

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 243138 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438750**

(22) Data zgłoszenia: **2021.08.16**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.20 BUP 08/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.03 WUP 27/2023**

(51) MKP:

C05G 3/80 (2020.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 1/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KATARZYNA CHOJNACKA, Gajków, PL

ANNA WITEK-KROWIAK, Wrocław, PL

DAWID SKRZYPCZAK, Wrocław, PL

KATARZYNA MIKULA, Chelmek, PL

GRZEGORZ IZYDORCZYK, Krzepice, PL

DANIEL SZOPA, Wrocław, PL

MAREK KUŁAŻYŃSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

Józefa Halina Winohradnik, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami

PL 243138 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami na bazie biowęgla pochodzących ze strużyn skór, zastosowanych jako nośnik składników nawozowych, wzbogacanych w jony mikroelementów.

Literatura naukowa opisuje przykłady wykorzystania biowęgla ze strużyn skór pochodzących z przemysłu garbarskiego, które jak stwierdzono są źródłem składników odżywczych dla roślin. Opisane badania wskazują na przydatność biowęgla pochodzących ze strużyn skór z przemysłu garbarskiego wyłącznie do remediacji gleby lub jako dodatków wspomagających produkcję rolną, a nie jako składników nawozowych (Younas H., Nazir A., 2021, *Pol. J. Environ. Stud.*). W publikacji Huang X., Yu F., Peng O., Huang Y., 2017, *RSC Adv.*, podkreślono wprawdzie, że biowęgle ze strużyn skór garbarskich wykazują wysoką pojemność sorpcyjną, ale ze względu na obecny w nich chrom, ograniczone jest ich rolnicze wykorzystanie. W publikacji Wells H.C., Sizeland K.H., Edmonds R.L., Aitkenhead W., Kappen P., Glover Ch., Johannessen B., Haverkamp R.G., 2014, *ACS Sustain. Chem. Eng.* wykazano, że w biowęgłach chrom występuje w postaci wysoce stabilnego węgliku chromu, który nie jest dostępny dla roślin.

Z literatury patentowej znane jest stosowanie biowęgla otrzymanych w procesie pirolizy z różnych odpadów, zwłaszcza pochodzących z przemysłu rolniczego, jako środków kondycjonujących glebę. W chińskim zgłoszeniu patentowym CN109400409 opisano sposób wytwarzania nawozu organicznego na bazie biowęgla uzyskanego z odpadów z pomelo. Sposób otrzymywania biowęgla na bazie słomy oraz metodę ich wzbogacenia poprzez dodanie odchodów zwierzęcych opisano w innym chińskim zgłoszeniu patentowym CN110357727. Do wytworzonego biowęgla dodano azot, fosfor, potas, aminokwasy, kwas humusowy, ocet drzewny, bakterie, środki antyadhezyjne, mieszaninę granulowano, a granulaty natryskiwano smołą drzewną i suszono. Gotowy nawóz zawiera w częściach wagowych: 20–30 cz. biowęgla, 35–55 cz. materii organicznej, 6–9 cz. azotu, 3–5 cz. fosforu, 5–7 cz. potasu, 0,5–1 cz. aminokwasów, 0,5–1 cz. kwasu huminowego, 1,5–2,5 cz. octu drzewnego, 1–2 cz. smoły drzewnej, 0,05–1 cz. bakterii, 0,5–1 cz. środka antyadhezyjnego oraz 1–3 cz. środka ułatwiającego formowanie. Z patentu CN104592998 znany jest sposób otrzymywania biowęgla stosowanych do odkwaszenia gleby, z surowców różnego pochodzenia w tym materiału mikrobiologicznego. W zgłoszeniu patentowym CN107602284 biowęgiel otrzymany z pirolizy słomy, po wzbogaceniu, poprzez moczenie w roztworze mikroskładników nawozowych przez 7–8 h, stosuje się do poprawy kondycji gleby. W innym zgłoszeniu CN104926549 opisano wykorzystanie odpadów zawierających furfural z surowców, takich jak gliny, zeolity, betonity, itp. do produkcji pożywek oraz biowęgla. Uzyskany furfural po obróbce wstępnej poddawano karbonizacji w temperaturze 250–450°C. Gotowy produkt zawiera 35–75% m/m pozostałości furfuralu oraz 25–65% m/m wody, ewentualnie mocznik, siarczan potasu, perlit ekspandowany oraz wapno palone. W zgłoszeniu patentowym CN109053286 opisano produkt do nawożenia upraw ryżowych, otrzymany przez obróbkę łupin orzecha kokosowego z udziałem katalizatora, będącego źródłem mikroelementów. Sposób opisany w zgłoszeniu patentowym CN108558538 dotyczy wytwarzania nawozów na bazie biowęgla z łodyg łzawnicy ogrodowej. Biowęgiel granulowano z makuchem rzepakowym, gnojnicą świńską, szypulką kokosową, siarczanem potasu oraz z nawozem fosforowym.

W stanie techniki nie znaleziono rozwiązań dotyczących wykorzystania biowęgla pozyskanych z odpadów przemysłu garbarskiego o rozwiniętej powierzchni właściwej jako adsorbentów, spełniających rolę nośników mikroelementów nawozowych dla roślin. Nie był też znany sposób wytwarzania nawozów, na bazie biowęgla, bogatych w azot, pochodzących ze strużyn skór chromowanych i niechromowanych w roli nośników mikroskładników odżywczych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania nawozu azotowego, z wykorzystaniem wysokiego potencjału biowęgla, zawierających cenny azot do biosorpcji mikroelementów, potrzebnych roślinom.

Istotę wynalazku stanowi sposób wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami na bazie biowęgla ze strużyn skór, polegający na tym, że biowęgiel otrzymany w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, w temperaturze korzystnie 500°C, ze strużyn garbarskich chromowych lub/i niechromowych opryskuje się roztworem soli siarczanowych, zawierającym jony Cu(II) o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, Mn(II) o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L oraz Zn(II) o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, o pH od 3,5 do 6,0, w proporcji roztworu do biowęgla od 0,001:1 do 0,5:1. Przy czym roztwór soli siarczanowych nanosi się w postaci aerozolu, wytworzonego pod ciśnieniem od 0,5 do 2 bar, a następnie otrzymany nawóz suszy się w temperaturze od 20 do 100°C.

Korzystnie, równolegle z nanoszeniem jonów Cu, Mn oraz Zn, biowęgiel wzbogaca się w jony Fe, poprzez opryskiwanie biowęgla aerozolem roztworu soli siarczanowej żelaza o pH od 3,0 do 4,5, zawierającym jony Fe(II) w stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, w proporcji roztworu do biowęgla od 0,001:1 do 0,5:1.

W sposobie według wynalazku wykorzystuje się biowęgla, powstałe w wyniku termicznej konwersji strużyn garbarskich, charakteryzujące się rozwiniętą powierzchnią sorpcyjną. Ze względu na wysokie zdolności sorpcyjne, biowęgla ze strużyn skór, bogaty w azot, pełni również rolę nośnika mikroelementów, a tym samym stanowi dodatek mikroelementowy do nawozów. Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie nawozu azotowego z mikroelementami na bazie biowęgla ze strużyn skór, otrzymanych w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, zastosowanych jako nośnik składników nawozowych, wzbogaczanych w jony mikroelementów metodą biosorpcji natryskowej, umożliwiającej nanoszenie jednocześnie kilku mikroelementów i ich związanie na powierzchni biowęgla.

Zaletą sposobu jest również to, że dzięki wykorzystaniu biowęgla charakteryzującego się wysokim potencjałem kształtowania właściwości chemicznych, biologicznych oraz fizycznych gleby, uzyskany nawóz, znacząco wpływa na intensyfikację produkcji roślinnej poprzez zwiększenie pojemności sorpcyjnej gleby, zmniejszenie wymywania składników pokarmowych, wzrost odczynu gleby. Sposób pozwala na połączenie aplikacji mikroskładników nawozowych z korzystnym wpływem biowęgla na poprawę retencji wody w glebie.

Sposób polegający na wzbogacaniu biowęgla w jony mikroelementów nawozowych metodą natryskową jest metodą bezodpadową i bezściekową, stanowiącą niekonwencjonalny sposób prowadzenia procesu biosorpcji cennych mikroelementów nawozowych.

Sposób według wynalazku, bezodpadowego wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami, został przedstawiony w przykładach wykonania.

PRZYKŁAD 1

Zgodnie ze sposobem według wynalazku, 100 kg zmielonego biowęgla ze strużyn chromowych, otrzymanego w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, w temperaturze 500°C, układa się w warstwie o grubości 1 cm na nieprzepuszczalnej geowłókninie, a następnie z wykorzystaniem urządzenia do wytwarzania aerozolu pod ciśnieniem do 5 atmosfer, natryskuje się 90 L roztworu soli siarczanowych, o stężeniu 15 000 mg/L oraz pH 5, zawierającego kationy mikroelementów nawozowych, takie jak: 5 000 mg/L Cu(II), 5 000 mg/L Zn(II), 5 000 mg/L Mn(II). Wzbogacony biowęgla suszy się w temperaturze 50°C. Otrzymany nawóz zawiera makroelementy na poziomie: 10% N, 0,5% P₂O₅, 0,1% K₂O, 0,4% Ca, mikroelementy: Cu 1200 mg/kg, Zn 1000 mg/kg, Mn 1100 mg/kg, Fe 840 mg/kg. Zawartość pierwiastków toksycznych, nie przekracza wartości unormowanych w prawie nawozowym: As (< 5 mg/kg), Pb (< 0,36 mg/kg), Cd (< 0,1 mg/kg), Hg (< 0,001 mg/kg). Zawartość Cr(III) 49000 mg/kg, a zawartość Cr(VI) < 2 mg/kg. Otrzymaną formulację, stosuje się pod uprawę brokułów w dawce 375 kg/ha. Uzyskuje się plon brokułów o około 6% wyższy niż produktu referencyjnego. Brokuły zawierają 70 mg/kg Cr(III) w połączeniach organicznych i mogą stanowić żywność funkcjonalną będącą zamiennikiem suplementów diety z Cr(III).

PRZYKŁAD 2

100 kg zmielonego biowęgla ze strużyn nie-chromowanych, otrzymanego w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, w temperaturze 500°C, układa się w warstwie o grubości 1 cm, na nieprzepuszczalnej geowłókninie, a następnie z wykorzystaniem urządzenia do wytwarzania aerozolu pod ciśnieniem do 5 atmosfer, opryskuje się 90 L roztworu soli siarczanowych o stężeniu 15 000 mg/L, zawierającego mikroelementy, w ilości 5 000 mg/L Cu, 5 000 mg/L Zn, 5 000 mg/L Mn o pH 5 oraz 30 L roztworu zawierającego Fe(II) o stężeniu 15 000 mg/L o pH 4,0. Wzbogacony biowęgla suszy się na powietrzu. Otrzymany nawóz zawiera makroelementy na poziomie: 10% N, 0,1% P₂O₅, 1% K₂O, 0,8% Ca, mikroelementy: Cu 1100 mg/kg, Zn 1200 mg/kg, Mn 1300 mg/kg, Fe 2500 mg/kg. Zawartość pierwiastków toksycznych spełniała wymogi prawa nawozowego: As (< 5 mg/kg), Pb (< 0,36 mg/kg), Cd (< 0,1 mg/kg), Hg (< 0,001 mg/kg). Zawartość Cr 78 mg/kg. Otrzymaną formulację, stosuje się pod uprawę selera w dawce 420 kg/ha. Uzyskuje się wzrost masy korzenia selera o około 11% względem produktu referencyjnego.

PRZYKŁAD 3

100 kg zmielonego biowęgla ze strużyn niechromowanych, otrzymanego w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, w temperaturze 500°C, układa się w warstwie o grubości 1 cm, na nieprzepuszczalnej geowłókninie, a następnie z wykorzystaniem urządzenia do wytwarzania aerozolu pod ciśnieniem 1,5 bara, opryskuje się 90 L roztworu soli siarczanowych o stężeniu 30 000 mg/L o pH

4,0, zawierającego mikroelementy w ilości (10 000 mg/L Cu, 10 000 mg/L Zn, 10 000 mg/L Mn oraz 30 L roztworu zawierającego Fe(II) o stężeniu 30 000 mg/L o pH 5. Wzbogacony biowęgiel suszy się na powietrzu. Otrzymany nawóz zawiera makroelementy na poziomie: 10% N, 0,1% P₂O₅, 1% K₂O, 0,8% Ca, mikroelementy: Cu 2100 mg/kg, Zn 2200 mg/kg, Mn 2300 mg/kg, Fe 3000 mg/kg. Zawartość pierwiastków toksycznych spełniała wymogi prawa nawozowego. Zawartość Cr 64 mg/kg. Otrzymaną formulację, stosuje się jako dodatek do nawozów typu NPK pod uprawę kalafiora w dawce 180 kg/ha. Uzyskuje się wzrost masy części nadziemnej o około 7% względem produktu referencyjnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu azotowego z mikroelementami na bazie biowęglu, **znamienny tym**, że biowęgiel otrzymany w procesie wysokotemperaturowej obróbki bez dostępu powietrza, w temperaturze korzystnie 500°C, ze strużyn skór garbarskich chromowych lub/i niechromowych, opryskuje się roztworem soli siarczanowych o pH od 3,5 do 6,0, zawierającym jony Cu o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, Mn o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L oraz Zn o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, w proporcji roztworu do biowęglu od 0,001:1 do 0,5:1, a następnie otrzymany nawóz suszy się w temperaturze od 20 do 100°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że biowęgiel ze strużyn garbarskich chromowych lub/i niechromowych opryskuje się aerozolem roztworu soli siarczanowych wytworzonym pod ciśnieniem od 0,5 do 2 bar.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że biowęgiel wzbogaca się w jony Fe, opryskując biowęgiel aerozolem roztworu żelazowej soli siarczanowej, o pH od 3,0 do 4,5, zawierającym jony Fe(II) o stężeniu od 1000 do 30 000 mg/L, w proporcji roztworu do biowęglu od 0,001:1 do 0,5:1, korzystnie równolegle z nanoszeniem Cu, Mn oraz Zn.