

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236394**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413459**

(22) Data zgłoszenia: **07.08.2015**

(51) Int.Cl.
C05G 1/00 (2006.01)
C05F 7/00 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

(54) **Zastosowanie odpadowego kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4
do wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
11.01.2021 WUP 01/21

(73) Uprawniony z patentu:
UNIWERSYTET WROCŁAWSKI, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ VOGT, Wrocław, PL
STANISŁAW STRZELECKI, Wrocław, PL
SŁAWOMIR SZAFERT, Wrocław, PL
MIROŚLAW RAKOW, Zbrza Wojda, PL
STANISŁAW KLESYK, Kielce, PL

PL 236394 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie odpadowego kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 do wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego wapniowego magnezowo-fosforo-potasowego z mikroelementami, przeznaczonego w szczególności dla upraw na glebach kwaśnych, ubogich w fosfor oraz mikroelementy.

W polskim opisie patentowym nr PL 198186 B1 ujawniono grupę nawozów wieloskładnikowych, zwłaszcza granulowanych z udziałem minerałów, które obok 11,0–36,5% wagowych mocznika, 0–35,0% saletry amonowej, 0–59,0% siarczanu amonu, 5,5–25,5% fosforanu amonu, 0–43,5% superfosfatu potrójnego, 13,5–52,0% siarczanu potasu, 0–8,5% siarczanu magnezu, 0–15,0% dolomitu i 0–22,5% siarczanu żelaza(II) zawierają 4,3–35,5% mieszaniny minerałów ilastych i gipsu, które obniżają tempo ich rozpuszczania i spowalniają szybkość uwalniania składników pokarmowych dla roślin oraz zwiększają ich wytrzymałość mechaniczną, a także sorbują kationowe formy pierwiastków i związków chemicznych występujących w glebach, zwiększają pojemność sorpcyjną i buforową gleb oraz polepszają właściwości wodno-powietrzne gleb.

Z kolejnego polskiego opisu patentowego nr PL184434 B1 znany jest sposób otrzymywania granulowanego nawozu mineralno-organicznego z komunalnych osadów ściekowych i wapna, który charakteryzuje się tym, że do osadów ściekowych o uwodnieniu 60–90% dodaje się sproszkowanego wapna palonego w ilości do 25%, gipsu półwodnego w ilości do 5% i popiołów z ciepłowni/elektrociepłowni w ilości do 5%, związków azotu w postaci azotanów metali alkalicznych i ziem alkalicznych do 5%, fosforowych związków metali alkalicznych lub ziem alkalicznych w przeliczeniu na P_2O_5 w ilości do 5%, związków potasu w przeliczeniu na K_2O w ilości do 5% oraz wapna rolniczego lub posaturacyjnego w takiej ilości, aby średnia wilgotność wszystkich komponentów zawierała się w przedziale 20–45%, najlepiej 25–40%, dokładnie miesza się, granuluje znanymi metodami, a następnie leżakuje przez co najmniej 10 godzin w warstwie o grubości 0,2–0,4 m. Nawóz mineralno-organiczny z komunalnych osadów ściekowych, zawierający wapno, charakteryzuje się tym, że składa się z wapnia w przeliczeniu na CaO w ilości 25–45%, substancji organicznych z komunalnych osadów ściekowych w ilości 5–18%, azotu w ilości do 5%, fosforu w przeliczeniu na P_2O_5 w ilości do 10%, potasu w przeliczeniu na K_2O w ilości do 5% oraz gipsu i/lub popiołów w ilości do 10%.

Przedmiotem wynalazku jest Zastosowanie odpadowego kwaśnego fosforanu potasu (KH_2PO_4), powstającego podczas chemicznej utylizacji tzw. frakcji glicerynowej, która stanowi odpad poprodukcyjny w procesie wytwarzania biodiesla metylowego/etylowego i estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych uzyskiwanych z oleju lnianego jako surowca, do wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego, zawierającego dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu oraz składniki pokarmowe roślin, zwłaszcza fosfor, potas i mikroelementy oraz popioły powstałe ze spalania słomy i/lub biomasy, przy czym, zarówno potas jak i fosfor pochodzą głównie z kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 .

Korzystnie, dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu rozdrobnione są do wielkości ziarna 2 mm.

Korzystnie, stosuje się kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 otrzymany w wyniku reakcji dodania do frakcji glicerynowej stężonego kwasu fosforowego, korzystnie co najmniej 85%, z wytworzeniem nawozu o pH w zakresie 4–4,5.

Korzystnie, stosuje się wodny roztwór kwaśnego fosforanu potasu (KH_2PO_4) o stężeniu od 60 do 80%, korzystnie 70%.

Korzystnie, wodny roztwór kwaśnego fosforanu potasu (KH_2PO_4) nanosi się na dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu rozdrobnione do wielkości ziarna 2 mm.

Zastosowany kwaśny fosforan potasu tworzy się podczas chemicznej utylizacji tzw. frakcji glicerynowej, produktu odpadowego, powstającego na dużą skalę podczas produkcji biodiesla metylowego jak i etylowego z różnych tłuszczów roślinnych jak i zwierzęcych oraz produkcji preparatów prozdrowotnych, jakimi są estry etylowe WKT (wyższe kwasy tłuszczowe) uzyskiwane z oleju lnianego jako surowca.

Kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 otrzymuje się w wyniku reakcji zachodzących we frakcji glicerynowej po dodaniu do niej określonej ilości stężonego kwasu fosforowego (V) – H_3PO_4 najkorzystniej o stężeniu minimum 85% – w celu osiągnięcia przez reagującą mieszaninę, wartości pH ok. 4–4,5. Sama frakcja glicerynowa, to zemułgowany, przez obecne w niej w znacznych ilościach, mydła potasowe, glicerol z estrami etylowymi lub metylowymi WKT oraz w przypadku, gdy frakcja glicerynowa pochodzi z przerobu olejów roślinnych, różnorodne domieszki bioaktywne takie jak witaminy, fitosterydy, fosfolipidy itp.

Rozdzielając surowy odpad glicerynowy otrzymuje się:

- stały kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 zwilżony glicerolem technicznym
- frakcję zawierającą odpadowy ester etylowy tzw. frakcję energetyczną z rozpuszczonymi w nim w ilości ok. 55–60% wolnymi kwasami tłuszczowymi oraz
- glicerynę surową techniczną (95–98%—).

Sposób wytwarzania nawozu z użyciem ww. odpadowego kwaśnego fosforanu potasu – charakteryzuje się tym, że rozdrobniony do wielkości ziarna 2 mm węglan wapnia, magnezu lub dolomit, nasącza się wodnym roztworem kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 oraz substancji zawierających mikroelementy, intensywnie całość mieszając mieszadłem mechanicznym lub w mieszarce bębnowej.

Wilgotność dodawanego roztworu waha się w granicach 45–55%.

Powstałą masę, której wilgotność wynosi do 15% poddaje się procesowi granulacji w temperaturze otoczenia dodając do niej dodatkowy składnik, stanowiący absorbent wilgotności i naturalne lepiszcze w postaci gipsu, zeolitów np. bentonitu czy montmorylonitu, popiołu, lub mieszaniny tych lub innych składników o podobnych właściwościach, których wielkości ziarna nie przekraczają 0,01 mm oraz wilgotności do 1%.

Popiół pochodzi ze spalania słomy lub innej biomasy np. w ciepłowniach lub elektrociepłowniach i zawiera dodatkowe składniki pokarmowe dla roślin.

Składnik powodujący granulację, dodawany jest sukcesywnie do momentu uzyskania na wyjściu, granulatu o granulacji od 1 do 8 mm i wilgotności poniżej 7%.

Główną zaletą wynalazku jest utylizacja odpadu KH_2PO_4 pochodzącego z produkcji biopaliw lub preparatów farmakologicznych i przetworzenie go na pełnowartościowy nawóz zapewniający potrzeby pokarmowe większości roślin w zakresie potasu, fosforu, makro i mikro elementów, poza azotem.

Granulowany nawóz, wytworzony z zastosowaniem kwaśnego fosforanu potasu, według wynalazku, wyróżnia się odczynem pH zbliżonym do obojętnego.

Zachowując odpowiednie proporcje składników otrzymuje się nawóz mineralny o pH 4,5–5, spełniający wymagania Rozporządzenia (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady, oraz Rozporządzenie Komisji (UE) Nr 463/2013 dotyczących nawozów.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach jego realizacji, które nie ograniczają zakresu jego ochrony.

Przykład 1

Sposób wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego

Dolomit rozdrobniony do wielkości ziarna 2 mm, nasącza się wodnym roztworem kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 o stężeniu 70% oraz substancji zawierających mikroelementy, intensywnie całość mieszając mieszadłem mechanicznym, a następnie powstałą masę, uprzednio dosuszoną do wilgotności do 15%, poddaje się procesowi granulacji przez ścieranie, dodając do niej absorbent wilgotności w postaci bentonitu, który dodawany jest sukcesywnie do momentu uzyskania granulatu o wielkości granul od 1 do 8 mm i wilgotności poniżej 7%.

Wytworzony w/w sposobem granulowany nawóz wieloskładnikowy charakteryzuje się następującym składem jakościowym i ilościowym:

Składnik	Zawartość w nawozie według wynalazku	Zawartości minimalne wg. Rozporządzenia Komisji (UE) Nr 463/2013
K_2O (całkowity)	16,5%	min. 5%
P_2O_5 (całkowity)	8%	min. 5%
CaO	28%	
MgO	4,2%	min. 2%
S	3,1%	min. 2%

Składnik	Zawartość w nawozie według wynalazku	Zawartości minimalne wg. Rozporządzenia Komisji (UE) Nr 463/2013
Cu	0,14%	min. 0,01%
Zn	0,13%	min. 0,01%
B	0,13%	min. 0,01%
Fe	0,13%	0,5/0,02 %
Pb	1mg/kg	
Cd	1mg/kg	
Hg	0,01mg/kg	
As	1mg/kg	
Ni	0,5mg/kg	
Cr	0,5mg/kg	

Przykład 2

Dolomit oraz węglany i tlenki wapnia i magnezu rozdrobnione do wielkości ziarna 2 mm, nasąca się wodnym roztworem kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 o stężeniu 70% oraz substancji zawierających mikroelementy, intensywnie całość mieszając w mieszarce bębnowej, a następnie powstałą masę, uprzednio dosuszoną do wilgotności do 15%, poddaje się procesowi granulacji przez ścieranie, dodając do niej absorbent wilgotności w postaci montmorylonitu, który dodawany jest sukcesywnie do momentu uzyskania granulatu o wielkości granul od 1 do 8 mm i wilgotności poniżej 7%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie odpadowego kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 , powstającego podczas chemicznej utylizacji tzw. frakcji glicerynowej, która stanowi odpad poprodukcyjny w procesie wytwarzania biodiesla metylowego/etylowego i estrów etylowych wyższych kwasów tłuszczowych uzyskiwanych z oleju lnianego jako surowca, do wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego, zawierającego dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu oraz składniki pokarmowe roślin, zwłaszcza fosfor, potas i mikroelementy oraz popioły powstałe ze spalania słomy i/lub biomasy, przy czym, zarówno potas jak i fosfor pochodzą głównie z kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 .
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu rozdrobnione są do wielkości ziarna 2 mm.
3. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, stosuje się że kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 otrzymany w wyniku reakcji dodania do frakcji glicerynowej stężonego kwasu fosforowego, korzystnie co najmniej 85%, z wytworzeniem nawozu o pH w zakresie 4–4,5.
4. Zastosowanie, według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że stosuje się wodny roztwór kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 o stężeniu od 60 do 80%, korzystnie 70%.
5. Zastosowanie, według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że wodny roztwór kwaśnego fosforanu potasu KH_2PO_4 nanosi się na dolomit i/lub węglany i tlenki wapnia lub magnezu rozdrobnione do wielkości ziarna 2 mm.