



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00481**

(22) Data de depozit: **04/07/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2020** BOPI nr. **9/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. **4/2017**

(73) Titular:
• **AAYLEX PROD S.R.L., DN2B KM 9+270**
(PARTEA STÂNGA), BUZĂU, BZ, RO

(72) Inventatori:
• **VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,**
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• **BOGDAN STANCA,**
STR. DANTE ALIGHIERI NR. 6-10, AP. 1,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **OANCEA FLORIN, STR. PAȘCANI NR.5,**
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• **RACEANU GHEORGHE,**
STR. BUCUREȘTI NR. 7, BL. 2A, SC. 1,
AP. 47, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
FRISCH & PARTNERS S.R.L., BD.CAROL I
NR.54, SC.B, ET.3, AP.5, SECTOR 2,
BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
BERNHARD DROSG, WERNER FUCHS,
TEODORITA AL SEADI, MICHAEL
MADSEN ȘI BERND LINKE, "NUTRIENT
RECOVERY BY BIOGAS DIGESTATE
PROCESSING", ENERGY TECHNOLOGY
NETWORK, 2015; RO 129937 B1

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A DIGESTATULUI LICHID**
DE LA INSTALAȚIILE DE BIOGAZ, ȘI PRODUS REZULTAT
PRIN APLICAREA ACESTUIA



RO 131788 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de tratare a digestatului lichid de la instalațiile
de biogaz, în special a celui care are conținut ridicat de azot și de fosfor, și la un produs,
3 fertilizant organo-mineral biostimulant, rezultat prin aplicarea acestui procedeu.

5 Sunt cunoscute diferite procedee de tratare a digestatului lichid de la instalațiile de
biogaz, care au ca scop reducerea conținutului de azot și/sau de fosfor. Industria producătoare
de biogaz prin digestie anaerobă s-a dezvoltat semnificativ în ultimii ani, pentru că permite
7 producerea eficientă de energie din biomasa reziduală. În afară de biogaz, din instalațiile de
digestie anaerobă rezultă și un digestat, o suspensie lichidă cu maximum 20% substanță
9 uscată. Din digestat se separă prin centrifugare un digestat solid, folosit direct ca biofertilizant
sau pentru producerea de energie termică prin ardere, și un digestat lichid, cu conținut ridicat
11 de azot și/sau de fosfor.

13 Utilizarea directă a digestatului lichid ca biofertilizant pentru sol are câteva dezavantaje.
Costurile asociate aplicării pe mari suprafețe a unor volume considerabile de digestat lichid sunt
ridicate. Aplicarea sezonieră a digestatului lichid, doar în perioadele în care solul nu este
15 acoperit cu vegetație, implică construirea unor mari bazine de stocare. Riscurile de mediu sunt
semnificative, datorită ratei ridicate de volatilizare a amoniacului și de spălare a nutrienților, ca
17 și a prezenței contaminanților, în special a elementelor potențial toxice/metalelor grele și a
enteropatogenilor. Aplicarea în timpul iernii a digestatului lichid, cea mai lungă perioadă în care
19 circa 80% din terenurile agricole nu sunt acoperite cu vegetație, amplifică riscurile de spălare
a nutrienților, transformându-le chiar în riscuri de eroziune primăvara, la topirea zăpezilor.
21 Datorită conținutului ridicat de mangan în digestatul lichid, aplicarea repetată a acestuia
determină apariția fenomenelor de fitotoxicitate datorate manganului în exces (**Nkoa, 2014,**
23 **Agronomy for sustainable development, 34, 473-492**).

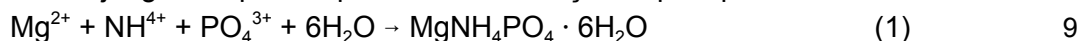
25 Epurarea digestatului lichid cu un conținut ridicat de amoniu implică procedee
microbiologice de oxidare anaerobă a amoniacului (Anammox), inclusiv sub forma pilele de
biocombustie microbiologice (**Sheets ș.a., 2016, Waste Management, 44, 94-115**). Acest tip
27 de procedee sunt însă inhibitate de excesul de amoniu sau de substanțe organice (**Jin ș.a.,**
2012, Chemical Engineering Journal, 197, 67-79). Astfel de conținuturi ridicate de amoniu și
29 de substanțe organice sunt frecvente în digestatele lichide, fiind caracteristice digestoarelor de
biogaz utilizate pentru valorificarea energetică a deșeurilor alimentare (**Sheets ș.a., 2016,**
31 **Waste Management, 44, 94-115**). De asemenea, prin aplicarea acestor procedee nu se reduce
conținutul de fosfor. În plus, ca și în cazul tratamentelor de stripare fără recuperarea amoniacu-
33 lui, acest tip de procedee au dezavantajul de a determina pierderi de nutrienți (pentru plante)
cu azot fixat.

35 Utilizarea digestatului lichid pentru cultura hidroponică a legumelor sau pentru cultivarea
mixotrofă a microalgelor valorifică superior nutrienții cu azot și fosfor, fără riscurile de mediu
37 asociate volatilizării amoniacului și spălării nutrienților. Riscul igienico-sanitar crește însă
semnificativ în cazul utilizării digestatului lichid în cultura hidroponică a legumelor, pentru că
39 favorizează procesele de dezvoltare, în interiorul recoltei comestibile/fructelor în curs de
maturare, a unor enteropatogeni majori, cum este *Escherichia coli* O157:H7 (**Murphy ș.a.,**
41 **2016, Food Microbiology, doi: 10.1016/j.fm.2016.04.006**). Tehnologiile de cultivare mixotrofă
a microalgelor pe medii cu digestat lichid, deși promițătoare, nu sunt încă suficient de dezvoltate
43 pentru a putea fi aplicate pe scară largă (**Xia și Murphy, 2016, Trends in Biotechnology, 34,**
264-275).

45 Reducerea semnificativă a conținutului de azot și de fosfor din digestatul lichid, cu
recuperarea nutrienților pentru plante, se realizează prin precipitare sub formă de struvit, un
47 compus greu solubil în apă la pH neutru/alkalin, format din ioni de magneziu, amoniu și fosfat,

cristalizați cu șase molecule de apă. Procedeele de precipitare a azotului amoniacal și a fosforului din digestatul lichid, sub formă de struvit, fosfat dublu de magneziu și amoniu hexahidrat, sunt, din punct de vedere economic, printre cele mai rentabile procedee de tratare a digestatului, și contribuie la reducerea exploatarea unei resurse minerale epuizabile, roca fosfatică (Hukari ș.a., 2016, *Science of The Total Environment*, 542, 1127-1135).

Procedeele de precipitare a struvitului din apele reziduale care au conținut ridicat de azot și/sau fosfor implică adăugarea de ioni de magneziu și, eventual, și de ioni de fosfor sau amoniu, pentru a se ajunge la raportul optim necesar reacției de precipitare:



Unul din procedeele uzuale de producere a struvitului este acela în care sursa de magneziu este reprezentată de clorura de magneziu, iar pH-ul alcalin necesar pentru precipitarea struvitului se realizează prin adăugarea unei soluții de hidroxid de sodiu (Çelen și Türker 2001, *Environmental technology*, 22, 1263-1272). Acest procedeu are dezavantajul de a introduce cantități suplimentare de clorură de sodiu în apele tratate în vederea nivelului de azot și de fosfor. În plus, clorura de magneziu are un cost ridicat, reducând rentabilitatea procedurii de recuperare a azotului și fosforului din digestate/ape epurate. Utilizarea unor subproduse de la desalinizarea apei de mare, cum ar fi concentratul amar (bittern), reduce costurile, dar nu elimină problema salinizării apei tratate. În plus, datorită conținutului ridicat de calciu, concentratul amar determină formarea unui struvit impurificat cu fosfat de calciu (Lahav ș.a., 2013, *Separation and Purification Technology*, 108, 103-110).

Utilizarea carbonatului de magneziu, sub forma compusului natural magnezită (Huang ș.a., 2010, *Water Practice and Technology*, 5(1), wpt2010007) înlătură dezavantajele legate de salinizare și de costuri ridicate. Carbonatul de magneziu este însă extrem de insolubil, astfel încât a fost propusă utilizarea alternativă a oxidului de magneziu, format prin calcinarea carbonatului de magneziu (Krähenbühl ș.a., 2016, *Science of The Total Environment*, 542, 1155-1161). Indiferent de forma sub care se prezintă, ca oxid de magneziu caustic (*magnezia usta* - produs prin calcinarea MgCO_3 la temperaturi cuprinse între 700...900°C) sau de oxid de magneziu sinterizat (produs prin calcinarea carbonatului de magneziu la 1200°C, cu un început de topire), MgO este însă extrem de dificil de hidratat (Castro ș.a., 2015, *Revista Escola de Minas*, 68, 77-84). Pentru a fi utilizat la precipitarea struvitului, oxidul de magneziu necesită o suspendare inițială de câteva ore, pentru a se realiza hidratarea și reacțiile în echilibru de eliberare în soluție a ionilor de magneziu implicați în precipitarea struvitului (Stolzenburg ș.a., 2015, *Chemical Engineering Science*, 733, 9-15).

Raportul molar optim Mg:N:P a fost stabilit prin tehnica suprafețelor de răspuns ca fiind de 1,2:3:1, la un pH cuprins între 7,5 și 9 (Hao ș.a., 2009, *Water Science & Technology*, 59, 1687-1692). La un pH mai mare de 9,0 se formează preponderent precipitat de fosfat de magneziu (Hao ș.a., 2013, *Environmental science & technology*, 47, 4965-4966), reducându-se semnificativ formarea de struvit și recuperarea azotului amoniacal din apele uzate tratate.

Pentru a se realiza obținerea de struvit cu un grad ridicat de puritate, de peste 90%, care să permită o bună recuperare a azotului din apele reziduale cu nivele ridicate de azot și fosfor, cererea de brevet US 20140076804 descrie utilizarea unui electrod sacrificial de magneziu, la o valoare a pH-ului de 8,5. Procedul permite controlul automat de precizie, rata de recuperare a fosforului fiind direct proporțională cu intensitatea curentului aplicat. De asemenea procedul permite introducerea în sistemul de tratat numai a cationilor de magneziu, fără contra-anioni, și cu evitarea problemelor aferente unei hidratări îndelungate. Dezavantajele procedurii sunt date de costurile ridicate, asociate realizării unei instalații de electroliză/electro-precipitare care

1 să trateze zeci de metri cubi pe zi de digestat lichid, ca și de operare, cu înlocuirea repetată a
electrodului sacrificial de magneziu de puritate electrochimică, care are un preț de cost ridicat.
3 De asemenea, producerea magneziului de puritate electrochimică are un impact negativ asupra
mediului, în special datorită emisiilor ridicate de gaze cu efect de seră foarte pronunțat
5 (**Cherubini ș.a., 2008. Resources, Conservation and Recycling, 52, 1093-1100**).

Compușii organici din digestatul lichid interferă cu formarea cristalelor de struvit,
7 determinând o întârziere semnificativă a precipitării acestora și o creștere a dimensiunii
cristalelor (**Capdevielle ș.a., 2016, Environmental technology, 37, 880-892**). Pentru a elimina
9 aceste efecte nedorite au fost propuse diferite procedee. Brevetul **US 9194049** se referă la un
procedeu de tratare a apelor uzate cu un conținut ridicat de azot, care implică un prim tratament
11 electrochimic pentru eliminarea substanțelor organice și a calciului, urmat de al doilea tratament
electrochimic pentru precipitarea struvitului, în care ionii de magneziu sunt eliberați sub acțiunea
13 curentului electric continuu, dintr-un anod de magneziu. Ca și în cazul cererii de brevet
US 20140076804 dezavantajele sunt asociate costurilor ridicate.

15 Brevetul **EP 1786733** prezintă un procedeu de oxidare biochimică a materiei organice,
desfășurat concomitent cu procedeul de precipitare al struvitului. Dezavantajul este dat de
17 interferențele care apar în cazul unui astfel de procedeu concomitent, interferențe datorită
cărora struvitul rezultat are o puritate redusă.

19 Au fost dezvoltate și procedee prin care să se accelereze formarea struvitului în mediile
complexe reprezentate de apele reziduale/digestatele lichide. De exemplu a fost propusă
21 utilizarea diferitelor tipuri de reactoare continue în pat fluidizat, cum sunt de exemplu cele
descrise în brevetele **US 7622047** sau **US 8017019**. În aceste reactoare în pat fluidizat există
23 însă un risc semnificativ de încrustare datorită precipitării necontrolate a struvitului. Pentru a
preveni/controla această încrustare au fost realizate procedee de control al pH-ului, în diferite
25 faze, prin injecție de acid fosforic (Cererea de brevet **EP 2489640**) și bioxid de carbon (Cererea
de brevet **EP 2489641**), pentru acidifiere, sau de aer (**US 20120031849 A1**), pentru creșterea
27 pH-ului prin eliminarea CO₂. Solubilitatea limitată a struvitului, chiar și la pH acid, ca și
interferențele cu ionii de calciu prezenți în apele reziduale/digestatele lichide (**Liu ș.a., 2013.**
29 **Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 88, 181-189**), limitează însă eficiența
acestor procedee în prevenirea încrustării cu struvit a reactoarelor în pat fluidizat.

31 Pentru a realiza accelerarea cristalizării struvitului, fără riscuri semnificative de
încrustare, Brevetul **US 7182872** descrie punerea în contact a unui sistem rezidual, care are
33 un conținut ridicat de fosfor, cu un sistem membranar non-celular, negativ încărcat, și organizat
sub formă de micle, bistraturi lamelare sau bistraturi veziculare. Acest sistem membranar non-
35 celular este format din elemente calcofile sau siderofile și din compuși organici amfifilici, cu
lanțuri acil de 8-24 atomi de carbon. Brevetul este exemplificat numai pentru soluții sintetice,
37 în care compuși organici adăugați au fost numai acizi acetic și propionic. Apele reziduale/dige-
statele lichide sunt însă sisteme chimice complexe, în care există, în afară de acizi organici
39 carboxilici, și o serie de compuși organici amfifili care pot destructura sistemul membranar non-
celular propus pentru accelerarea reacției de cristalizare a struvitului.

41 O mare parte din compuși organici prezenți în digestatul lichid sunt melanoidine, formate
prin reacțiile de tip Maillard care au loc în timpul pre-tratamentelor necesare creșterii ratei de
43 conversie a subproduselor supuse digestiei anaerobe (**Ariunbaatar, ș.a., 2014. Applied**
Energy, 123, 143-156). Aceste melanoidine, care determină culoarea închisă specifică
45 digestatului lichid, au potențiale efecte negative asupra diferitelor sisteme biologice, datorită în
special reacțiilor de glicozilare non-enzimatice pe care le catalizează (**Somoza, V. 2005.**
47 **Molecular nutrition & food research, 49, 663-672**). În cazul melanoidinelor, din vinasă a fost

RO 131788 B1

dovedită inclusiv clastogenitatea/mutagenitatea acestora pentru plantele de cultură (**da Silva ș.a., 2013, Environmental monitoring and assessment, 185, 1627-1636**). Pentru a se reduce riscurile potențiale ale acestor compuși melanoidinici, prezenți în fertilizanți organo-minerali rezultați din diferitele procese de producere a bioenergiei, au fost descrise diferite procedee.

Brevetul **KR 101571673** descrie un procedeu de purificare a precipitatului organo-mineral, care implică o etapă de solubilizare a struvitului într-o soluție acidă, cu înlăturarea materiei organice care nu este solubilă la pH acid, urmată de re-precipitarea struvitului prin aducerea soluției la un pH alcalin. Procedeu are dezavantajul de a necesita procesarea unor volume mari de lichid, întrucât solubilitatea struvitului nu atinge valori de 1% nici în soluțiile cu pH foarte acid.

De asemenea prin aplicarea procedurii descris de brevetul **KR 101571673** se elimină și compuși cu un efect benefic pentru plante. Compușii melanoidinici insolubili în soluții acide sunt precursori ai acizilor humici (**DiDonato, ș.a., 2016, Geochimica et Cosmochimica Acta, 178, 210-222**). Acizi humici sunt biostimulanți pentru plante, cu următoarele efecte benefice dovedite: ameliorarea absorbției nutrienților, activarea mecanismelor de rezistență a plantelor la stresuri biotice și abiotice și favorizarea acumulării compușilor bioactivi în plante (**Canellas ș.a., 2015 Scientia Horticulturae, 196, 15-27**).

Cererea de brevet **WO 2015076688 A1** se referă la un procedeu prin care melanoidinele (din vinasă) sunt oxidate la acizi humici prin acțiunea catalitică a oxizilor de mangan din zgura de oțelărie. O astfel de soluție nu este utilizabilă pentru producerea de struvit ca fertilizant, din digestatul lichid cu conținut de melanoidine, întrucât ionii de fier din zgura de oțelărie reduc semnificativ mobilitatea ionului fosfat în sol.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce nivelul de azot și de fosfor din digestatul lichid, cu producerea unui fertilizant organo-mineral, în care în fracțiunea organică să se regăsească sub formă de acizi humici cu acțiune biostimulantă pentru plante.

Un alt scop al acestei invenții este acela de a descrie o modalitate prin care să crească viteza de hidratare a oxidului de magneziu folosit pentru precipitarea struvitului.

Un alt scop al acestei invenții este de a prezenta o modalitate prin care să se accelereze formarea cristalelor de struvit, în prezența substanțelor organice, cu risc redus de încrustare cu struvit a instalațiilor/vaselor de reacție.

Procedeu conform invenției este alcătuit din următoarele etape:

- oxidarea melanoidinelor din digestatul lichid la acizi humici, prin barbotare de aer, într-un digestat al cărui pH a fost adus treptat până la valoarea 2, prin adăugare de acid fosforic;

- suspendarea și hidratarea oxidului de magneziu caustic, inițial într-o soluție de 0,5 g/l de acid acetic, iar ulterior într-o parte din supernatantul provenit de la centrifugarea fertilizantului organo-mineral, în care se regăsesc anioni ai acizilor organici care favorizează hidratarea oxidului de magneziu;

- inițierea precipitării unui produs, struvit cu acizi humici, cu caracteristici de fertilizant organo-mineral biostimulant, prin adăugarea suspensiei de oxid de magneziu, hidratat în soluție de acid acetic/supernatant de la centrifugarea fertilizantului organo-mineral;

- perfectarea reacției de precipitare și cristalizare, inițiată și favorizată de germeii de oxid de magneziu stabiliți prin hidratare, prin răcire la 20°C și agitare lentă la 20...25 rpm timp de 40 min;

- separarea prin centrifugare, la minimum 8500 x g, a fertilizantului organo-mineral și a unui supernatant, care are un conținut de azot și de fosfor semnificativ redus față de valorile inițiale, și care conține anioni de acizi organici, în special acid acetic.

RO 131788 B1

- 1 Aspectele preferate ale procedurii descrise mai sus sunt:
- 3 - digestatul lichid utilizat are un conținut: de azot amoniacal cuprins în 3800 și
5 12900 mg/kg; de fosfor cuprins între 230 și 480 mg/kg și de materii organice dizolvate și în
7 suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr,
9 cuprins între 3300 și 27200 mg O₂/l;
 - 11 - oxidarea melanoidinelor la acizi humici se face prin agitare la 50...60 rpm și aerare cu
13 1 volum aer per volum de digestat lichid, timp de 15...25 min, la o temperatură de 30...35°C, prin
15 adăugarea treptată a acidului fosforic 85%, în raport de 30...32 ml per litru de digestat, până la
17 atingerea valorii de pH 2;
 - 19 - suspendarea și hidratarea oxidului de magneziu se realizează prin omogenizarea a
21 20 g de oxid de magneziu caustic cu 80 g soluție de acid acetic supernatant de la centrifugarea
23 fertilizantului organo-mineral;
 - 25 - inițierea precipitării struvitului cu acizi humici se face prin adăugarea treptată, timp de
27 1 h, a 125...130 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat, la 1 L de digestat lichid acidi-
29 fiat și oxidat.
 - 31 Oxidul de magneziu caustic utilizat este obținut prin calcinarea carbonatului de magneziu
33 la 700 ± 100°C, are 35% particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET
35 este de minimum 20 m²/g.
 - 37 Prin aplicarea procedurii descrise se obțin ape tratate care au un conținut: de azot
39 amoniacal cuprins în 120 și 160 mg/kg; de fosfor cuprins între 6 și 15 mg/kg și de materii orga-
41 nice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de
43 potasiu, CCO-Cr, cuprins între 2200 și 9500 mg O₂/l.
 - 45 Fertilizantul organo-mineral obținut prin aplicarea procedurii descrise mai sus are un
47 conținut de azot amoniacal, NH₄-N, de 1,41...2,1%, de fosfor, exprimat ca P₂O₅, de 7,93...9,4%,
de magneziu de 9,6...15,26% și de carbon organic de 1,4...1,6%.
 - Fertilizantul organo-mineral aplicat ca tratament la sol în doză echivalentă la 250 kg la
ha determină creșterea toleranței la stresul hidric la plantele de tomate.
 - Prezenta invenție are următoarele avantaje:
 - asigurarea unui randament ridicat de formare a acizilor humici prin oxidarea melanoidi-
nelor, datorită acțiunii catalitice a ionilor de mangan prezenți în digestatul lichid, la un pH acid
asigurat prin adăugarea acidului fosforic;
 - striparea bioxidului de carbon din digestatul lichid, aerat și acidificat, cu exprimarea
ionilor acizilor carboxilici, în special a celui acetat, care accelerează hidratarea și menținerea
în suspensie oxidului de magneziu caustic;
 - reducerea timpului de hidratare a oxidului de magneziu datorită folosirii superna-
tantului, care conține ioni de acizi carboxilici care accelerează hidratarea oxidului de magneziu;
 - stimularea formării cristalelor de struvit de către germeni de oxid de magneziu
dispersați uniform în suspensie datorită hidratării eficiente;
 - stabilizarea cristalelor de struvit în suspensie datorită acțiunii dispersante a acizilor
humici co-precipitați;
 - separarea unui produs, fertilizant organo-mineral, care are o activitate în substrat mai
mică de 0,5, ceea ce asigură o stabilitate microbiologică ridicată și o perioadă lungă de
păstrare;
 - formarea unui produs, fertilizant organo-mineral, care eliberează treptat nutrienți pentru
plante, amoniu, fosfat și magneziu, împreună cu acizi humici cu efect de biostimulant pentru
plante.
 - În continuare se prezintă exemple de realizare a invenției, care o ilustrează fără a o
limita.

RO 131788 B1

Exemplul 1

Se realizează o instalație de laborator confecționată din sticlă, compusă din: pahar Berzelius de 1000 ml; plită magnetică Heidolph MR prevăzută cu încălzire, control al temperaturii și vitezei de rotație a sistemului de agitare magnetic; agitator magnetic; biureta Hirschmann pentru dozarea acidului fosforic; pH-metru Consort P901 prevăzut cu electrod de pH și termorezistență; sistem de barbotare aer, compus dintr-o pompă de aer Resun LP-20, cu un debit de maximum 1500 L/h, presiune de 0,05 bari, care se conectează cu furtun de cauciuc silicon la un barbotor de sticlă sinterizată; balanță analitică Kern PCB.

În paharul Berzelius se introduce în prealabil o bară de metal feromagnetic, acoperită cu teflon, ca agitator magnetic, și barbotorul conectat prin furtunul de cauciuc siliconic la pompa de aer și este așezat pe plita magnetică. Se alimentează biureta cu acid fosforic tehnic. Se introduc în paharul Berzelius 500 ml digestat lichid, măsurat cu un cilindru gradat de 500 ml, pH = 8,26. Digestatul lichid utilizat are un conținut: de azot amoniacal 3800 mg/kg; fosfor 230 mg/kg și materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, de 3300 mg O₂/l. Se pornește încălzirea și se așteaptă până se ajunge la 30°C. Se pornește pompa și se aerează cu un volum de 0,5 L de aer pe minut. Se notează nivelul inițial la biureta de acid fosforic. Se pornește agitatorul magnetic la 50 rpm și se picură acid fosforic urmărindu-se pH-ul, temperatura masei de reacție și nivelul de spumă. Se adaugă treptat, timp de 15 min, 15 ml de acid fosforic 85%.

Într-un pahar Erlenmayer se suspendă și se hidratează 20 g de oxid de magneziu caustic, în 80 ml soluție de 0,5 g/l de acid acetic, prin agitare lentă, 10 rpm, la temperatura camerei.

Oxidul de magneziu caustic utilizat este obținut prin calcinarea carbonatului de magneziu la 700 ± 100°C, are 35% particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET este de minimum 20 m²/g.

Se inițiază precipitarea unui produs, struvit cu acizi humici prin adăugarea treptată, timp de 1 h, a 62,5 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat, peste cei 500 ml de digestat lichid acidifiat și oxidat. Se perfectează reacția de precipitare și cristalizare, inițiată și favorizată de germenii de oxid de magneziu stabilizați prin hidratare, prin răcire la 20°C și agitare lentă la 20...25 rpm timp de 40 min. Se trece suspensia rezultată în butelii de centrifugă Nalgene®, se echilibrează și se trece într-o centrifugă Sorvall Legend XTR (Thomson Fisher). Se centrifughează la 8500 x g timp de 10 min, cu răcire. Se separă un centrifugat solid, fertilizant organo-mineral, și un supernatant, care are un conținut de azot și de fosfor semnificativ redus față de valorile inițiale, și care conține anioni de acizi organici, în special acid acetic.

Fertilizantul organo-mineral obținut prin aplicarea procedurii descris mai sus are un conținut de azot amoniacal, NH₄-N, de 2,1%, de fosfor, exprimat ca P₂O₅, de 9,4%, de magneziu de 9,6% și de carbon organic de 1,4%.

Supernatantul este reprezentat de ape tratate care au un conținut: de azot amoniacal 120 mg/kg; de fosfor 6 mg/kg și de materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, de 2200 mg O₂/l.

Exemplul 2

Se procedează ca în exemplul 1, dar cu următoarele diferențe: digestatul lichid utilizat are un conținut: de azot amoniacal 12900 mg/kg; de fosfor 480 mg/kg și de materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, de 27200 mg O₂/l; pH-ul este 8,84; oxidarea melanoidinelor la acizi humici se face prin agitare la 60 rpm și aerare cu 1 volum aer per volum de digestat lichid, la o temperatură de 35°C, prin adăugarea treptată a 16 ml de acid fosforic 85%, timp de 25 min, până la atingerea valorii de pH 2; suspendarea și hidratarea oxidului de magneziu se realizează prin

RO 131788 B1

1 omogenizarea a 20 g de oxid de magneziu caustic cu 80 g supernatant de la centrifugarea
fertilizantului organo-mineral; inițierea precipitării struvitului cu acizi humici se face prin
3 adăugarea treptată, timp de 1 h, a 65 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat.

Prin aplicarea procedurii descrise se obține un supernatant care are un conținut: de azot
5 amoniacal de 160 mg/kg; de fosfor cuprins de 15 mg/kg și de materii organice dizolvate și în
suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr,
7 de 9500 mg O₂/l.

Fertilizantul organo-mineral obținut prin aplicarea procedurii descrise mai sus are un
9 conținut de azot amoniacal, NH₄-N, de 1,41, de fosfor, exprimat ca P₂O₅, de 7,93, de magneziu
de 15,26% și de carbon organic de 1,6%.

11 Exemplul 3

A fost testată eficacitatea fertilizantului organo-mineral pentru nutriția plantelor de tomate
13 și protecția acestora față de stresul hidric. Plantele de tomate (*Lycopersicon esculentum* cv.
Menhir F1), răsaduri de 60 zile, au fost transplantate în vase de vegetație de 25 cm și 50 cm
15 înălțime. La răsadurile utilizate era vizibil primul buchet floral, fără ca acesta să fie înflorit, iar
înălțimea era de 25 cm. În vasele de vegetație s-au introdus câte 5 L de substrat de creștere,
17 constituit din pământ (prelevat dintr-un preluvosol roșcat), 2 părți, și nisip (Făget, Begamineral,
SiO₂ minimum 96%, Fe₂O₃ maximum 0,4%) 1 parte. Inițial substratul de creștere a fost umectat
19 cu 100 ml de soluție sulfat de potasiu 10 g/l. Vasele de vegetație au fost menținute în condiții
de seră, la 22 ± 2°C în timpul zilei și 17 ± 2°C în timpul nopții, cu o fotoperioadă de 12 h,
21 suplimentată cu lumină cu intensitatea de 160 mcE/m²/s, provenită din lămpi cu halogen, atunci
când intensitatea luminoasă scădea sub 500 mcE/m²/s. Experimentul a durat 60 zile.

23 Experimentul a inclus doi factori. Primul a fost fertilizarea, cu un fertilizant mineral NP
10:30 plus acizi humici/fulvici și produs conform exemplului 1, iar al doilea a fost stresul hidric -
25 udat normal și udat cu 20% mai puțin.

Experimentul a fost organizat în bloc randomizat cu câte 4 repetiții pentru fiecare
27 variantă, fiecare repetiție incluzând câte 5 plante. Ca produs de referință pentru acizi
humici/fulvici a fost folosit BlackJack (Sipcam, Italia), o suspensie coloidală de acizi humici, și
29 fulvici (20%). Variantele experimentale au fost:

V₁ - martor nestresat hidric, tratat cu apă; substrat inițial tratat cu 55 ml apă per kg,
31 echiv. 300 m³/ha;

V₂ - martor stresat hidric, tratat cu apă, substrat inițial tratat cu 55 ml apă per kg, echiv.
33 300 m³/ha;

V₃ - nestresat hidric, tratat cu fertilizant NP plus acizi humici și fulvici, fertilizare cu 55 ml
35 soluție 0,25 g/l îngrășământ mineral 10-30-0 (N-P₂O₅-K₂O) și 0,1 ml BlackJack, per kg substrat;

V₄ - stresat hidric, tratat cu fertilizant NP plus acizi humici și fulvici, fertilizare cu 55 ml
37 soluție 0,25 g/l îngrășământ mineral 10-30-0 (N-P₂O₅-K₂O) și 0,1 ml BlackJack, per kg substrat;

V₅ - nestresat hidric, tratat cu fertilizant conform exemplul 1, fertilizare cu 55 ml
39 suspensie 0,5 g/l fertilizant organo-mineral conform exemplul 1, per kg substrat;

V₆ - stresat hidric, tratat cu fertilizant conform exemplului 1, fertilizare cu 55 ml suspensie
41 0,5 g/l fertilizant organo-mineral conform exemplul 1, per kg substrat.

Martorul nestresat hidric a fost udat o dată la cinci zile la 100% capacitate de câmp
43 (55 ml la 1 kg substrat), iar variantele stesate hidric au fost udade la șase zile la 100%
capacitate de câmp (cu 20% mai puțin). La sfârșitul celor 60 zile de la transplantare s-a
45 desființat experiența, determinându-se parametri morfologici ai plantelor, respectiv înălțimea
plantelor, lungimea rădăcinii. Datele au fost prelucrate prin analiza variantei (Statistica 10,
47 StatSoft, Tulsa, OK, SUA).

RO 131788 B1

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1 de mai jos. Fertilizantul obținut conform exemplului 1 de realizarea a invenției, are o activitatea similară fertilizantului cu acizi humici și fulvici, în ceea ce privește limitarea efectelor stresului hidric la plantele de tomate și stimularea plantelor nestresate.

*Influența tratamentelor cu fertilizant organo-mineral conform invenției asupra plantelor de tomate, stresate și nestresate hidric**

Tabelul 1

VARIANTĂ EXPERIMENTALĂ	ÎNĂLȚIME PLANTE (cm)	LUNGIME RĂDĂCINI (cm)	NUMĂR FRUNZE	SUPRAFAȚĂ FRUNZE (mm ²)	PRODUCȚIE MEDIE** (g fructe coapte/plantă)
V ₁ - martor nestresat hidric, tratat cu apă	50,58±1,42b	51,42±3,78b	30,00±3,1ab	622,72±15,11a	275±46,5b
V ₂ martor stresat hidric, tratat cu apă	44,04±2,42c	41,45±2,27c	25,00±3,2b	527,80±12,93c	201±28,8c
V ₃ - nestresat hidric, tratat cu fertilizant NP plus acizi humici și fulvici	56,30±1,92a	54,90±4,19a	34,00±2,2a	692,87±15,25a	343±37,2a
V ₄ - stresat hidric, tratat cu fertilizant NP plus acizi humici și fulvici	50,75±2,92b	48,70±5,78b	30,00±4,0ab	583,61±10,42b	274±28,8b
V ₅ - nestresat hidric, tratat cu fertilizant conform ex. 1	58,30±4,14a	55,90±2,23a	32,01±2,6a	687,61±8,24a	359±35,6a
V ₆ - stresat hidric, tratat cu fertilizant conform ex. 1	51,08±2,42b	48,25±4,22b	29,00±3,2ab	578,16±8,24b	279±35,6a

*Valorile urmate de aceeași literă nu diferă semnificativ pentru P > 0,05; **Producția pe 30 zile ciclu de înflorire - fructificare

RO 131788 B1

Revendicări

1
3 1. Procedeu de tratare a digestatului lichid pentru producerea unui fertilizant organo-
5 mineral prin precipitare sub formă de struvit, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele
7 etape:

- 9 - oxidarea melanoidelor din digestatul lichid la acizi humici prin barbotare cu aer;
- 11 - suspendarea și hidratarea oxidului de magneziu inițial într-o soluție de acid acetic și
13 ulterior într-o parte din supernatantul obținut la centrifugarea fertilizantului organo-mineral;
- 15 - inițierea precipitării unui produs struvit cu acizi humici prin adăugarea suspensiei de
17 oxid de magneziu obținută în etapa anterioară; și
- 19 - separarea prin centrifugare a fertilizantului organo-mineral și a unui supernatant.

21 2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, digestatul lichid utilizat
23 are un conținut: de azot amoniacal cuprins în 3800 și 12900 mg/kg; de fosfor cuprins între
25 230 și 480 mg/kg și de materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic
27 de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, cuprins între 3300 și 27200 mg O₂/L.

29 3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, oxidarea mela-
31 noidinelor la acizi humici se face prin agitare la 50...60 rpm și aerare cu 1 volum aer pe volum
33 de digestat:lichid, timp de 15...25 min, la o temperatură de 30...35°C, prin adăugarea treptată
35 a acidului fosforic 85%, în raport de 30...32 ml pe litru de digestat, până la atingerea valorii de
37 pH 2;

39 4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, suspendarea și
41 hidratarea oxidului de magneziu se realizează prin omogenizarea a 20 g de oxid de magneziu
caustic cu 80 g soluție de acid acetic/supernatant de la centrifugarea fertilizantului organo-
mineral.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, inițierea precipitării
struvitului cu acizi humici se face prin adăugarea treptată, timp de 1 h a 125...130 ml de
suspensie 20% oxid de magneziu hidratat, la 1 L de digestat lichid acidifiat și oxidat.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, oxidul de magneziu
caustic utilizat este obținut prin calcinarea carbonatului de magneziu la 700 ± 100°C, are 35%
particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET este de minimum
20 m²/g.

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în final se obțin ape
tratate care au un conținut: de azot amoniacal cuprins în 120 și 160 mg/kg; de fosfor cuprins
între 6 și 15 mg/kg și de materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum
chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, cuprins între 2200 și 9500 mg O₂/L.

8. Fertilizant organo-mineral obținut prin procedeul definit în revendicările 1 la 7,
caracterizat prin aceea că, are un conținut de azot amoniacal, NH₄-N, de 1,41...2,1%, de
fosfor, exprimat ca P₂O₅, de 7,93...9,4%, de magneziu de 9,6...15,26% și de carbon organic de
1,4...1,6%.

9. Fertilizant organo-mineral conform revendicării 8, **caracterizat prin aceea că**, atunci
când este aplicat ca tratament la sol în doză echivalentă la 250 kg la ha determină creșterea
toleranței la stresul hidric la plantele de tomate.

