postaci tlenków i/lub chlorków i/lub siarczanów i/lub azotanów i/lub chelatów tych związków, lub też w trakcie mieszania ujednoludniającego, ale przed wprowadzeniem doń siarczanu mocznika, do reaktora drugiego zadaje się od 0,0001 części wagowych do 5 części wagowych, lecz najkorzystniej 0,1 części wagowych manganu (Mn) w postaci tlenków i/lub chlorków i/lub azotanów i/lub siarczanów i/lub chelatów tych związków.

Znane jest rozwiązanie według opisu wynalazku opublikowanego w WO 91/16280, gdzie opisuje się sposób postępowania z osadem ściekowym, w którym w celu uzyskania nawozu osad traktuje się kwasem siarkowym aż do uzyskania liczby kwasowej około 4–5, po czym neutralizuje się zasadą w postaci bezwodnego amoniaku, podwyższającego pH do poziomu od 6 do 7,5, przy czym tak wytworzona mieszanina ulega samoczynnemu zgęstnieniu i w sposób naturalny przybiera postać ciała stałego.

Znane jest ze zgłoszenia wynalazku europejskiego nr EP 0189155 rozwiązanie, jakim jest sposób redukcji szlamu ściekowego z oczyszczalni ścieków komunalnych, który polega na przekształceniu przynajmniej części z organicznych struktur szlamu w formę biorozkładalną, przez potraktowanie szlamu kwasem, na przykład stężonym kwasem siarkowym, w podwyższonej sztucznie temperaturze utrzymywanej w przedziale od 80°C do ok. 200°C i przy podwyższonym w stosunku do atmosferycznego ciśnieniu. W wyniku dodania kwasu nieorganicznego, wartość pH szlamu zmniejsza się do poziomu około 2, a następnie w ten sposób obniżoną liczbę kwasową podnosi się do poziomu od 7,5 do 8,5 przez dodanie mocnych zasad, przy czym po neutralizacji zawarte w tak spreparowanym szlamie poosadnikowym części organiczne nierozpuszczalne w wodzie ulegają biologicznemu rozkładowi.

Znane jest rozwiązanie według opisu patentowego francuskiego nr FR 2648128, które przewiduje otrzymywanie nawozu z kompostu lub z innych odpadów organicznych, przez jego potraktowanie kwasem siarkowym i zneutralizowanie następnie przez dodatek związków magnezu takich jak na przykład dolomit.

Z opisu patentowego nr US 4256630 znany jest sposób traktowania aktywowanego szlamu poosadnikowego z oczyszczalni ścieków komunalnych, w którym szlam zakwasza się kwasem siarkowym do pH poniżej 2,2, po czym podgrzewa się go sztucznie do temperatury od 150°F do 210°F (= 65,5°C do 98,8°C) i utrzymuje się w tych warunkach przez okres od 3 do 180 min. Odwodniony następnie szlam i doprowadzony do postaci stałej, jest neutralizowany, odkwaszany i w tej postaci kierowany do dalszego użycia jako surowiec do wytworzenia nawozu.

Celem niniejszego wynalazku jest nowy sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby z osadów ściekowych i/lub z odpadów zwierzęcych i poubojowych i/lub części organicznych odpadów komunalnych, pozwalający na zagospodarowanie takich odpadów w warunkach niskiej energochłonności, przy czym sposób powinien gwarantować eliminację zagrożeń dla życia lub zdrowia ludzi oraz eliminację ewentualnych zagrożeń dla środowiska naturalnego.

Istota sposobu otrzymywania środka do poprawy własności gleby, w którym do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy, przy czym zawarte w nich struktury organiczne pochodzenia biologicznego poddaje się mineralizacji podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu, według wynalazku **charakteryzuje się tym, że** przed dodaniem do osadu ściekowego i/lub pulpy, węglanu magnezu, a następnie kwasu siarkowego, w reaktorze lub podczas transportu do niego, do nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się roztwór wodny nadtlenku wodoru o stężeniu od 20 do 35%, przy czym ilość roztworu wodnego nadtlenku wodoru wynosi od 6 do 14 części wagowych na 100 części masy nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy.

Według innej, korzystnej cechy wynalazku dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80%, w ilości od 15 do 25 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się od 30 do 50 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 90%. Według kolejnej, korzystnej cechy wynalazku powstały produkt jest granulowany na wyciśzarce ślimakowej lub na innym dowolnym typie urządzenia granulującego.

Korzystnym skutkiem stosowania wynalazku jest możliwość zmniejszenia ilości kwasu siarkowego w procesie otrzymywania środka, a tym samym ilości tlenu magnezu – co pozwala na otrzymanie produktu do rekultywacji i regeneracji gleb, cechującego się podwyższonymi parametrami jakościowymi. Dzięki zastosowaniu roztworu wodnego nadtlenku wodoru cena granulatu może być stosunkowo niska – co jest uzasadnione faktem, że na 500 kg osadu ściekowego i/lub pulpy można zużyć 130 litrów technicznego kwasu siarkowego 96%, przy użyciu 30% roztworu wodnego nadtlenku wodoru jako

środka higienizującego. Wówczas zmniejsza się ilość kwasu o 60–70% co pozwala na otrzymanie produktu o minimalnej ilości siarki w postaci przyswajalnej soli (siarczanu magnezu).

Niezależnie od powyższego otrzymany sposobem według wynalazku granulat po higienizacji roztworem wodnym nadtlenu wodoru wnosi szereg walorów:

1. Higienizacja przebiega dwuetapowo:
 - a. odkażaniem i zniszczeniem patogenów powierzchniowych i wrażliwych,
 - b. wysoką temperaturą ($>100^{\circ}\text{C}$) dla patogenów odpornych i tych w głębi struktur pulpy.
2. Duże stężenie tlenu pozwala na długą higienizację granulatu w warunkach magazynowych.
3. Po zastosowaniu do gleby, i wymieszaniu z glebą, zwłaszcza na głębokościach powyżej 25–30 cm, tlen w granulacie pobudzi mikroflorę do aktywności życiowej. Ta aktywność objawia się zwiększeniem procesu rozkładu i mineralizacji związków organicznych, czyli udostępnieniem większej ilości składników odżywczych dla roślin.
4. Wyjątkowym aspektem roztworu wodnego nadtlenu wodoru jest to, że rozkłada się on na H_2O i O_2 – substancje będące u podstaw życia biologicznego.

Przedmiot wynalazku zostanie bliżej objaśniony za pomocą jego przykładowych realizacji.

Przykład 1

W sposobie otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według jego przykładowej realizacji do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy. W trakcie mieszania na każde 100 części wagowych nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się 10 części wagowych roztworu wodnego nadtlenu wodoru o stężeniu 30% ($\pm 2\%$). Następnie nie wcześniej jak po upływie 5 minut od zakończenia operacji podawania roztworu wodnego nadtlenu wodoru dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80% w ilości 20 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się 40 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 94%. Zawarte w nadmiarowym osadzie ściekowym i/lub pulpie struktury organiczne pochodzenia biologicznego, są mineralizowane podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu.

Przykład 2

W sposobie otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według jego przykładowej realizacji do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę, w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy. W trakcie mieszania na każde 100 części wagowych nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się 12 części wagowych roztworu wodnego nadtlenu wodoru o stężeniu 25% z zachowaniem tolerancji stężenia roztworu wodnego nadtlenu wodoru wynoszącej $\pm 2\%$. Następnie nie wcześniej jak po upływie 10 minut od zakończenia operacji podawania roztworu wodnego nadtlenu wodoru dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80% w ilości 20 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się 40 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 94%. Zawarte w nadmiarowym osadzie ściekowym i/lub pulpie struktury organiczne pochodzenia biologicznego, są mineralizowane podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu.

Przykład 3

W sposobie otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według jego przykładowej realizacji do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę, w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy. W trakcie mieszania na każde 100 części wagowych nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się 8 części wagowych roztworu wodnego nadtlenu wodoru o stężeniu 35% z zachowaniem tolerancji stężenia roztworu wodnego nadtlenu wodoru wynoszącej $\pm 2\%$. Następnie nie wcześniej jak po upływie 5 minut od zakończenia operacji podawania roztworu wodnego nadtlenu wodoru dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80% w ilości 20 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się 40 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 94%. Zawarte w nadmiarowym osadzie ściekowym i/lub pulpie struktury organiczne pochodzenia biologicznego, są mineralizowane podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu.

Przykład 4

W sposobie otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według jego przykładowej realizacji do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę, w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy. W trakcie mieszania na każde 100 części wagowych nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się 6 części wagowych roztworu wodnego nadtlenu wodoru o stężeniu 30% z zachowaniem tolerancji stężenia roztworu wodnego nadtlenu wodoru wynoszącej +/- 2%. Następnie nie wcześniej niż po upływie 10 minut od zakończenia operacji podawania roztworu wodnego nadtlenu wodoru dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80% w ilości 20 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się 40 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 94%. Zawarte w nadmiarowym osadzie ściekowym i/lub pulpie struktury organiczne pochodzenia biologicznego, są mineralizowane podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby, w którym do reaktora chemicznego dostarcza się nadmiarowy osad ściekowy i/lub pulpę w postaci zmielonych odpadów pochodzenia zwierzęcego i poubojowego i/lub części organicznych odpadów komunalnych, zawierające od 15 do 60 części wagowych suchej masy, przy czym zawarte w nadmiarowym osadzie ściekowym i/lub pulpie struktury organiczne pochodzenia biologicznego, poddaje się mineralizacji podczas reakcji kwasu siarkowego z tlenkiem magnezu, **znamienny tym**, że przed dodaniem do osadu ściekowego i/lub pulpy, węglanu magnezu, a następnie kwasu siarkowego, w reaktorze lub podczas transportu do niego, do nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy dodaje się roztwór wodny nadtlenu wodoru o stężeniu od 20 do 35%, przy czym ilość użytego roztworu wodnego nadtlenu wodoru wynosi od 6 do 14 części wagowych na 100 części masy nadmiarowego osadu ściekowego i/lub pulpy.
2. Sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że dodaje się węglan magnezu o zawartości tlenu magnezu minimum 80%, w ilości od 15 do 25 części wagowych na 100 części wagowych osadu ściekowego i/lub pulpy, natomiast po wymieszaniu całości dodaje się od 30 do 50 części wagowych kwasu siarkowego technicznego o stężeniu minimum 90%.
3. Sposób otrzymywania środka do poprawy własności gleby, według zastrzeżenia 1 lub 2, **znamienny tym**, że powstały produkt jest granulowany na wyłaczarce ślimakowej lub na innym dowolnym typie urządzenia granulującego.