

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2022 527**
(22) Paraiškos padavimo data: **2022-07-01**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-01-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2024-02-26**

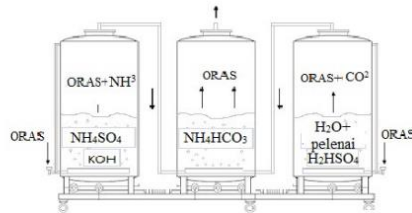
(73) Patento savininkas:
UAB Agrichem Innovation, Ramybės g. 4-70, 02103 Vilnius, LT
(72) Išradėjas:
Tomas Nakas, LT
(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Reda ŽABOLIENĖ, 7, METIDA, Verslo centras „VERTAS“, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

LT 7048 B

(54) Pavadinimas:
Mikrobiologinis nitrifikacijos būdas, skirtas organinių trąšų gamybai

(57) Referatas:

Išradimo tikslas yra pateikti skystas arba kristalizuotos formos NPK trąšas, nitratinio azoto pagrindu, kurios gaunamos organinės chemijos pagrindu, perdirbant žemės ūkio ir pramonės atliekas bei kastines medžiagas, panaudojant organinį mikrobiologinį nitrifikacijos būdą. Tokiu gamybos būdu pagaminti produktai, tokie kaip kalio nitratas, magnio nitratas, geležies nitratas ir kalcio nitratas, tampa ekologiškais produktais.



Pav. 1

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas yra susijęs su organinių NPK trąšų gamyba, kur amoniakinis azotas (NH_3) perdirbimas mikrobiologiniu nitrifikacijos metodu, oksiduojant amoniaką į nitratinio azoto (N-NO_3) druskas, kartu panaudojus procese natūralius šarminius elementus. Konkrečiai, panaudoti gyvūninės kilmės arba žaliojo vandenilio gavybos metodu gautus amoniakinio azoto (N-NH_3 ir/ar N-NH_4) dujas ar jų junginius ekstrahuoti ir surišti amoniako dujas (NH_3) tirpale su augalinės kilmės anglies dioksido (CO_2) dujomis. Amoniakinio azoto (NH_4^+) paruoštą tirpalą oksiduoti mikrobiologiniu nitrifikacijos būdu, pasitelkiant *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ir *Nitrospira* mikroorganizmų gentis (archėjų ir bakterijų grupės), bei procese panaudojus kastingius, augalinės ar gyvūninės kilmės šarminių metalų K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ir metalo, Fe^{2+} elementų junginius. Gautus nitratinio azoto tirpalus sukonzentruoti, iš jų iškristalizuoti druskas, bei paruošti organines NPK trąšas.

TECHNIKOS LYGIS

Gamybos proceso numatytoje talpoje specialios tirpalo sąlygos yra kontroliuojamos ir palaikomos kompiuterinės valdymo programos bei reikiamų jutiklių pagalba. Nitrifikacijos proceso mikroorganizmų gentys, tokios kaip *Nitrosomonas* ir *Nitrospira*, oksiduoja gyvūninės kilmės arba išgautas žaliojo vandenilio gavybos metu amoniako (NH_3) dujas į nitratinio azoto (N-NO_3^-) druskas. Taip pat gamybos tirpalas palaikomas reikalinga temperatūra, tiekiamas ištirpęs deguonis, bei šarminio kalio, kalcio, magnio arba geležies elemento jonai, kurie tirpale palaikoma teigiamų – neigiamų jonų pusiausvyra ir stabilus pH lygis.

Iš natūralių žaliavų gaunamos organinės NPK trąšos, nitratinio azoto pagrindu, kurios nenusileidžia efektyvumu ir turi tokias pačias elementų sudėtis bei koncentracijos lygius kaip mineralinės trąšos. Organinėje maisto pramonėje didžioji dalis ekologiškų trąšų yra gaminamos organinio azoto, kurio augalas negali įsisavinti, pagrindu. Organinėje maisto pramonėje taip pat yra naudojamas gyvūninės kilmės mėšlas, kuriame dominuoja amoniakinio ir nitratinio azoto forma, tačiau turintis patogenų bei skleidžiantis kvapą. Jeigu gyvūninį mėšlą galima įterpti į dirvą, tai auginant augalus hidroponikos, aeroponikos, irigacijos ar purškimo būdu, skystos formos mėšlas negali būti taikomas, kadangi 2 amoniakinio azoto jonai, esant tam

tikroms sąlygoms, augalui tampa toksiniais, auginamas derlius įgauna nemalonių kvapų, maistas užkrečiamas kenksmingais patogenais.

Šio išradimo tikslas panaudoti amoniako azoto atliekas, susidarancias gyvūnų auginimo fermose bei gyvūninės kilmės mėšlo perdirbimo įmonėse kaip natūralias amoniako dujas, jas paversti saugiomis organinėmis trąšomis bei gražinti jas produkto pavidalu į rinką žaliuoju ekonomikos principu. Pagamintos organinės nitratinio azoto NPK trąšos yra pateikiamos saugiomis, stabiliomis druskų formomis, kur didžiausias jų poreikis šiltnamiuose, purškiant pasėlius per lapus bei naudojimas irigacinėse vandens tiekimo sistemose.

Artimiausias išradimas US2020061534 aprašo amoniako dujų surinkimą fermų, biodujų gamybos oro skraberiuose, pasitelkiant vandenį ir anglies dioksido (CO_2) dujas, tačiau jų metodas nėra efektyvus, kadangi oro skraberiuose susiformavęs amonio bikarbonato (NH_4HCO_3) cheminis junginys vandenyje yra nestabilios druskų formos, o temperatūrai pasiekus $+35\text{ }^\circ\text{C}$ laipsnių ir daugiau, dėl išeinančio iš fermų šilto oro arba karšto aplinkos oro, šis druskų junginys skyla į amoniako (NH_3) ir anglies dioksido (CO_2) dujas bei pradeda garuoti į atmosferą. Šis išradimas padeda supaprastinti amoniako (NH_3) dujų valdymą, kadangi amoniako (NH_3) dujos iš amoniakinių azoto junginių yra ekstrahuojamos pagal organinės chemijos taisykles ir surišamos su augalinės kilmės anglies dioksidu (CO_2) specialioje talpoje su vandeniniu tirpalu, ir sudaromos specialios sąlygos amonio bikarbonato (NH_4HCO_3) junginiui išlikti stabiliam ir negaruoti. Amonio bikarbonatas gali būti naudojamas nitratinio azoto druskų gamyboje.

TRUMPAS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Išradimo tikslas yra pateikti skystas arba kristalizuotos formos organines NPK trąšas, kurios gaunamos mikrobiologiniu nitrifikacijos būdu. Ekologiški produktai, tokie kaip kalio nitratas, magnio nitratas, kalcio nitratas ir geležies nitratas yra gaminami iš organinių atliekų, panaudojant žemės ūkio atliekas, turinčias amoniakinio azoto (amoniako (NH_3) dujos, amoniakinio azoto (NH_4^+) tirpalai, surinkti fermose, biodujų gamyboje, kompostavimo ir mėšlo perdirbimo įmonėse, sugaudyti ventiliacijos filtravimo sistemų pagalba, oro skraberiuose, amoniako dujos, gaunamos žaliojo vandenilio gamybos metodu, iš atsinaujinančių energijos šaltinių), augalinės ir

gyvulinės kilmės pelenų (atliekos gali būti augalų, jų dalių arba medienos pelenai, gyvūninio mėšlo arba kraiko pelenai) arba natūralių kastinių žaliavų junginių, turinčių kalio, kalcio, geležies arba magnio junginių.

Išradimas aprašo gyvūninės kilmės amoniako (NH_3) dujas, amoniakinio azoto (NH_4^+) junginius, kaip žemės ūkio ir pramonės atliekas, gautas žaliąjį vandenilio gamybos metu arba pagamintas iš atsinaujinančių šaltinių, bei amoniako (NH_3) dujas, kurių junginiai yra sugaudyti su sintetinėmis arba organinėmis medžiagomis bei perdirbti. Amoniako dujos ekstrahavimo metodu yra išgaunamos iš amoniakinio azoto junginių ir dujos perkeliama į kitą tirpalą, suformuojant organinį junginį pagal organinės chemijos taisykles su natūraliomis anglies dioksido dujomis. Naudojamas mikrobiologinis nitrifikacijos būdas apima šias pakopas:

(A) gyvūninės kilmės amoniakinio azoto tiekimą junginių formoje, šarminio ingrediento įterpimą, gaunant amoniako dujinę formą, amoniako dujų surišimą su anglies dioksido (CO_2) dujomis, gaunant amonio bikarbonato tirpalą, ir jo tiekimą į mikrobiologinį nitrifikacijos reaktorių;

(B) amoniako dujų praleidimą per reaktorių, kuris apima archėjų ir bakterijų grupes, esančias vandenyje;

(C) šarminio elemento druskų ir deguonies įpurškimą į reaktorių;

(D) nitratinio azoto ir šarminio elemento tirpalo gavimą;

(E) nitratinio azoto ir šarminio elemento tirpalo koncentravimą.

(F) nitratinio azoto ir šarminio elemento druskų kristalizavimą.

Kaip žaliavos yra naudojami junginiai, turintys Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , K^+ jonų, tokie kaip geležies oksido arba geležies karbonato junginys, kalcio oksido arba kalcio karbonato junginys, magnio karbonatas, magnio sulfatas, magnio chloridas, kalio karbonatas. Mikrobiologiniame nitrifikacijos procese amoniako dujos yra praleidžiamos per reaktorių, kurio vandenyje yra archėjų ir bakterijų, parinktų iš *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ir *Nitrobacter* grupės. Buvo naudojami konkrečiai šie kamieniai:

1 kamienas: *Nitrosomonas aestuarii*, ATCC PTA-5423, deponuotas Amerikos kultūrų tipų kolekcijoje (American Type Culture Collection),

2 kamienas: *Nitrosococcus oceani* ATCC 19707, deponuotas Amerikos

kultūrų tipų kolekcijoje (American Type Culture Collection),

3 kamienas: *Nitrobacter winogradskyi*, ATCC 25391, deponuotas Amerikos kultūrų tipų kolekcijoje (American Type Culture Collection). Nitrifikacijos proceso tirpalo pH rodiklis yra kontroliuojamas intervale nuo 5,9 iki 8,0, priklausomai nuo tirpale esančio šarminio elemento rūšies, kuris su nitratinio azoto jonais sudaro druskas. Reaktoriaus tirpalo temperatūra palaikoma nuo +18° C iki +30° C, priklausomai nuo reikiamo nitrifikacijos proceso greičio. (A) pakopoje susidariusio amonio sulfato tirpalo koncentracija yra nuo 5 iki 15% druskų. Siekiant kontroliuoti ir valdyti visą nitrifikacijos procesą, papildomai yra įdiegti jutiklių kompleksas ir valdymo modulis.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

Pav. 1 pavaizduotas dujų ekstrahavimas ir tirpalo paruošimas mikrobiologiniam nitrifikacijos procesui.

Pav 2. pavaizduota mikrobiologinio nitrifikacijos proceso schema

DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šio išradimo būdu gautos organinės NPK trąšos nitratinio azoto pagrindu užtikrina efektyvesnį augalų augimą ir didesnio derliaus gavimą organinėje žemdirbystėje. Šio išradimo pagrindu pagamintos saugios ir neturinčios patogenų organinės NPK trąšos leidžia jas panaudoti visose auginimo sistemose auginant visas daržovių ir vaisių kultūras, taip pat ypatingai trumpo vegetacijos laikotarpio augalus, tokius kaip salotos, krapai, svogūnėliai ar jų laiškai, mikro žalumynai ir panašiai.

Amoniako (NH_3) dujų ekstrahavimas ir tirpalo paruošimas mikrobiologiniam nitrifikacijos procesui

Organinių NPK trąšų gamybos procese naudojamos natūralios gyvulinės kilmės amoniako (NH_3) dujos, surinktos agrofermų oro valymo sistemose, biodujų

gamybose, bei mėšlo kompostavimo ir apdirbimo gamybos procesuose. Amoniaکو (NH_3) dujos paprastai yra surišamos su sieros rūgštimi (H_2SO_4), kur gaunamas ir surenkamas skystas amonio sulfato (NH_4) $_2\text{SO}_4$ tirpalas, kuriame druskų koncentracija standartiškai siekia nuo 5 iki 15% ir yra žemės ūkio atliekos. Vėliau amonio sulfato (NH_4) $_2\text{SO}_4$ tirpalas supilamas į sandarią talpą, į kurią pastoviai įterpiamas šarminis ingredientas (natrio hidroksidas, kalio hidroksidas, kalcio oksidas ir pan.) kol tirpalo pH rodiklis pasiekia pH 10-12. Garuodamos iš šarminio tirpalo amoniako (NH_3) dujos yra nusiurbiamos kompresoriaus pagalba ir tiekiamos vamzdynu į kitą talpą su vandeniu, kuris yra prisotintas anglies dioksido (CO_2) dujomis (pav. 1).

Anglies dioksido (CO_2) dujų ekstrahavimas ir tirpalo paruošimas mikrobiologiniam nitrifikacijos procesui

Organinių NPK trąšų gamybos procese yra naudojamos natūralios kilmės anglies dioksido (CO_2) dujos, išgautos iš augalinės ar gyvulinės kilmės pelenų arba kastinės kilmės žaliavų, kuriose dominuoja šarminių elementų oksidai ir karbonato (CO_3^{2-}) jonų junginiai. Augalinės ir gyvūninės kilmės pelenai yra surenkami iš miesto katilinių, aliejaus gamyklų ir panašių pramonės šakų, kuriose deginimo procese yra naudojamos augalų ir jų dalių ar medienos atliekos. Tiek iš šios pramonės atliekų, tiek iš kastinių kalcio arba magnio uolienu, turinčių karbonatinius (CO_3^{2-}) junginius, apdorojus bet kokia rūgštimi, išsiskiria procesui reikalingos anglies dioksido (CO_2) dujos. Sumaišius specialioje talpoje vandenį su pelenais, į tirpalą pastoviai yra įterpiamas rūgštinis ingredientas (actas, citrinų rūgštis, sieros rūgštis ir pan.), kol tirpalo pH rodiklis pasiekia pH 3-4. Garuodamos iš rūgštinio tirpalo anglies dioksido (CO_2) dujos yra nusiurbiamos kompresoriaus pagalba ir tiekiamos vamzdynu į kitą talpą su vandeniu, kuris yra prisotintas amoniako (NH_3) dujomis (pav. 1).

Šarminių metalų Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ir metalo Fe^{2+} katijonų paruošimas mikrobiologiniam procesui

Atvežtos į gamybos patalpas miltelių pavidalo kustinės, žemės ūkio ar pramonės atliekos yra sumaišomos su vandeniu specialioje talpoje nuolat maišant. Po tam tikro laiko nustojus maišyti, leidžiama vandenyje nusistovėti netirpioms vandenyje druskoms, o ištirpusios druskos kartu su vandeniu yra nupilamos ir yra naudojamos mikrobiologiniame nitrifikacijos procese.

Žemiau pateikiamas kiekvienos žaliavos gavimas ir panaudojimo forma:

geležies oksido (FeO) arba geležies karbonato (FeCO_3) junginys, kaip šarminis elementas, yra surenkamas kaip atlieka miesto vandens valymo sistemose vykdant nugeležinimo procesą, kuriame šalinama atlieka yra geležies oksido pagrindu. Kustinė geležies žaliava yra uoliena geležies oksido (FeO) arba geležies karbonato (FeCO_3) formos.

Kalcio oksido (CaO) arba kalcio karbonato (CaCO_3) šaltinis yra pramonės agro augalinės ir gyvūninės kilmės degintos atliekos, kurių pagrindą sudaro netirpūs arba mažai tirpūs kalcio oksido ir kalcio karbonato junginiai, kurios išplaunamos vandeniu ir 6 atskiriamos nuo netirpių nuosėdų. Taip pat naudojamas ir kustinis kalcio karbonatas (CaCO_3) arba kalcio oksidas (CaO) kreidos, kalcito, kriauklių miltų arba klinčių pavidalu.

Kaip magnio (Mg^{2+}) šaltinis naudojamas kustinis magnio karbonatas (MgCO_3), magnio sulfatas (MgSO_4), magnio chloridas (MgCl_2), kuriuos apdorojus yra ekstrahuojamas magnio hidroksido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ šaltinis.

Kalio (K^+) šaltinis yra tirpios, vandeniu išplautos druskos. Panaudojus augalinės kilmės pelenus, kuriose kalio tirpios druskos yra karbonatinio junginio (K_2CO_3) formos, ištirpusios vandenyje druskos atskiriamos nuo netirpių nuosėdų.

Mikrobiologinis nitrifikacijos procesas

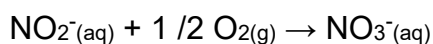
Mikrobiologinis nitrifikacijos procesas vyksta talpoje – mikrobiologiniame reaktoriuje (Pav. 2). Tai sandari vandens talpa pripildyta vandens bei reikalingų mikroorganizmų tokių kaip *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ir *Nitrobacter* archėjų ir bakterijų grupės. Papildomai yra instaliuotas reikalingų jutiklių kompleksas bei naudojama automatizuoto procesų valdymo programa. Automatizuoto procesų valdymo programa su jutiklių pagalba, mikrobiologiniame reaktoriuje kontroliuoja nitrifikacijos proceso sąlygas, kurios yra reikalingos mikroorganizmų gyvybei palaikyti bei amoniakinio azoto oksidacijai vykdyti.

Automatizuotos valdymo sistemos pagalba mikrobiologiniame reaktoriaus tirpale nitratinio azoto (N-NO_3^-) jonų koncentracija palaikoma iki 0,8% koncentracijos. Nitrifikacijos proceso tirpalo pH rodiklis yra kontroliuojamas intervale nuo 5,9 iki 8,0, priklausomai nuo tirpale esančio šarminio elemento rūšies, kuris su nitratinio azoto jonais sudaro druskas. Reaktoriaus tirpalo temperatūra palaikoma nuo +18 °C iki +30 °C, priklausomai nuo reikiamo nitrifikacijos proceso greičio. Reaktoriaus valdymo programa sensorių pagalba, priklausomai nuo biocheminio proceso sąlygų, į nitrifikacijos proceso tirpalą stabiliai įpurškia reikalingas medžiagas, tokias kaip amoniakinis azoto tirpalas, šarminio elemento tirpalas bei deguonis.

Vykstant nitrifikacijos procesui, *Nitrosomonas* archėjų ir bakterijų grupė amoniakinio azoto jonus tirpale oksiduoja į nitritinio azoto (NO_2^-) jonus pagal šią reakciją:



Toliau *Nitrobacter* archėjų ir bakterijų grupė nitritinio azoto (NO_2^-) jonus tirpale oksiduoja į nitratinio azoto (NO_3^-) jonus pagal šią reakciją:



Skystų organinių trąšų kaip kalio nitrato, magnio nitrato, geležies arba kalcio nitrato paruošimas

Gautas nitratinio azoto pagrindu trąšų tirpalas, toks kaip kalcio nitratas, magnio nitratas, geležies nitratas arba kalio nitratas, yra supilamas į saugojimo talpą, iš kurios vėliau yra tiekiamas į molekulinį sietų koncentravimo įrenginį. Koncentravimo įrenginyje yra pašalinamas perteklinis vanduo ir druskų kiekis produkto tirpale padidėja iki 3,75 karto. Paruoštas produktas yra organinės skystos NPK trąšos su 3% nitratinio azoto koncentracija, kurios yra išpilstomos į reikalingą tarą. Kalio nitrato, magnio nitrato, geležies nitrato arba kalcio nitrato kristalizavimas. Sukoncentruotos organinės skystos NPK trąšos, tokios kaip kalio nitratas (NPK 3-0-9+K), kalcio nitratas (NPK 3-0-0+Ca), magnio nitratas (NPK 3-0-0+Mg) arba geležies nitratas (NPK 3-0-0+Fe), yra atvėsinaamos iki -5 °C – 0 °C temperatūros intervale, tirpale vyksta druskos kristalizacijos procesas. Nupylus tirpalą ar nucentrifugavus tirpalą nuo susiformavusių druskų, pastarasis yra gražinamas į koncentravimo etapą, o gautos kristalizuotos druskos, tokios kaip kalio nitratas (NPK 13-0-46), kalcio nitratas (NPK 16-0-0+Ca), magnio nitratas (NPK 11-0-0+Mg), kuriuose azoto koncentracija yra 13-18%, yra supakuojamos.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Mikrobiologinis nitrifikacijos būdas, skirtas organinių trąšų gamybai oksiduojant amoniaką į nitratinio azoto druskas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad šis būdas apima šias pakopas:

(A) tiekiamas gyvūninės kilmės amoniakinis azotas junginių formos, įterpiamas šarminis ingredientas, gaunant amoniako dujinę formą, amoniako dujos surišamos su anglies dioksido (CO_2) dujomis, gaunant amonio bikarbonato tirpalą, ir minėtas tirpalas tiekiamas į mikrobiologinį nitrifikacijos reaktorių;

(B) amoniako dujos praleidžiamos per reaktorių, kuris apima archėjų ir bakterijų grupes, esančias vandenyje;

(C) šarminio elemento druskos ir deguonis įpurškiami į reaktorių;

(D) gaunamas nitratinio azoto ir šarminio elemento tirpalas;

(E) nitratinio azoto ir šarminio elemento tirpalas koncentruojamas;

(F) nitratinio azoto ir šarminio elemento druskos kristalizuojamos.

2. Amoniako (NH_3) dujų arba amoniakinio azoto (NH_4^+) junginių iš organinių atliekų būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad elementai yra parinkti iš šarminių metalų Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ir metalo Fe^{2+} katijonų.

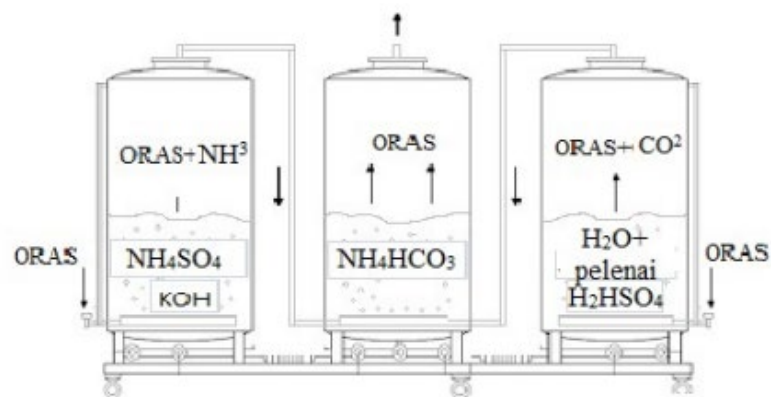
3. Amoniako (NH_3) dujų arba amoniakinio azoto (NH_4^+) surišimo iš organinių atliekų būdas pagal 1 arba 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad archėjų ir bakterijų grupė yra parinkta iš *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ir *Nitrobacter* grupės.

4. Amoniako (NH_3) dujų arba amoniakinio azoto (NH_4^+) surišimo iš organinių atliekų būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad nitratinio azoto tirpalo pH yra intervale nuo 5,9 iki 8,0.

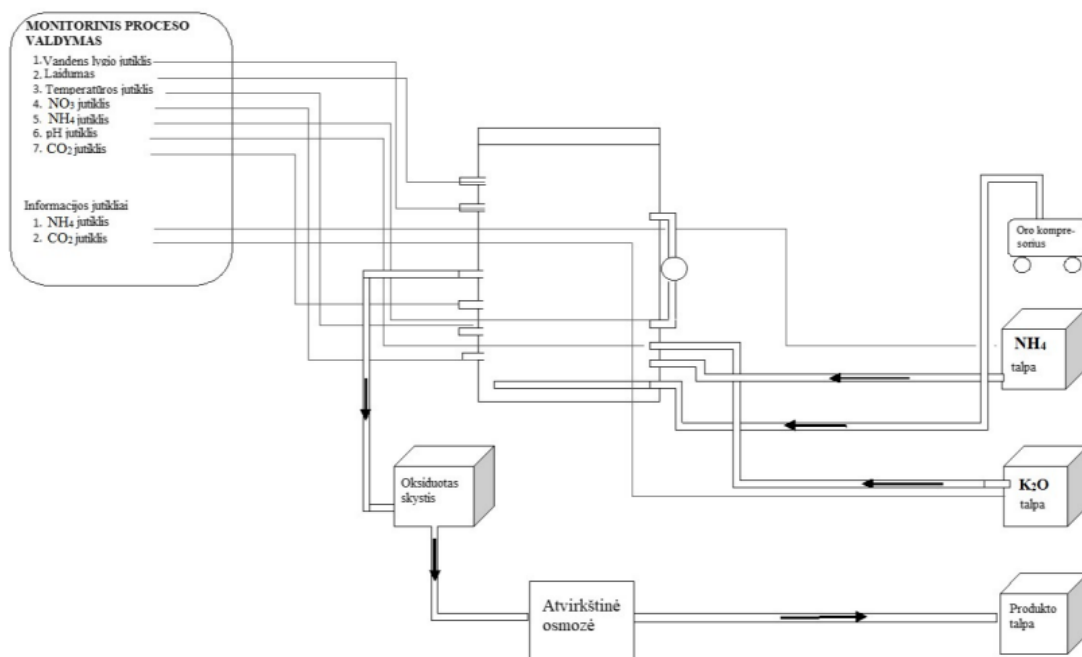
5. Amoniako (NH_3) dujų arba amoniakinio azoto (NH_4^+) surišimo iš organinių

atliekų būdas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad (A) pakopoje susidariusio amonio sulfato tirpalo koncentracija yra nuo 5 iki 15% druskų.

6. Amoniako (NH_3) dujų arba amoniakinio azoto (NH_4^+) surišimo iš organinių atliekų būdas pagal bet kurį iš 1-5 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reaktorius papildomai apima jutiklių komplektą ir valdymo modulį.



Pav. 1



Pav. 2