



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00481

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

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

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a digestatului lichid de la instalațiile de biogaz. Procedeuul conform invenției constă în aceea că digestatul lichid, având un conținut de 3800...12900 mg/kg azot amoniacal, 230...480 mg/kg fosfor și 3300...27200 mg O₂/l materii organice, este barbotat cu 1 volum aer per volum digestat lichid, timp de 15...25 min, la o temperatură de 30...35°C, prin adăugarea treptată de acid fosforic 85% până la valoarea pH=2, rezultând oxidarea melanoidelor la acizi humici, după care se adaugă 125...130 ml suspensie 20% oxid de magneziu hidratat

la 1 l digestat lichid acidifiat și oxidat, și se inițiază precipitarea struvitului cu acizi humici, urmează completarea reacției de precipitare, și separarea prin centrifugare a unui supernatant constând din ape tratate, având un conținut de 120...160 mg/kg azot amoniacal, și a unui precipitat de tip fertilizant, având un conținut de 1,41...2,1% azot amoniacal, 7,93...9,4% fosfor, 9,6...15,26% magneziu și 1,4...1,6% carbon organic.

Revendicări: 9



PROCEDEU DE TRATARE A DIGESTATULUI LICHID DE LA INSTALAȚIILE DE BIOGAZ ȘI PRODUS REZULTAT PRIN APLICAREA ACESTUIA

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, fertilizant organo-mineral biostimulant, rezultat prin aplicarea acestui procedeu.

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 producerea eficientă de energie din biomasa reziduală. În afara de biogaz, din instalațiile de digestie anaerobă rezultă și un digestat, o suspensie lichidă cu maximum 20% substanță 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 de azot și/sau de fosfor.

Utilizarea directă a digestatului lichid ca biofertilizant de 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 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 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 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. Datorită conținutului ridicat de mangan în digestatul lichid, aplicarea repetată a acestuia determină apariția fenomenelor de fitotoxicitate datorate manganului în exces (Nkoa, 2014, *Agronomy for sustainable development*, 34, 473-492).

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 et al. 2016, *Waste Management*, 44, 94-115). Acest tip de procedee sunt însă inhibitate de excesul de

amoniu sau de substanțe organice (Jin et al. 2012, *Chemical Engineering Journal*, 197, 67-79). Astfel de conținuturi ridicate de amoniu și de substanțe organice sunt frecvente în digestatele lichide, fiind caracteristice digestoarelor de biogaz utilizate pentru valorificarea energetică a deșeurilor alimentare (Sheets et al. 2016, *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 amoniacului, acest tip de procedee au dezavantajul de a determina pierderi de nutrienți (pentru plante) cu azot fixat.

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 asociate volatilizării amoniacului și spălării nutrienților. Riscul igienico-sanitar crește însă semnificativ în cazul utilizării digestatului lichid în cultura hidroponică a legumelor, pentru că favorizează procesele de dezvoltare, în interiorul recoltei comestibile / fructelor în curs de maturare, a unor enteropatogeni majori, cum este *Escherichia coli* O157:H7 (Murphy et al. 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 pentru a putea fi aplicate pe scară largă (Xia și Murphy, 2016, *Trends in Biotechnology*, 34, 264-275).

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 compus greu solubil în apă la pH neutru / alcalin, 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 exploatării unei resurse minerale epuizabile, roca fosfatică (Hukari et al. 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 et al. 2013, *Separation and Purification Technology*, 108, 103-110).

Utilizarea carbonatului de magneziu, sub forma compusului natural magnezită (Huang et al. 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 et al. 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 et al. 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, prin să se realizeze hidratarea și reacțiile în echilibru de eliberare în soluție a ionilor de magneziu implicați în precipitarea struvitului (Stolzenburg et al. 2015, *Chemical Engineering Science*, 133, 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 et al. 2009. *Water Science & Technology*, 59, 1687-1692). La un pH mai mare de 9,0 se formează preponderent precipitat de fosfat de magneziu (Hao et al., 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 US20140076804 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 procedului sunt date de costurile ridicate, asociate realizării unei instalații de electroliză / electro-precipitare care 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. 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 (Cherubini et al. 2008. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 1093-1100).

Compușii organici din digestatul lichid interferă cu formarea cristalelor de struvit, determinând o întârziere semnificativă a precipitării acestora și o creștere a dimensiunii cristalelor (Capdevielle et al. 2016, *Environmental technology*, 37, 880-892). Pentru a elimina aceste efecte nedorite au fost propuse diferite procedee. Brevetul SUA 9194049 se referă la un procedeu de tratare a apelor uzate cu un conținut ridicat de azot, care implică un prim tratament 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 curentului electric continuu, dintr-un anod de magneziu. Ca și în cazul cererii de brevet US20140076804 dezavantajele sunt asociate costurilor ridicate.

Brevetul EP1786733 prezintă un procedeu de oxidare biochimică a materiei organice, desfășurat concomitent cu procedul de precipitare al struvitului. Dezavantajul este dat de interferențele care apar în cazul unui astfel de procedeu concomitent, interferențe datorită cărora struvitul rezultat are o puritate redusă.

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 utilizarea diferitelor tipuri de reactoare continue în pat fluidizat, cum sunt de exemplu cele descrise prin brevetele US 7622047 sau US 8017019. În aceste reactoare în pat fluidizat există 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 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 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 et al. 2013. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 181-189), limitează însă eficiența acestor procedee în prevenirea încrustării cu struvit a reactoarelor în pat fluidizat.

Pentru a realiza accelerarea cristalizării struvitului, fără riscuri semnificative de încrustare, Brevetul US 7182872 descrie punerea în contact a unui sistem rezidual, care are 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-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, în care compuși organici adăugați au fost numai acizi acetic și propionic. Apele reziduale / digestatele lichide sunt însă sisteme chimice complexe, în care există, în afară de acizi organici carboxilici, și o serie de compuși organici amfifili care pot destructura sistemul membranar non-celular propus pentru accelerarea reacției de cristalizare a struvitului.

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 conversie a subproduselor supuse digestiei anaerobe (Ariunbaatar, et al. 2014. *Applied Energy*, 123, 143-156). Aceste melanoidine, care determină culoarea închisă specifică digestatului lichid, au potențiale efecte negative asupra diferitelor sisteme biologice, datorită în special reacțiilor de glicozilare non-enzimatice pe care le catalizează (Somoza et al. 2005. *Molecular nutrition & food research*, 49, 663-672). În cazul melanoidinelor

din vinasă a fost dovedită inclusiv clastogenitatea / mutagenitatea acestora pentru plantele de cultură (da Silva et al. 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 procedeuului 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, et al. 2016, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178, 210-222). Acizi humici sunt biostimulanți pentru plante, cu următoarele efecte benefice dovedite: ameliorarea absorbției nutrienților, activarea mecanismele de rezistență a plantelor la stresuri biotice și abiotice și favorizarea acumulării compușilor bioactivi în plante (Canellas et al. 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.

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

Este un alt scop al acestei invenții 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.

Procedeul 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 germenii de oxid de magneziu stabilizați prin hidratare, prin răcire la 20°C și agitare lentă la 20-25 rpm timp de 40 min;
- Separarea prin centrifugare, la min. 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.

Aspectele preferate ale procedurii descris mai sus sunt:

- Digestatul lichid utilizat are un conținut: de azot amoniacal cuprins în 3800 și 12900 mg/kg; de fosfor cuprins între 230 și 480 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 3300 și 27200 mgO₂/l;
- Oxidarea melanoidinelor la acizi humici se face prin agitare la 50 – 60 rpm și aerare cu 1 volum aer per volum de digestat lichid, timp de 15 - 25 min, la o temperatură de 30-35°C, prin adăugarea treptată a acidului fosforic 85%, în raport de 30-32 ml per litru de digestat, până la atingerea valorii de pH 2;
- Suspendarea și 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

- Inițierea precipitării struvitului cu acizi humici se face prin adăugarea treptată, timp de 1 oră, a 125-130 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat, la 1 litru de digestat lichid acidifiat și oxidat.

Oxidul de magneziu caustic utilizat este obținut prin calcinarea carbonatului de magneziu la $700 \pm 100^{\circ}\text{C}$, are 35% particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET este de min. $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

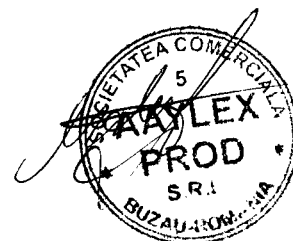
Prin aplicarea procedurii descrise se obțin ape tratate care au un conținut: de azot amoniacal cuprins în 120 și 160 mg/kg; de fosfor cuprins între 6 și 15 mg/kg și de materii organice dizolvate și în suspensie, exprimate prin consum chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu, CCO-Cr, cuprins între 2200 și 9500 mgO_2/l .

Fertilizantul organo-mineral obținut prin aplicarea procedurii descrise mai sus are un conținut de azot amoniacal, $\text{NH}_4\text{-N}$, de 1,41-2,1%, de fosfor, exprimat ca P_2O_5 , 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 melanoidinelor, 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 acidifiat, 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 supernatantului, 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.

In continuare se prezintă exemple de realizare a invenției, care o ilustrează fără a o limita.

Exemplu 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 maxim de 1500 litri pe oră, presiune de 0,05 bari, care se conectează cu furtun de cauciuc silicon la un barbotor de sticlă sinterizată; balanță analitică Kern PCB.

In 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 magnetica. Se alimentează biureta cu acid fosforic tehnic. Se introduc in 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 mgO₂/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 litri 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 $700 \pm 100^\circ\text{C}$, are 35% particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET este de min. $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se inițiază precipitarea unui produs, struvit cu acizi humici prin adăugarea treptată, timp de 1 oră, 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 $8500 \times g$ 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, $\text{NH}_4\text{-N}$. de 2,1%, de fosfor, exprimat ca P_2O_5 , 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 $2200 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

Exemplu 2. Se procedează ca în exemplu 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 $27200 \text{ mgO}_2/\text{l}$; 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 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 adăugarea treptată, timp de 1 oră, a 65 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat.



Prin aplicarea procedurii descris se obține un supernatant care are un conținut: de azot 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, de 9500 mgO₂/l.

Fertilizantul organo-mineral obținut prin aplicarea procedurii descris mai sus are un 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%.

Exemplu 3. A fost testată eficacitatea fertilizantului organo-mineral pentru nutriția plantelor de tomate și protecția acestora față de stresul hidric. Plantele de tomate (*Lycopersicum esculentum* cv. Menhir F1), răsaduri de 60 zile, au fost transplantate în vase de vegetație de 25 cm și 50 cm înălțime. La răsadurile utilizare 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 litri de substrat de creștere, constituit din pământ (prelevat dintr-un preluvosol roșcat), 2 părți, și nisip (Făget, Begaminerale, SiO₂ min. 96%, Fe₂O₃ max. 0,4%) 1 parte. Inițial substratul de creștere a fost umectat 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 ore, 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. În Experimentul a durat 60 zile.

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

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

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

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

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

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

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

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

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.

Tab. 1. Influența tratamentelor cu fertilizant organo-mineral conform invenției asupra plantelor de tomate, stresate și nestresate hidric*.

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

REVEDICĂRI.

1. Procedeul conform invenției **caracterizat prin aceea că** 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 germenii de oxid de magneziu stabilizați prin hidratare, prin răcire la 20°C și agitare lentă la 20-25 rpm timp de 40 min; separarea prin centrifugare, la min. 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.

2. Procedeul conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** digestatul lichid utilizat are un conținut: de azot amoniacal cuprins în 3800 și 12900 mg/kg; de fosfor cuprins între 230 și 480 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 3300 și 27200 mgO₂/l.

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

4. Procedeul conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** suspendarea și 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. Procedeul conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** inițierea precipitării struvitului cu acizi humici se face prin adăugarea treptată, timp de 1 oră,

a 125-130 ml de suspensie 20% oxid de magneziu hidratat, la 1 litru 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 $700 \pm 100^{\circ}\text{C}$, are 35% particule ca reziduu maximum pe sita de 200 mesh, iar suprafața BET este de min. $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

7. Procedeu conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** la 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 mgO_2/l .

8. Fertilizantul organo-mineral conform invenției, **caracterizat prin aceea că** are un conținut de azot amoniacal, $\text{NH}_4\text{-N}$, de 1,41-2,1%, de fosfor, exprimat ca P_2O_5 , 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.

