

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236693**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **429318**

(22) Data zgłoszenia: **19.03.2019**

(51) Int.Cl.
C05F 1/00 (2006.01)
C05B 17/00 (2006.01)
C05G 3/40 (2020.01)

(54)

**Sposób wytwarzania nawozu wieloskładnikowego
o kontrolowanym uwalnianiu składników**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

21.09.2020 BUP 20/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:

**DR GREEN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Chrzanów, PL**
UNIwersytet Rzeszowski, Rzeszów, PL
POLITECHNIKA RZESZOWSKA
IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MACIEJ BALAWEJDER, Albigowa, PL
NATALIA MATŁOK, Zasów, PL
JÓZEF GORZELANY, Rzeszów, PL
DOROTA ANTOS, Rzeszów, PL
WOJCIECH PIĄTKOWSKI, Rzeszów, PL
ROMAN BOCHENEK, Rzeszów, PL
MATEUSZ PRZYWARA, Bratkowice, PL
MAKSYMILIAN OLBRYCHT, Trzebuska, PL
MICHAŁ KOŁODZIEJ, Rzeszów, PL
PIOTR ANTOS, Rzeszów, PL
KRZYSZTOF KANIA, Niepołomice, PL
GRZEGORZ WITEK, Jasna, PL

PL 236693 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu wieloskładnikowego, korzystnie w formie granulatu, w którym przez odpowiedni dobór komponentów uzyskuje się kontrolowane uwalnianie składników pokarmowych.

Znane są metody zagospodarowania odpadów poubojowych w celu produkcji mączek kostnych i mięsno-kostnych dla celów paszowych, jednak ze względu na chorobę szalonych krów, czy też świń, ten sposób utylizacji odpadów poubojowych stracił znaczenie. Od kiedy wprowadzono zakaz wykorzystania tych odpadów w celach paszowych, problem ich utylizacji spowodował wzrost kosztów z tym związanych. Aktualnie głównym sposobem przetwarzania odpadów z przemysłu mięsnego jest spalanie lub współspalanie w temperaturze 850°C dla celów energetycznych. W opisie patentowym PL 207973 B1 przedstawiono sposób termicznej obróbki półproduktu mięsno-kostnego. Należy zauważyć, że zaproponowana metoda polega na prażeniu półproduktu w temperaturze 650–950°C, jednak charakteryzuje się tym, że wymaga zawracania, w odpowiednim stosunku, części popiołu z poprzedniego prażenia, aby osiągnąć oczekiwany efekt. Otrzymane w wyniku spalania popioły mogą znaleźć zastosowanie jako nawozy lub stanowić surowiec do pozyskiwania fosforu w przemyśle chemicznym, na przykład na drodze produkcji kwasu fosforowego. Problematyka ta została szerzej przedstawiona w publikacjach: Wzorek Z., 2006, „Alternatywne surowce fosforowe” *Przemysł Chemiczny* 85: 8–9 m; Wzorek Z. „Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie, jako naturalnych surowców fosforanowych” Monografia 356 Kraków 2008; A. Staroń, Z. Kowalski, M. Banach, Z. Wzorek, 2010, „Sposoby termicznej utylizacji odpadów z przemysłu mięsnego”, *Chemia Czasopismo Techniczne* 10. Brak jest jednak informacji, które jednostopniowo pozwalają otrzymać rozpuszczalne związki fosforu o wartości nawozowej.

Również z opisu patentowego PL 218465 B1 znany jest sposób otrzymywania nawozu wieloskładnikowego poprzez częściowy rozkład za pomocą kwasów siarkowego (VI) i ortofosforowego lub ich mieszanin, popiołu po spalaniu w wysokiej temperaturze ubocznych produktów pochodzenia zwierzęcego. Otrzymany półprodukt w postaci stałej, nierozpuszczalnej, wzbogaca się w inne składniki nawozowe do gotowego produktu. Produkt ten jest w postaci granulatu, który aplikowany jest bezpośrednio do gleby.

W opisie patentowym RU2674618 (C1) przedstawiono metodę produkcji nawozu mineralnego z dodatkiem hydrolizatu białkowego wytworzonego poprzez działanie preparatem enzymatycznym na białka izolowanego z serwatki. Działanie składników mineralnych wspomagane było przez uwalnianie wolnych aminokwasów będących składnikiem hydrolizatu białkowego.

W opisie patentowym CN108440029 (A) przedstawiono nawóz wieloskładnikowy produkowany z odpadowych białek sojowych, które przetwarzano modyfikując ich pH, a następnie poddając działaniu wybranych mikroorganizmów w celu uwolnienia składników nawozowych.

W opisie patentowym CN107805135A autorzy przedstawili sposób produkcji nawozu o spowolnionym uwalnianiu składników, w którym odpady organiczne, w tym białka serwatkowe poddaje się fermentacji, a następnie miesza ze składnikami mineralnymi oraz zagęstnikami przygotowując nawóz granulowany.

Opis patentowy RU2676140 (C1) opisuje metodę przerobu serwatki w nawóz organiczno-mineralny, którą poddaje się działaniu odpowiedniego sorbentu zawierającego glukonian krzemu, a następnie suszeniu mieszaniny i granulowaniu w temperaturze 90–180°C, co prowadzi do częściowej mineralizacji składników.

W zgłoszeniu patentowym US20100058822A1 autorzy przedstawili sposób wytwarzania nawozu o spowolnionym uwalnianiu związków azotu. Azot pochodził ze źródeł mineralnych oraz organicznych, a za jego uwalnianie odpowiedzialny jest dodatek ekstraktów zawierających taniny.

Opis patentowy CN101830751A opisuje metodę wytwarzania nawozu w formie granul z wykorzystaniem siarczanu amonu, fosforanów potasu, wapnia bądź magnezu, fosforanu amonu oraz odpadów pochodzenia zwierzęcego, takich jak np. pióra czy sierść. Odpady te są poddawane procesowi hydrolizy w mieszaninie kwasu siarkowego i wody. Następnie tak powstały hydrolizat jest zobojętniany chemicznie z wykorzystaniem wodorotlenku potasu. Całość poddawana jest procesowi suszenia rozpyłowego.

Dotychczasowe produkty nawozowe wzbogacone w składniki pochodzenia białkowego zawierają rozłożone/zhydrolizowane białka w celu uzyskania dostępności składników w nawozach dla roślin.

Wymaga to zastosowania dodatkowych operacji, takich jak: hydroliza chemiczna lub enzymatyczna, które wpływają na podwyższenie kosztów finalnego produktu nawozowego. Dodatkowo nie produkowano nawozów opartych o termicznie przetworzone odpady kostne oraz preparaty białkowe.

Wyżej przedstawione w syntetycznym ujęciu, technologie otrzymywania nawozów stałych, również z wykorzystaniem białek, z uwagi na ich skład surowcowy nie pozwalają na uzyskanie produktu posiadającego cechy uwalniania składników w sposób kontrolowany. Możliwość otrzymywania nawozu o takiej cesze stanowić będzie o jego wyróżniających się walorach użytkowych.

Sposób wytwarzania nawozu wieloskładnikowego o kontrolowanym uwalnianiu składników, w którym surowiec wyjściowy stanowią odpady poubojowe, zwłaszcza wieprzowe i wołowe tkanki kostne, które przetwarza się termicznie oraz znanym sposobem rozdrabnia do formy sypkiej oraz korzystnie z dodatkiem kredy jeziornej, zgodnie z wynalazkiem charakteryzuje się tym, że do termicznie przetworzonych i rozdrobnionych odpadów kostnych z dodatkiem kredy jeziornej dodaje się nie więcej jak 20% izolatów białkowych o zawartości białka minimum 50% i całość poddaje się granulacji dodając jako lepiszcze wodę w ilości nie więcej niż 40% wagowych.

Korzystnym jest stosowanie jako izolatu białkowego izolatu z serwatki i/lub soi, i/lub białka jaja kurzego.

Również korzystnym jest stosowanie jako lepiszcza roztworu uzyskanego przez działanie roztworem kwasu azotowego na termicznie przetworzone i rozdrobnione odpady kostne o zawartości składników mineralnych w zakresie od 2% do 50%, lub roztworu melasy drzewnej o zawartości składników rozpuszczanych od 2% do 80%.

Proponowane rozwiązanie eliminuje potrzebę przetwarzania dodatku białkowego, ponieważ efekt hydrolizy uzyskuje się przez odpowiedni dobór komponentów produktu nawozowego. Termicznie przetworzone odpady kostne zawieszone w roztworze wodnym wykazują wysokie pH, w warunkach tych białko ulega dekompozycji uwalniając azot w postaci amonowej oraz wolne aminokwasy. Wytworzony produkt nawozowy składający się z termicznie przetworzonych odpadów kostnych z dodatkiem białka w stanie powietrznie suchym wykazuje wysoką stabilność, natomiast po aplikacji w glebie pod wpływem wilgoci rozpoczyna się właściwy proces dekompozycji białek i uwalniania składników pokarmowych. Po całkowitym rozłożeniu się białek wykorzystywane są pozostałe składniki nawozowe zawarte w granulacie, tj. związki fosforu oraz mikroelementy.

Skład mineralny produkowanego granulatu można wzbogacać poprzez dodatki, np. kredę jeziorną, która bogata jest w związki wapnia oraz zawiera związki humusowe, istotnie z punktu widzenia wzrostu i rozwoju roślin. W celu zwiększenia dostępności dla roślin pozostałych składników nawozowych korzystnym jest zastosowanie jako lepiszcza na etapie granulacji roztworu uzyskanego przez działanie kwasem azotowym na przetworzone termicznie odpady kostne, np. uzyskanego zgodnie ze zgłoszeniem patentowym nr P.424243. Dodatkowo korzystnie można wzbogacić skład nawozowy o przyswajalne związki organiczne, będące składnikami melasy drzewnej, które spełniają także rolę efektywnego lepiszcza, polepszając właściwości fizyczne granulatu. Zastosowanie proponowanego produktu nawozowego szczególne efekty przynosi w początkowych fazach wzrostu i rozwoju roślin, przyspieszając proces kiełkowania roślin oraz rozwój rozbudowanego systemu korzeniowego, co istotne jest zwłaszcza w przypadku niedoborów wody w glebie (w wiosenne susze).

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładowych wykonaniach:

P r z y k ł a d 1

Surowce, tj. przetworzony termicznie odpad kostny oraz kredę jeziorną do produkcji nawozu poddano rozdrobnieniu w młynie strumieniowym, osiągając średnią wielkość cząsteczek poniżej (<) 150 μm . Następnie sporządzono mieszanekę o składzie 79% wag. odpad kostny, 19% wag. kreda jeziorna oraz 2% wag. białko w postaci izolatu białka serwatkowego. Kolejno surowiec o masie 200 kg skierowano do granulatora talerzowego o średnicy 2 m. Następnie uruchomiono granulador, całość mieszano około 10 minut z prędkością obrotową 30 rpm. Po tym czasie za pomocą dyszy dozującej podano lepiszcze, które stanowiła woda w ilości 18% wag. w stosunku do początkowej masy surowca oraz drugą część surowca w ilości 200 kg. Proces prowadzono przez 80 minut. Uzyskane granule charakteryzowały się regularnym kulistym kształtem o rozkładzie frakcji: 14,7% wag. > 3 mm, 27,5% wag. 3÷2 mm, 53,2% wag. 2÷1 mm, 4,6% wag. < 1 mm. W kolejnym etapie otrzymane granule suszono w suszarce w temperaturze 45°C, do uzyskania wilgotności na poziomie 3–4% wag. W efekcie końcowym uzyskano nawóz o składzie mineralnym: 313,8 g/kg P_2O_5 , 5,3 g/kg Na_2O , 36,15 g/kg K_2O , 21,9 g/kg MgO , 621,1 g/kg CaO , 1 mg/kg Fe, 6,5 mg/kg Mn, 0,8 mg/kg Zn i 3,2 mg/kg Cu.

Przykład 2

Surowce, tj. przetworzony termicznie odpad kostny oraz kredę jeziorną do produkcji nawozu poddano rozdrobnieniu w młynie strumieniowym osiągając średnią wielkość cząsteczek poniżej ($<$) 150 μm . Następnie sporządzono mieszankę o składzie 79% wag. odpad kostny, 19% wag. kreda jeziorna oraz 2% wag. białko w postaci izolatu białka sojowego. Kolejno surowiec o masie 200 kg skierowano do granulatora talerzowego o średnicy 2 m. Następnie uruchomiono granulator, całość mieszano około 10 minut z prędkością obrotową 30 rpm. Po tym czasie za pomocą dyszy dozującej podano lepiszcze, które stanowił roztwór powstały przez działanie roztworem kwasu azotowego na przetworzone termicznie odpady kostne zgodnie ze zgłoszeniem patentowym nr P.424243, w ilości 25% wag. w stosunku do początkowej masy surowca oraz drugą część surowca w ilości 200 kg. Proces prowadzono przez 80 minut. Uzyskane granule charakteryzowały się regularnym kulistym kształtem o rozkładzie frakcji: 15,8% wag. $>$ 3 mm, 26,2% wag. $3\div 2$ mm, 51,8% wag. $2\div 1$ mm, 6,2% wag. $<$ 1 mm. W kolejnym etapie otrzymane granule suszono w suszarce w temperaturze 45°C, do uzyskania wilgotności na poziomie 3–4% wag. W efekcie końcowym uzyskano nawóz o składzie mineralnym: 329,4 g/kg P_2O_5 , 8,8 g/kg N-NO_3 , 6,1 g/kg Na_2O , 36,26 g/kg K_2O , 21,0 g/kg MgO , 627,1 g/kg CaO , 1 mg/kg Fe, 6,7 mg/kg Mn, 0,8 mg/kg Zn i 3,2 mg/kg Cu.

Przykład 3

Surowce, tj. przetworzony termicznie odpad kostny oraz kredę jeziorną do produkcji nawozu poddano rozdrobnieniu w młynie strumieniowym, osiągając średnią wielkość cząsteczek poniżej ($<$) 150 μm . Następnie sporządzono mieszankę o składzie 79% wag. odpad kostny, 19% wag. kreda jeziorna oraz 2% wag. białko w postaci izolatu białka jaja kurzego. Kolejno surowiec o masie 200 kg skierowano do granulatora talerzowego o średnicy 2 m. Następnie uruchomiono granulator, całość mieszano około 10 minut z prędkością obrotową 30 rpm. Po tym czasie za pomocą dyszy dozującej podano lepiszcze, które stanowił roztwór melasy drzewnej o parametrach: 60% s. m. cukry proste, 2,3% s. m. popiół, 25% s. m. substancje żywiczne, w ilości 25% wag. w stosunku do początkowej masy surowca oraz drugą część surowca w ilości 200 kg. Proces prowadzono przez 80 minut. Uzyskane granule charakteryzowały się regularnym kulistym kształtem o rozkładzie frakcji: 16,1% wag. $>$ 3 mm, 25,7% wag. $3\div 2$ mm, 49,8% wag. $2\div 1$ mm, 8,4% wag. $<$ 1 mm. W kolejnym etapie otrzymane granule suszono w suszarce w temperaturze 45°C, do uzyskania wilgotności na poziomie 3–4% wag. W efekcie końcowym uzyskano nawóz o składzie mineralnym: 312,9 g/kg P_2O_5 , 5,1 g/kg Na_2O , 36,39 g/kg K_2O , 21,4 g/kg MgO , 622,0 g/kg CaO , 1 mg/kg Fe, 6,6 mg/kg Mn, 0,8 mg/kg Zn i 3,2 mg/kg Cu.

Przykład 4

Surowce, tj. przetworzony termicznie odpad kostny do produkcji nawozu poddano rozdrobnieniu w młynie strumieniowym osiągając średnią wielkość cząsteczek poniżej ($<$) 150 μm . Następnie sporządzono mieszankę o składzie 90% wag. odpad kostny, 10% wag. białko w postaci izolatu białka serwatkowego. Kolejno surowiec o masie 200 kg skierowano do granulatora talerzowego o średnicy 2 m. Następnie uruchomiono granulator, całość mieszano około 10 minut z prędkością obrotową 30 rpm. Po tym czasie za pomocą dyszy dozującej podano lepiszcze, które stanowił roztwór powstały przez działanie roztworem kwasu azotowego na przetworzone termicznie odpady kostne zgodnie ze zgłoszeniem patentowym nr P.424243, w ilości 25% wag. w stosunku do początkowej masy surowca oraz drugą część surowca w ilości 200 kg. Proces prowadzono przez 80 minut. Uzyskane granule charakteryzowały się regularnym kulistym kształtem o rozkładzie frakcji: 15,9% wag. $>$ 3 mm, 26,1% wag. $3\div 2$ mm, 48,6% wag. $2\div 1$ mm, 9,4% wag. $<$ 1 mm. W kolejnym etapie otrzymane granule suszono w suszarce w temperaturze 45°C, do uzyskania wilgotności na poziomie 3–4% wag. W efekcie końcowym uzyskano nawóz o składzie mineralnym: 353,7 g/kg P_2O_5 , 8,8 g/kg N-NO_3 , 5,7 g/kg Na_2O , 40,6 g/kg K_2O , 24,0 g/kg MgO , 619,2 g/kg CaO , 1 mg/kg Fe, 6,9 mg/kg Mn, 0,9 mg/kg Zn i 3,3 mg/kg Cu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu wieloskładnikowego o kontrolowanym uwalnianiu składników, w którym surowiec wyjściowy stanowią odpady poubojowe, zwłaszcza wieprzowe i wołowe tkanki kostne, które przetwarzają się termicznie oraz znanym sposobem rozdrabnia do formy z dodatkiem sypek oraz korzystnie i/lub kredy jeziornej, **znamienny tym**, że do termicznie przetworzonych i rozdrobnionych odpadów kostnych z dodatkiem kredy jeziornej dodaje się

nie więcej jak 20% izolatów białkowych o zawartości białka minimum 50% i całość poddaje się granulacji dodając jako lepiszcze wodę w ilości nie więcej niż 40% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako izolat białkowy stosuje się izolat z serwatkii/lub soi, i/lub białka jaja kurzego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się roztwór uzyskany przez działanie roztworem kwasu azotowego na termicznie przetworzone i rozdrobnione odpady kostne o zawartości składników mineralnych w zakresie od 2% do 50%.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako lepiszcze stosuje się roztwór melasy drzewnej o zawartości składników rozpuszczonych w zakresie od 2% do 80%.