

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 246381 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438105**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.07**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.12 BUP 50/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.01.13 WUP 02/2025**

(51) MKP:

**A23K 10/30** (2016.01)

**A23K 20/20** (2016.01)

**C05D 9/02** (2006.01)

**C05F 11/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KATARZYNA CHOJNACKA, Gajków, PL**

**ANNA WITEK-KROWIAK, Wrocław, PL**

**JOLANTA WARCHOŁ, Wrocław, PL**

**BARTOSZ LIGAS, Kłodzko, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Piotr Otręba, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania kompozycji odżywczych produktów wysokomineralnych do zastosowania w rolnictwie, płynny preparat wysokomineralny zawierający mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie i wzbogacona w mikroelementy biomasa roślinna zawierająca mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie**

**PL 246381 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozycji odżywczych produktów wysokomineralnych do zastosowania w rolnictwie, płynny preparat wysokomineralny zawierający mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako roztworu fertygacyjnego lub nawozu do roślin i wzbogaconą w mikroelementy biomasa roślinna zawierająca mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako dodatek paszowy. Wynalazek znajduje zastosowanie jako uniwersalny płynny nawóz wieloskładnikowy np. pod uprawę zboża, trawy, zioła, rośliny pastewne i cukrodajne, warzywa, owoce, krzewy owocowe oraz drzewa; roztwór wieloskładnikowy do otoczkowania ziaren roślin np. pod uprawę zboża, trawy, zioła, rośliny pastewne i cukrodajne, warzywa, owoce, krzewy owocowe oraz drzewa; ale i mikroelementowy dodatek paszowy stosowany w hodowli np. drobiu, trzody chlewnej oraz bydła.

Polski sektor rolniczy i powiązany z nim sektor przetwórczy i handlowo-usługowy, zaopatrujące polski rynek w produkty roślinne, generują znaczne ilości produktów ubocznych. Są to głównie naturalne pozostałości z produkcji roślinnej tzw. resztki poźniwne, biomasa z cięcia sadów czy fragmenty korzeni, liści czy łodyg roślin. W myśl zapisów ustawy o odpadach w gospodarstwach rolnych nie są kwalifikowane jako odpady, jednakże koniecznym jest ich zagospodarowanie. Odbywa się to głównie poprzez magazynowanie lub spalanie w przypadku biomasy drzewnej.

Według danych Eurostatu w 2018 roku, w Polsce wytworzono ponad 1 738 325 ton nieszkodliwych dla środowiska odpadów roślinnych ("Generation of waste by waste category, hazardousness and NACE Rev. 2 activity," Waste generation and waste treatment, Eurostat 2018). Stanowi to mniej niż 3% wszystkich tego typu odpadów generowanych na terenie UE. Wszystkie z odpady roślinne podlegają obowiązkowi utylizacji, której celem jest powtórne wykorzystanie produktów ubocznych z kultywacji roślin jako surowca zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Pośrednim celem utylizacji, szczególnie w przypadku biomasy mokrej, jest sanityzacja i zapobieganie roznoszeniu się patogenów chorobotwórczych.

Wyróżnia się kilka metod utylizacji biomasy. W związku z dużym zainteresowaniem redukcją emitowanych gazów cieplarnianych materiały te rozpatruje się głównie na rynku polskim i europejskim w charakterze nośnika energii. Dodatkowo, materiały te są wykorzystywane przemysłowo do procesu współspalania wraz z węglem, zgazowania, fermentacji czy estryfikacji. Nie każdy rodzaj biomasy posiada właściwe wartości opałowe do uzyskiwania z niego energii. W mniejszej skali, odpady roślinne z przemysłu przetwórczego z małą wartością opałową są sprzedawane rolnikom przez producentów w formie dodatku paszowego. Biomasa roślinna, aby mogła być stosowana jako element paszy, powinna spełniać szereg odpowiednich wymogów. Określono zawartość wilgotności i zawartości popiołu (maksymalnie 2,2%). Dodatek nie może zawierać więcej niż stulkrotność standardowej zawartości danej substancji odżywczej w stosunku do całości paszy objętościowej. Dodatkowo, nie można stosować substancji zawierających kał, mocz, skóry, drewna impregnowanego środkami konserwującymi, stałych fragmentów opakowań oraz substancji toksycznych (Regulation (EC) No 767/2009 of the European Parliament and of the Council of 13 July 2009 on the placing on the market and use of feed, Parlament UE, 2009). Praktycznym problemem tego rozwiązania jest stabilność biologiczna biomasy. Ze względu na dużą zawartość wody i cukrów substancje te szybko ulegają rozpadowi i nadają się do dystrybucji tylko w ramach rynków lokalnych.

Model, w którym utylizacja biomasy roślinnej prowadzona jest przez magazynowanie, jest najbardziej rozpowszechniony dla biomasy o niskiej wartości energetycznej. Wynika to głównie z faktu dużego rozproszenia małych gospodarstw rolnych, gdzie utrzymywanie instalacji do spalania odpadów byłoby nieopłacalne, a sam koszt instalacji zbyt wysoki.

Istnieje konieczność opracowania rozwiązań, które pozwoliłyby na ograniczenie transportu odpadów pochodzenia roślinnego. Istnieją lokalne spalarnie odpadów pochodzenia roślinnego. Rozwiązanie to nie cieszy się jednak dużą popularnością, co przede wszystkim wynika ze stopnia skomplikowania instalacji, szeregu wymogów które musi ona spełnić i pozwoleń, które musi uzyskać oraz niskiej, średniej wartości opałowej biomasy. Znane są z literatury metody zagospodarowania odpadów pochodzenia roślinnego jak i możliwości implementacji powstałych produktów. Mączka sojowa to odpad z procesu ekstrakcji ziaren soi, została użyta jako nośnik mikroelementów do produkcji dodatków paszowych z jonami (Cu(II) | Zn(II) | Cr(III) | Fe(II)) (Z. Witkowska et al., "Biofortification of hens' eggs with microelements by innovative bio-based dietary supplement," J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl.), 2018). Otrzymany produkt dodano do paszy dla kur niosek. Mikroelementowe dodatki paszowe na bazie soi (wzbo-

gacone w jony Cu(II) | Zn(II) | Fe(II) | Mn(II)) mają lepszy wpływ na parametry procesowe od stosowanych soli mineralnych w hodowli kóz mlecznych Z. Witkowska et al., ("Biofortification of milk and cheese with microelements by dietary feed biopreparations," J. Food Sci. Technol., vol. 52, no. 10, pp. 6484–6492, 2015). Z opisu WO2005002357 znany jest sposób produkcji oraz skład płynnego suplementu powstałego na bazie lucerny *Medicago sativa*. Otrzymano go poprzez przemiał liści lucerny, późniejszą ich kompresję, homogenizację i dehydratację. Otrzymany w ten sposób produkt stanowi dodatek paszowy dla zwierząt, nawóz i fungicyd dla roślin oraz jako suplement diety dla ludzi. Płynny produkt zawiera fragmenty/cząstki roślin oraz ma pH w zakresie od 4 do 5. Cechą produktu jest duża zawartość mikroelementów. Chiński opis patentowy CN106962619 przewiduje użycie lucerny jako składnik pelletów wraz z m.in. marchwią, mączką kostną, kukurydzą, soją i innymi. Otrzymany produkt jest podawany krowom mlecznym jako dodatek paszowy. Powoduje zwiększenie wartości odżywczej mleka oraz zwiększa mleczność krów. Według chińskiego opisu patentowego CN106942527 lucerna wchodzi w skład specjalnej paszy dla owiec. W skład formułacji wchodzi również pestki moreli, syntetyczne witaminy, ksylitol i algi morskie. Produkt cechuje się wysokimi właściwościami odżywczymi.

Niedogodność tych rozwiązań wiąże się jednakże z wielostopniowością metodyki przy relatywnie dużym zużyciu energii. Zastosowano również duże ilości składników, w tym składników odzwierzęcych co nie jest obecnie wskazane w produkcji rolnej. Wieloskładnikowy produkt zawiera m.in. pestki moreli mogące zawierać duże stężenia amigdaliny, substancji trującej mogącej powodować odruch wymiotny oraz zatrucie organizmu; wymaga stosowania substancji syntetycznych.

Wciąż poszukuje się lepszych rozwiązań aby uzyskać produkt wysokomineralny do szerokiego zastosowania w rolnictwie, zwłaszcza stanowiącego środek do zastosowania jako element paszy objętościowej o naturalnym składzie mikroelementów – dodatek paszowy o zwiększonej zawartości mikroelementów. Według wynalazku w jednej metodyce udaje się uzyskać dwa produkty o różnych zastosowaniach w rolnictwie.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kompozycji odżywczych produktów wysokomineralnych do zastosowania w rolnictwie stanowiących produkt stały w postaci wzbogaconej w mikroelementy biomasy roślinnej oraz płynny preparat wysokomineralny zawierający mikro- i makroelementy. Sposób według wynalazku polega na biosorpcji materiału roślinnego wodnymi roztworami soli mikroelementów, z tym, że jako materiał roślinny stosuje się materiał odpadowy roślinny: niezdrewniałą i niezawierającą metali ciężkich jak i innych zanieczyszczeń i najpierw rozpuszcza się w wodzie daną objętość soli mikroelementów w postaci soli kwasów siarkowego (VI) i/lub azotowego (V) metali takich jak Mn lub Co lub Fe lub Cu lub Cr lub Zn lub ich dowolnej mieszaninie w formie czystej, będących takimi solami jak  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i/lub  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  w proporcjach dostosowanych do aktualnych potrzeb hodowlanych, które wprowadza się do reakcji z materiałem roślinnym w postaci stałej o masie od 0,1 mg/kg do 2500 mg/kg w odniesieniu do ilości materiału roślinnego wziętego do reakcji. W zależności od użytej soli stężenie jonów Mn(II) mieści się w zakresie od 10 do 500 mg/L lub stężenie jonów Cu(II) mieści się w zakresie od 10 do 120 mg/L, lub stężenie jonów Fe(II) mieści się w zakresie od 10 do 400 mg/L, lub stężenie jonów Zn(II) mieści się w zakresie od 10 do 400 mg/L, lub stężenie jonów Co(II) mieści się w zakresie od 10 do 40 mg/L. Materiał roślinny umieszcza się w reaktorze kolumnowym do wcześniej podanej wody z mikroelementami i prowadzi się biosorpcję roztworem danej soli lub mieszaninie soli od 1,5 godzin do 3 godzin zaś natężenie przepływu roztworu mineralnego w reaktorze utrzymuje się w zakresie od 10 mL/s do 50 mL/s i proces prowadzi się w temperaturze od 5°C do 25°C otrzymując produkt stały w postaci wzbogaconej biomasy roślinnej oraz roztwór posorpcyjny stanowiący preparat wysokomineralny.

Korzystnie, jako materiał roślinny stosuje się resztki poźniwne i/lub niezdrewniałą biomasę z cięcia sadów i/lub krzewów i/lub fragmenty korzeni i/lub fragmenty liści i/lub łodyg roślin.

Korzystnie, jako materiał roślinny stosuje się przemysłowe odpady roślinne uzyskane z przetwórstwa żywności, i/lub siana i/lub sianokiszonki roślin pastewnych i/lub odpady roślinne po procesach nadkrytycznym  $\text{CO}_2$ .

Korzystnie, po biosorpcji suszy się otrzymany produkt stały w temperaturze 30°C–90°C przez 12–24 godzin.

Korzystnie prowadzi się proces biosorpcji materiału roślinnego w temperaturze 15–35°C.

Korzystnie, proces biosorpcji prowadzi się przy użyciu wody opadowej.

Korzystnie, materiał roślinny, przed rozpoczęciem biosorpcji, rozdrabnia się do cząstek o rozmiarach od 5 mm do 10 mm.

Wynalazek dotyczy również wzbogaconej w mikroelementy biomasy roślinnej zawierającej mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako dodatek paszowy, uzyskanej w wyniku biosorpcji minerałami w postaci soli metalu lub metali, który charakteryzuje się według wynalazku tym, że otrzymuje się ją w wyniku sposobu opisanego w zastrzeżeniu 1–7, a ponadto całkowita pojemność biosorpcyjna preparatu wynosi od 20 do 120 mg jonu użytego metalu/g użytego substratu mineralnego zaś w zależności od użytej lub użytych soli metali proporcją pomiędzy sorbowanymi mikroelementami wynoszą  $Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Fe(II) = Co(II)$ , gdzie „>” oznacza większe, a „=” jest równe.

Wynalazek dotyczy również płynnego preparatu wysokomineralnego zawierającego mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako roztwór fertygacyjny lub nawóz do roślin, który wzbogacony jest minerałami materiału roślinnego, solą metalu lub solami metali i otrzymany w wyniku biosorpcji. Istotą jest to, że preparat stanowi roztwór posorpcyjny i otrzymuje się go w wyniku sposobu opisanego wcześniej, a ponadto w zależności od użytej lub użytych soli metali proporcje pomiędzy sorbowanymi mikroelementami wynoszą  $Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Fe(II) = Co(II)$ , gdzie „>” oznacza większe, a „=” jest równe i zawiera jony  $K^+$  i  $Mg^+$  uwolnione z biomasy podczas procesu biosorpcji.

Dodatkowe wyjaśnienia dotyczące sposobu.

Proces otrzymywania preparatów jest w zasadniczej części dwuetapowy – przygotowanie materiału roślinnego, biosorpcja, a korzystnie metoda obejmuje etap przechowywania produktów. Przygotowanie materiałów zaczyna się od zebrania znanej objętości wody opadowej (5 L – 1000 L). Następnie rozpuszcza się w niej zadane objętości soli mikroelementów lub ich dowolnej mieszaninie, w formie czystej:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  oraz  $MnSO_4 \cdot 2H_2O$  w proporcjach dostosowanych do aktualnych potrzeb hodowlanych jak opisano w Tabeli 1, które są wprowadzane do procesu w postaci stałej o masie od 0,1 mg/kg do 2500 mg/kg w odniesieniu do ilości biomasy wziętej do reakcji tj. ilości materiału roślinnego poddawanemu bioskopcji.

Tabela 1. Optymalna zawartość mikroelementów w produkcie stałym tj. wzbogaconej biomasy (mg jonu metalu/na kg złoża użytego do wzbogacenia)

mikroelement	bydło		drób		trzoda chlewna	
	mleczne	rzeźne	nioski	brojlery	prosięta	tuczniaki
<b>Kobalt(II)</b>	0,10	0,10	–	–	0,03	0,02
<b>Chrom(III)</b>	5	0,4	2,6–5	1–15	0,2	0,2
<b>Miedź(II)</b>	12	11	2–5	5–10	20–80	20
<b>Żelazo(II)</b>	12	15	40–50	40–50	40–50	50–70
<b>Mangan(II)</b>	10–20	14	20–30	60	0,5–50	40
<b>Cynk(II)</b>	20	12–15	25–30	40–50	40	25

Sposób według wynalazku można prowadzić z wykorzystaniem układu do otrzymywania preparatu mineralnego do użytków w rolnictwie czyli głównie w reaktorze kolumnowym przy wykorzystaniu spływu grawitacyjnego. Taki układ wyposażony jest w następujące elementy/cechy: zbiornik na wodę opadową, 5 L – 1000 L, umiejscowiony nad reaktorem kolumnowym; dwa reaktory kolumnowe (o stosunku średnicy do wysokości większym niż 1 do 3) z dedykowanym koszem/półką na otrzymywane złoża biomasy wykonanym z tworzywa polimerowego/stopu stali nierdzewnej, z perforowanym dnem umożliwiającym przepływ roztworu mikroelementowego przy jednoczesnym zatrzymaniu złoża w przestrzeni reakcyjnej. Prowadzenie procesu w odpowiednich warunkach prowadzi do uzyskania dwóch produktów – preparatów jednocześnie w wyniku zastosowania reaktora kolumnowego, który pozwala na jednoczesną separację preparatów, jak i dostosowania stężeń mikroelementów w obu produktach. Możliwe jest stosowanie maksymalnej ilości materiału roślinnego np. do 5 kg w reaktorze o wymiarach średnicy 20 cm i wysokości 50 cm w celu uniknięcia dużych oporów przepływu i dławienia się reaktora.

Uzyskano następujące parametry: zmniejszenie ilości wody opadowej wziętej do reakcji; zwiększenie natężenia przepływu; zmniejszenie ilości biomasy w złożu; oraz wysokie stężenie mikroelementów w roztworze bazowym będą zmniejszać zawartość związanych mikroelementów na powierzchni

biomasy. Odwrotnie: zwiększenie ilości wody opadowej wziętej do reakcji; zmniejszenie natężenia przepływu; zwiększenie ilości biomasy w złożu; oraz niższe stężenie mikroelementów w roztworze bazowym będą je zwiększać. Sposób według wynalazku prowadzi do otrzymania komponentu pasz oraz nawozu płynnego lub roztworu do zaprawiania ziaren – roztworu fertygacyjnego. Dodatek paszowy produkowany z wykorzystaniem powstającego wg wynalazku produktu odznacza się wysoką przyswajalnością składników odżywczych, a ze względu na naturalne źródła błonnika ma również właściwości stymulujące perystaltykę jelit hodowlanych zwierząt. Nieoczekiwanie okazało się, że wynalazek rozwiązuje problem transportu na duże odległości materiałów wykorzystywanych w rolnictwie. W sposobie według wynalazku materiał pochodzenia roślinnego jest poddawany wzbogaceniu w miejscu jego otrzymywania. Sposób wytwarzania preparatów według wynalazku wpisuje się również w trend gospodarki o obiegu zamkniętym. Dodatkowo, ze względu na brak procesu magazynowania (w przeciwieństwie do klasycznego rozwiązania odpadów roślinnych po procesie ekstrakcji nadkrytycznym CO<sub>2</sub>), metoda waloryzacji wg wynalazku jest przyjazna do środowiska, ponieważ znacznie ogranicza emisję gazów oraz zużycie substancji mineralnych w kontekście obecnie stosowanych metod. W sposobie wg wynalazku biosorpcja odbywa się w temperaturze pokojowej lub nieznacznie podwyższonej, co obniża koszty procesu. Ponadto, sposób otrzymywania komponentów paszowych oraz preparatów rolniczych na drodze biosorpcji jonów metali mikroelementów może stanowić rozwiązanie problemu związanego redukcją użycia substancji mineralnych.

Wynalazek prowadzi to do uzyskania dodatku paszowego o wysokim potencjale środka odżywczego w hodowli zwierząt. Roztwór procesowy może zostać użyty jako płynny nawóz w ekologicznych gospodarstwach rolnych lub roztwór fertygacyjny. Nieoczekiwanie okazało się, że zawiera jony K<sup>+</sup> i Mg<sup>+</sup> uwolnione z biomasy podczas procesu biosorpcji. Proces jest zgodny z obowiązującymi przepisami prawa oraz wpisuje się w zasady zrównoważonego rozwoju.

Wynalazek opisano szczegółowo w przykładzie i pokazano na rysunku w przykładzie szczegółowo wyjaśnionego gdzie na fig. 1 pokazano ogólny schemat instalacji do przeprowadzenia sposobu, fig. 2 – wizualizację tej instalacji, fig. 3 – schemat prowadzenia procesu.

#### PRZYKŁADY WYKONANIA

##### Przykład 1 – ogólny

Układ zawiera trzy główne elementy: zbiornika na wodę opadową, zbiornika reakcyjnego oraz na zbiornik do magazynowania roztworu posorpcyjnego. Ogólny schemat instalacji pokazano na fig. 1. Poszczególne części układu: 1A – zbiornik na wodę opadową objętość większej niż 500 L; 1B – zbiornik na roztwór posorpcyjny objętość większej niż 50 L; 2 – stelaż utrzymujący zbiorniki; 3A oraz 3B – reaktory kolumnowe, wymiary: średnica 20 cm; wysokość 100 cm; grubość ścianki 5 cm; 4 – stelaż na reaktory; 5 – pompa perystaltyczna; 6 – układ hydrauliczny zasilający reaktory (3A i 3B); 7 – układ hydrauliczny zasilający pompę (5); 8 – układ hydrauliczny zasilający zbiornik na roztwór posorpcyjny (1B); 9 – układ hydrauliczny do opróżniania zbiornika (1B). W skład układu do otrzymywania kompozycji odżywczej do wykorzystania w rolnictwie zawiera: dwa polipropylenowe zbiorniki 1000 L (1A i 1B) wraz ze utrzymującym je stelażem (2), dwa polipropylenowe zbiorniki 80 L (3A i 3B), utrzymujący je stelaż (4), pompa wirowa (5) oraz układ zaworów i rur transportujących media (6, 7, 8, 9) (Figura 1, 2). Zasada działania instalacji jest zbliżona do pracy reaktora kolumnowego. Roztwór mikroelementowy zawarty w zbiorniku 1A, mógłby grawitacyjnie przepływać poprzez układ rur oraz zaworów 6 do złoża biomasy w umieszczonego w zbiorniku/ach 3A i/lub 3B. W celu uniknięcia problemów z załadunkiem oraz rozładunkiem złoża można by je umieszczać w dedykowanych perforowanych koszach (jak w autoklawie). Przesącz odbierany przez układ hydrauliczny 7 byłby transportowany za pomocą pompy wirowej 5 i orurowania 8 do zbiornika magazynującego 1B. W tym przykładzie dostosowano wysokości stelażu 2, utrzymującego oba zbiorniki 1000 L do zbierania wody opadowej z budynków gospodarskich w celu jej magazynowania w zbiorniku 1A. W tym przykładzie proces biosorpcji prowadzi się w instalacji składającej się z dwóch zbiorników na wodę 1A oraz roztwór posorpcyjny 1B, zestawu stelażu 2 oraz 4, dwóch polipropylenowych beczek 3A oraz 3B, pompy wirowej 5 oraz aparatury procesowej służącej do transportu mediów 6, 7, 8, 9.

Proces wzbogacenia przebiega według następującego schematu pokazanego na fig. 3:

Pierwszym etapem procesu jest przygotowanie substratów do prowadzenia wzbogacania (złoża biomasy oraz roztworu mikroelementów). Przygotowanie obydwu substratów się w osobnych zbiornikach. Następnie, po załadunku reaktora kontaktuje się złożo z roztworem mikroelementowym przy zadanych wartościach czasu oraz natężenia przepływu. Ostatnim elementem metody jest magazynowanie produktów oraz ewentualne suszenie biomasy.

### Przykład 2

Sposób prowadzi się jak opisano w przykładzie 1 stosując ten sam układ, z następującymi różnicami. Nierozdrobnioną biomasę nawłoci (5 kg) jako odpad po procesie ekstrakcji nadkrytycznym CO<sub>2</sub> umieszczono w reaktorze kolumnowym (element 3A – fig. 1). W 200 L wody opadowej rozpuszczono 100 g mieszanki soli mikroelementów Cu, Mn, Zn, Cr w stosunku 1:2:4:0,2. Roztwór przepuszczano grawitacyjnie przez złożę biomasy przez 60 min z natężeniem 10 mL/s. W trakcie trwania procesu koncentrat z makro- i mikroelementami był magazynowany w zbiorniku (1B). Proces prowadzono w temperaturze 18°C i ciśnieniu 1013 hPa. Roztwór posorpcyjny (Cu – 3 mg/L, Zn 15 mg/L, 20 mg/L Mn, 100 3 mg/L K) został użyty jako nawóz płynny do kultywacji ogórka (20 arów). W ten sposób otrzymany nawóz płynny zwiększył plon o 10%, jednocześnie zwiększając zawartość mikroelementów w suchej masie roślin. Biomasa, wysycona mikroelementami (Cu, Zn, Mn, Cr) zastosowana została zgodnie z zapotrzebowaniem dla kur niosek jako dodatek paszowy o składzie: 100 mg/kg Cu, 500 mg/kg Mn, 300 mg/kg Zn oraz 20 mg/kg Cr. Chrom został w całości sorbowany na biomacie. Aplikacja ta zwiększyła stężenie mikroelementów (Cr o 10%, Mn o 5%, Zn o 3% i Cu o 2%) w jadalnych częściach jaj.

### Przykład 3

10 kg rozdrobnionej sianokiszonki (3 mm – 4 mm) lucerny umieszczono w reaktorze kolumnowym. W zebranych 400 L wody opadowej rozpuszczono 200 g soli Co, Cu, Zn, Mn w stosunku 0,1:1:1,5:2. Roztwór przepompowywano do reaktora za pomocą pompy wirowej z natężeniem przepływu równym 1670 mL/min. Czas przepływu całości roztworu przez złożę biomasy wynosił 2 h. Proces prowadzono w temperaturze 22°C i ciśnieniu 1010 hPa. Po skończonym procesie, biomasę wzbogaconą w Co, Cu, Zn, Mn, wyłożono na tkaninę oraz suszono w temperaturze 25°C przez 8 h przy użyciu energii słonecznej. Następnie dodano ją jako dodatek paszowy (zawartość mikroelementów wynosiła 0,02 Co mg/kg, 5 Cu mg/kg, 40 Zn mg/kg, 75 Mn mg/kg) dla cieląt, uzupełniające pasze o mikroelementy. Zmagazynowany przesącz, po dziesięciokrotnym rozcieńczeniu z procesu biosorpcji został użyty jako nawóz płynny do kultywacji pszenicy, zwiększając plony o 8%. Nawóz stosowano zgodnie z zapotrzebowaniem rośliny: 70 g/ha Cu, 600 g/ha Mn, 450 g/ha Zn, oraz 150 kg/ha K, 50 kg/ha SO<sub>3</sub>.

### Przykład 4

Odpady roślinne z produkcji mąki (1 mm – 2 mm) umieszczono w obu reaktorach (element 3A oraz 3B – rysunek 1) w ilościach po 10 kg. Stosunek odpadów roślinnych do objętości wody użytej w procesie wyniósł odpowiednio 1:7500. Rozpuszczono 350 g różnych soli (Cu, Zn, Fe, Mn) w stosunku 0,2:1:0,9:1,3. Czas kontaktu wynosił 2 godziny. Proces prowadzono w temperaturze 17°C i ciśnieniu 1015 hPa. Po skończonym procesie roztwór płynny z makro- i mikroelementami został użyty do fertygacji krzewów owocowych – aronii i czerwonej porzeczki. Nawóz stosowano zgodnie z zapotrzebowaniem rośliny: 70 mg/ha Cu, 600 mg/ha Mn, 450 mg/ha Zn, 1000 g/ha Fe oraz 150 mg/ha K<sub>2</sub>O, 50 kg/ha SO<sub>3</sub>, otrzymując 14% zwiększenie plonu w skali przy stosowaniu raz w tygodniu przez okres 2 miesięcy. Wzbogacona biomasa (80 mg/kg Cu, 350 mg/kg Mn, 150 mg/kg Zn oraz 10 mg/kg Fe) została użyta jako dodatek paszy dla kur niosek. Aplikacja ta zwiększyła stężenie mikroelementów (Fe o 10%, Mn o 9%, Zn o 17% i Cu o 5%) w jadalnych częściach jaj.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozycji odżywczych produktów wysokomineralnych do zastosowania w rolnictwie stanowiących produkt stały w postaci wzbogaconej w mikroelementy biomasy roślinnej oraz płynny preparat wysokomineralny zawierający mikro- i makroelementy, który polega na biosorpcji materiału roślinnego wodnymi roztworami soli mikroelementów, **znamienny tym**, że jako materiał roślinny stosuje się materiał odpadowy roślinny: niezdrewniały i niezawierający metali ciężkich jak i innych zanieczyszczeń i najpierw rozpuszcza się w wodzie zadaną objętość soli mikroelementów w postaci soli kwasów siarkowego (VI) i/lub azotowego (V) metali takich jak Mn lub Co lub Fe lub Cu lub Cr lub Zn lub ich dowolnej mieszaninie w formie czystej, będących takimi solami jak CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O i/lub MnSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O w proporcjach dostosowanych do aktualnych potrzeb hodowlanych, które wprowadza się do reakcji z materiałem roślinnym w postaci stałej o masie od 0,1 mg/kg do 2500 mg/kg w odniesieniu do ilości materiału roślinnego wziętego do reakcji, przy czym w zależności od użytej soli stężenie jonów Mn(II) mieści się w zakresie od

- 10 do 500 mg/L lub stężenie jonów Cu(II) mieści się w zakresie od 10 do 120 mg/L, lub stężenie jonów Fe(II) mieści się w zakresie od 10 do 400 mg/L, lub stężenie jonów Zn(II) mieści się w zakresie od 10 do 400 mg/L, lub stężenie jonów Co(II) mieści się w zakresie od 10 do 40 mg/L, a ponadto materiał roślinny umieszcza się w reaktorze kolumnowym do wcześniej podanej wody z mikroelementami i prowadzi się biosorpcję roztworem danej soli lub mieszaninie soli od 1,5 godzin do 3 godzin zaś natężenie przepływu roztworu mineralnego w reaktorze utrzymuje się w zakresie od 10 mL/s do 50 mL/s i proces prowadzi się w temperaturze od 5°C do 25°C otrzymując produkt stały w postaci wzbogaconej biomasy roślinnej oraz roztwór posorpcyjny stanowiący preparat wysokomineralny.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał roślinny stosuje się resztki pożywnie i/lub niezdrewniałą biomasę z cięcia sadów i/lub krzewów i/lub fragmenty korzeni i/lub fragmenty liści i/lub łodyg roślin.
  3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako materiał roślinny stosuje się przemysłowe odpady roślinne uzyskane z przetwórstwa żywności, i/lub siana i/lub sianokiszonki roślin pastewnych i/lub odpady roślinne po procesach nadkrytycznym CO<sub>2</sub>.
  4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że po biosorpcji suszy się otrzymany produkt stały w temperaturze 30°C – 90°C przez 12–24 godzin.
  5. Sposób zastrz. 4, **znamienny tym**, że prowadzi się proces biosorpcji materiału roślinnego w temperaturze 15–35°C.
  6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że proces biosorpcji prowadzi się przy użyciu wody opadowej.
  7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że materiał roślinny, przed rozpoczęciem biosorpcji, rozdrabnia się do cząstek o rozmiarach od 5 mm do 10 mm.
  8. Wzbogacona w mikroelementy biomasa roślinna zawierająca mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako dodatek paszowy, uzyskania w wyniku biosorpcji minerałami w postaci soli metalu lub metali, **znamienny tym**, że otrzymuje się ją w wyniku sposobu opisanego w zastrzeżeniu 1–7, a ponadto całkowita pojemność biosorpcyjna preparatu wynosi od 20 do 120 mg jonu użytego metalu/g użytego substratu mineralnego zaś w zależności od użytej lub użytych soli metali proporcję pomiędzy sorbowanymi mikroelementami wynoszą Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Fe(II) = Co(II), gdzie „>” oznacza większe, a „=” jest równe.
  9. Płynny preparat wysokomineralny zawierający mikro- i makroelementy do zastosowania w rolnictwie jako roztworu fertygacyjnego lub nawozu do roślin, który wzbogacony jest minerałami materiału roślinnego, solą metalu lub solami metali, otrzymany w wyniku biosorpcji, **znamienny tym**, że stanowi roztwór posorpcyjny i otrzymuje się go w wyniku sposobu opisanego w zastrzeżeniu 1–7, a ponadto w zależności od użytej lub użytych soli metali proporcje pomiędzy sorbowanymi mikroelementami wynoszą Cr(III) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II) > Fe(II) = Co(II), gdzie „>” oznacza większe, a „=” jest równe i zawiera jony K<sup>+</sup> i Mg<sup>+</sup> uwolnione z biomasy podczas procesu biosorpcji.

## Rysunki

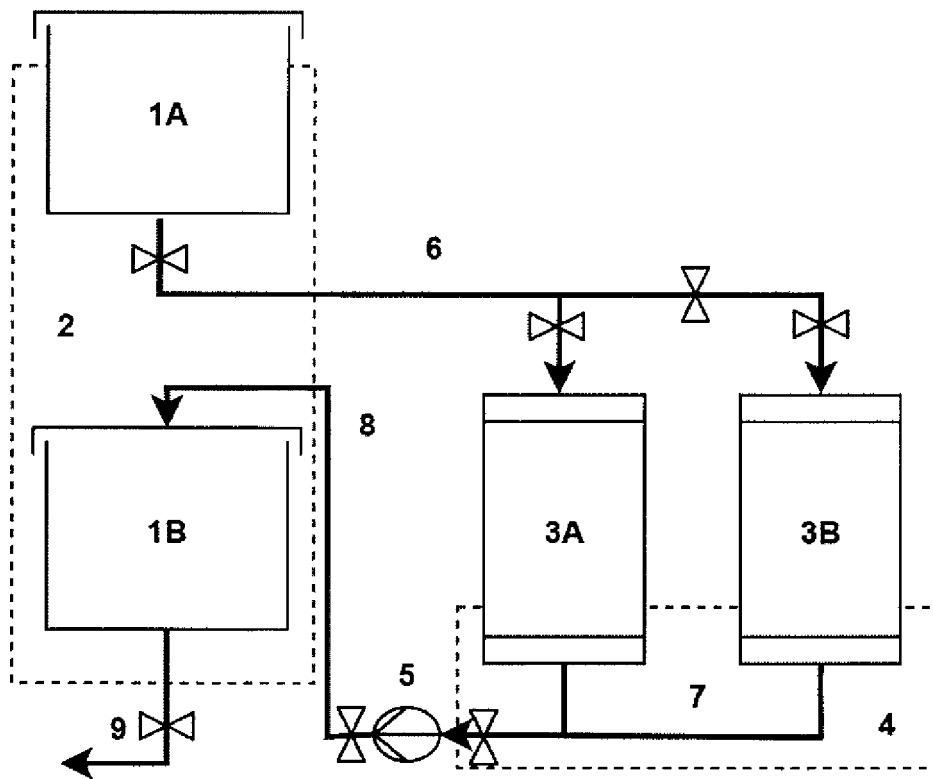


Fig 1. Ogólny schemat instalacji;

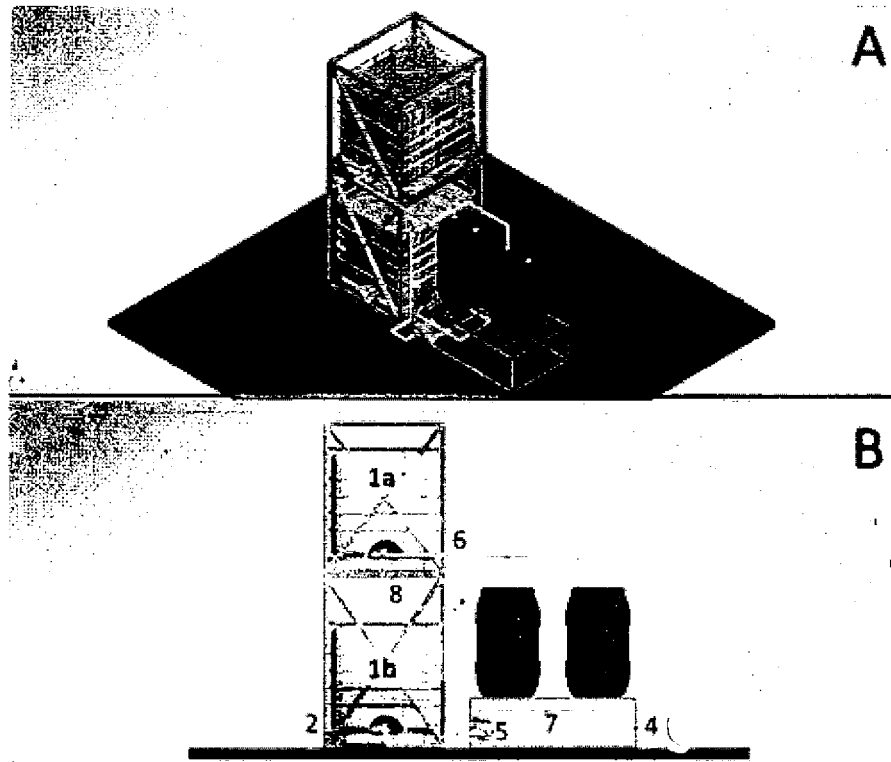


Fig 2. Wizualizacja instalacji

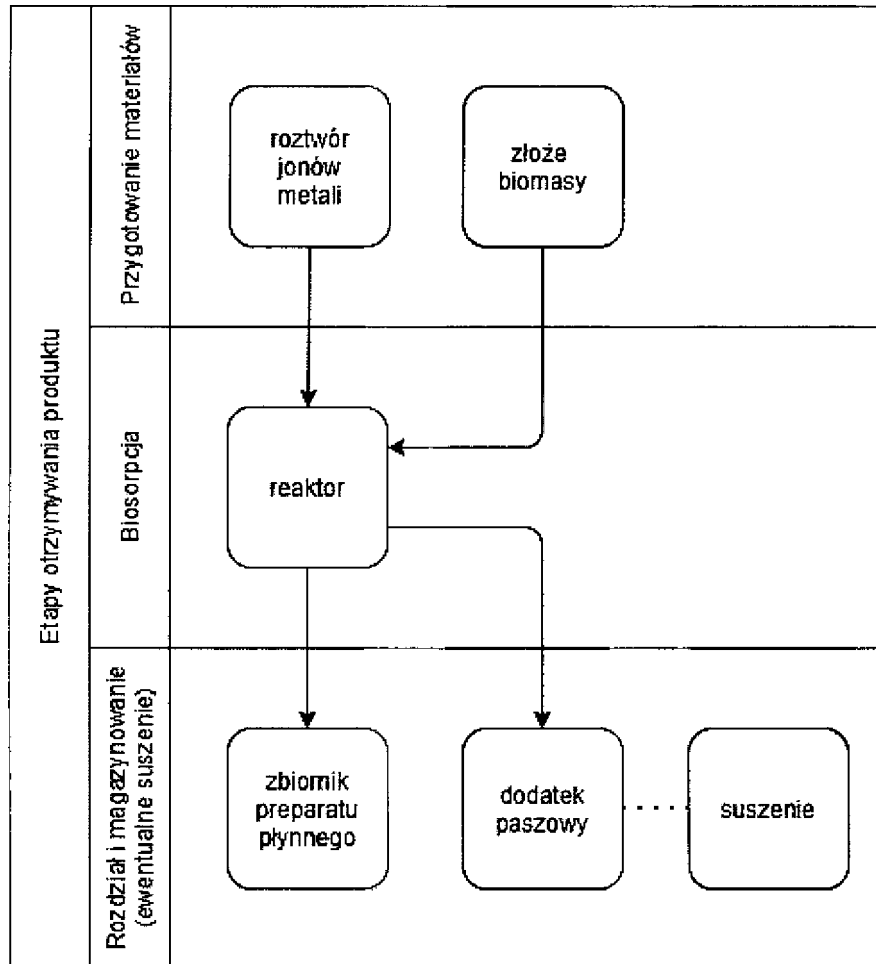


Fig 3. Schemat prowadzenia procesu