



MD 3402 G2 2007.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 3402 (13) G2

(51) Int. Cl.: C05F 3/00 (2006.01)

C05F 5/00 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

B03D 1/02 (2006.01)

C01B 3/12 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

<p>(21) Nr. depozit: a 2007 0008 (22) Data depozit: 2007.01.17</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.09.30, BOPI nr. 9/2007</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DUCA Gheorghe, MD; COVALIOV Victor, MD; GĂINA Boris, MD; SENICOVSCAIA Irina, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) Procedeu de obținere a unui îngrășământ organo-mineral combinat

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la agricultură, și anume la un procedeu de obținere a unui îngrășământ organo-mineral combinat și poate fi utilizată pentru sporirea fertilității solurilor și regenerarea celor degradate, sporirea recoltei de culturi agricole și protecția mediului ambiant împotriva poluărilor prin utilizarea deșeurilor.

Procedeu include amestecarea concentratului flotant de drojdii și bentonită, uscat în prealabil, obținut la separarea prin flotare a albastrului de Berlin din precipitatele vinicole de cleire, cu defecat

2
5 de la fabricarea zahărului și gunoi de grajd de la vitele cornute mari în următorul raport al componentelor, în % masă uscată:
defecat de la fabricarea zahărului 10,0...30,0
10 concentrat flotant de drojdii și bentonită 2,5...10,0
gunoi de grajd restul.

Totodată se utilizează concentrat flotant, obținut prin flotare cu bule mici la presiune sau electroflotare.

Revendicări: 2

15

MD 3402 G2 2007.09.30

Descriere:

Invenția se referă la agricultură, și anume la un procedeu de obținere a unui îngrășământ organo-mineral combinat și poate fi utilizată pentru sporirea fertilității solurilor și regenerarea celor degradate, sporirea recoltei de culturi agricole și protecția mediului ambient împotriva poluărilor prin utilizarea deșeurilor.

5 Este cunoscut procedeu de obținere a îngrășămintelor combinate pentru sol cu folosirea cianamidului de calciu [1]. În sol cianamidul de calciu se supune hidrolizei sub influența catalitică a substanțelor minerale din sol și se transformă în uree. Transformarea ulterioară a ureei în săruri amonice și nitrați este legată de procesele microbiologice din sol sub influența enzimei ureaza cu formarea compușilor azotici ușor asimilabili de plante și eliminarea acidului carbonic. Înșă utilizarea cianamidului de calciu este legată de toxicitatea produsului inițial, dar nu include ansamblul de caracteristici pentru îngrășămintele combinate, ceea ce limitează utilizarea lui în calitate de îngrășământ.

10 Este cunoscut, de asemenea, procedeu de obținere a îngrășămintelor organo-minerale combinate care include agitatea deșeurilor de defecație – deșeurile de la producerea zahărului și gunoii de grajd de la vitele cornute mari cu introducerea ulterioară a acestora în sol [2]. Înșă acest procedeu nu asigură conținutul compușilor de azot în componența fracțiilor organice ale amestecului de îngrășămintele care este necesar pentru activitatea vitală a microorganismelor solului, formarea humusului și majorarea fertilității solului pentru accelerarea creșterii plantelor. Componența minerală a acestui amestec de îngrășămintele posedă capacitatea de reglare a echilibrului acido-bazic al solului, dar nu contribuie la ameliorarea structurării și fertilității solului.

15 Cea mai apropiată soluție este procedeu de obținere a îngrășămintelor organo-minerale combinate care include amestecarea deșeurilor vinicole ce conțin cianuri, obținute în procesul de cleire cu hexacianoferrat (II) de potasiu a vinurilor și vinurilor brute, cu defecat de la producerea zahărului, totodată suplimentar se adaugă gunoi de grajd de la vitele cornute mari în raportul de masă al componentelor respectiv de (0,5...1,0): (2...4): (6...10) [3].

20 Neajunsul procedurii constă în conținutul mic de azot în componența fracției organice a amestecului de îngrășămintele.

25 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în utilizarea mai completă a deșeurilor de producție, asigurarea posibilității de introducere în sol a acestora în doze majorate în componența amestecurilor de îngrășămintele, care conțin componente organice și minerale, necesare pentru dezvoltarea plantelor și majorarea rodniciei la diverse culturi agricole cu excluderea concomitentă a riscului de poluare a mediului.

30 Esența invenției constă în aceea că procedeu de obținere a îngrășămintelor organo-minerale combinate include amestecarea concentratului flotant de drojdii și bentonită, uscat în prealabil, obținut la separarea prin flotare a albastrului de Berlin din precipitatele vinicole de cleire, cu defecat de la fabricarea zahărului și gunoi de grajd de la vitele cornute mari în următorul raport al componentelor, în % masă uscată:

defecat de la fabricarea zahărului	10,0...30,0
concentrat flotant de drojdii și bentonită	2,5...10,0
gunoi de grajd	restul.

Totodată se utilizează concentrat flotant, obținut prin flotare cu bule mici la presiune sau electroflotare.

35 Rezultatul obținut constă în majorarea conținutului de azot în componența fracției organice a amestecului de îngrășămintele, necesar pentru dezvoltarea plantelor și a microorganismelor din sol, care produc fermenteii pentru transformarea diferitelor substanțe la formarea humusului în sol, iar fracția minerală a acestor îngrășămintele posedă proprietăți de sorbție și formare a structurii, concomitent reglând echilibrul acid-bază al solului, ceea ce în totalitate conduce la creșterea mai rapidă a plantelor.

40 Cantitățile neînsemnate de complecși fero-ferocianici ai complexului în flotoconcentratul de sedimente cleioase de la vinificație din componența îngrășămintelor organo-minerale propuse la introducerea în sol sunt supuse rapid hidrolizei și transformării lor la acțiunea fermentului ureazei, care se conține în sol, cu formarea compușilor de amoniu, care sunt ușor asimilați de plante. În același mod fierul în complexul ferocianic are rolul unui microelement în sol, care este necesar pentru dezvoltarea plantelor. Acest fapt exclude riscul poluării mediului și permite lărgirea arealului de utilizare a astfel de îngrășămintele organo-minerale pentru un șir de culturi agricole și majorarea productivității lor.

45 Sedimentele cleioase în formă de suspensie se formează în procesul de demetalizare a vinurilor și a materiei prime vinicole, în special de compușii de Fe(III), care se conțin în ele, precum și de Cu prin prelucrarea acestora cu ferocianură de potasiu cu formarea albastrului de Berlin $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, aruncarea necontrolată a acestora în atmosferă fiind imposibilă, iar stocarea la întreprinderile vinicole fiind riscantă din punct de vedere ecologic. În Republica Moldova, precum și în alte țări, aceste stocuri sunt de câteva zeci de mii de tone. În afară de fero-ferocianide aceste deșeuri conțin și bentonită, introdusă pentru

50 urgentarea procesului de limpezire a vinurilor și fracția ce conține drojdie în calitate de produs al fermentării în următorul raport al componentelor, în % masă:

MD 3402 G2 2007.09.30

4

drojdii	7,5...13,8
bentonită	2,0...5,0
albastru de Berlin ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)	0,5...1,2
apă	restul.

5 Particulele de albastru de Berlin și fracțiile de drojdie și bentonită din componența suspensiei cleioase au densitate, mărime și hidroscopticitate diferită, ceea ce asigură posibilitatea separării precipitatului prin metoda flotării. Pentru îmbunătățirea separării prin flotare a fracțiilor poate fi introdus suplimentar un agent de flotare cu proprietăți superficial-active. Particulele de bentonită și drojdii adsorb substanțele superficial-active, formând un strat sorbțional subțire, datorită căruia se micșorează hidroscopticitatea suprafeței acestora datorită peliculei hidrofobe subțiri, și se îmbunătățește adeziunea bulelor de gaz. Drept urmare, bulele de gaz care se ridică la suprafață antrenează aceste particule, ridicându-le în sus, formând la suprafața suspensiei o spumă, care ulterior se îndepărtează ușor. Aceasta asigură o separare eficientă a fracțiilor de drojdie și bentonită din suspensie și scoaterea lor în formă concentrată pentru îndesirea, 10 filtrarea gravitațională și uscarea ulterioară.

15 În aceste condiții particulele de albastru de Berlin posedă hidrofobie superficială înaltă, drept urmare adsorb insuficient substanțele superficial-active, de aceea hidroscopticitatea rămâne a fi destul de mare. Totodată ele au o densitate mai mare, astfel în același timp are loc agregarea (mărirea) particulelor, de aceea ele se scufundă în lichid și în procesul flotării se lasă la fundul capacității pentru flotare și sunt ușor îndepărtate. Astfel este realizată o separare eficientă a fracției de drojdie și bentonită de particulele de albastru de Berlin din suspensia de deșeuri cleioase, care pot fi utilizate ulterior, de exemplu pentru pregătirea pigmentului conform unei tehnologii speciale.

20 Umiditatea suspensiei de deșeuri cleioase, supuse flotării sau electroflotării, cu concentrația inițială de 10...20% recalculată în raport cu masa uscată, este optimală pentru efectuarea separării prin flotare a fracției de drojdie și bentonită de particulele de albastru de Berlin.

25 Procesul de flotare a spumei poate fi realizat în mașini standard sau speciale cu mecanism de agitare mecanică sau pneumatică a suspensiei sau în electroflotatoare. În cazul utilizării electroflotatoarelor cu spațiul anodic și catodic separat cu ajutorul diafragmei cu utilizarea catozilor din fire, se reduce mărirea bulelor de hidrogen degajat, ceea ce facilitează selectivitatea procesului de flotare. În aceste condiții în spațiul catodic concomitent cu degajarea gazului are loc deplasarea pH-ului în partea alcalină și astfel are loc neutralizarea sedimentelor cleioase prelucrate, care inițial aveau un mediu slab acid.

30 Cantitatea remanentă de particule de albastru de Berlin în componența fotoconcentratului de drojdie și bentonită nu depășește 1...3% de la cantitatea inițială. Aceasta face posibilă majorarea conținutului lui în îngrășămintele organo-minerale, deoarece nu suprimă activitatea microbiologică a solului și sub acțiunea unui șir de procese hidrolitice și de fermentare în sol acesta este supus descompunerii cu formarea ureei ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Apoi, sub acțiunea fermentului ureazei, a bacteriilor ureice, ureea se amonifică și trece în amoniu carbonic ($\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, apoi hidrolizează, formându-se bicarbonat de amoniu (NH_4HCO_3) și amoniac gazos cu nitrificarea ulterioară a acestuia, care în final este treptat asimilat de plante, asigurând majorarea productivității lor.

35 Datorită microflorei active în gunoiul de grajd și în defecat cantitățile remanente de complecși cianici se descompun mai repede, fără să influențeze negativ asupra plantelor, stimulând creșterea lor. Acest fapt exclude posibilitatea accesului cianidelor în plante, favorizând majorarea productivității culturilor agricole și îmbunătățirea calității producției.

40 Bentonita ce se conține în floctoconcentrat este un mineral natural și favorizează ameliorarea structurii solului. Masa organică de drojdii din el, care reprezintă celule de drojdii, diverse substanțe de cleire și componente ale vinului conține 10...12 kg de azot la o tonă de masă uscată de deșeu. Posibilitatea oferită de majorare a concentratului de drojdie și bentonită în compoziția îngrășămintelor propuse permite majorarea cantității totale de azot introdus, ceea ce facilitează creșterea plantelor.

45 Defecatul – deșeu de la producerea zahărului din sfeclă, se formează în urma limpezirii sucului de sfeclă cu var nestins, sedimentându-se substanțele nezaharoase (proteinele, acizii organici etc.), de aceea el include în special CaCO_3 cu adaosuri de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, precum și cantități neînsemnate de N, P_2O_5 , K_2O și substanțe organice cca 3,8...4,2% și se stochează în formă de hidromasă cu 40...50% apă. După uscarea la aer umiditatea se micșorează până la 25...30% și el devine fărâmișos. În condițiile Moldovei, precum și ale altor țări cu industria dezvoltată, volumul anual de defecat format constituie sute de mii de tone, iar stocurile – de milioane de tone. Datorită prezenței compușilor de fosfor și kalium, el posedă proprietăți de îngrășămintă pentru plante. Mai mult, defecatul conține un complex microbiologic activ și are activitate biochimică înaltă.

55 Gunoiul de grajd de la vitele cornute mari conține în medie 53% apă, 0,56% azot, 0,33% fosfor, 0,65% kalium. Substanța organică din ea constituie în medie 17,3%. Respectiv, 1 t de astfel de gunoi de grajd recalculată la masa uscată conține 5,6 kg azot, 3,3 kg fosfor, 6,5 kg kalium. În afară de aceasta, mai conține

MD 3402 G2 2007.09.30

5

microorganismele cu potențial biochimic înalt, biomasa și activitatea cărora este cu 1...2 ordine mai mare decât în sol.

5 Cantitatea deșeurilor cleioase introduse în sol în componența îngrășămintelor este cu 1...2 ordine mai mică decât dozele, determinate în Anexa 5 la Normativele Igienice 2.1.7.12-1-2004 „Lista concentrațiilor limită admisibile și a concentrațiilor orientativ-admisibile ale substanțelor chimice în sol”, p. 25-26, valorile cărora pentru cianide libere sunt de 1,0 μg/kg de sol, iar în componența complexelor cianici – 5,9 μg/kg de sol. Substanțele organice și minerale care se conțin în concentratul flotant de drojdie și bentonită din deșeurile cleioase de la vinificație, defecat și gunoi de grajd, conform invenției, au o acțiune multilaterală asupra proprietăților agrochimice și microbiologice ale solului, fiind o sursă de substanțe nutritive pentru plante și pentru microorganismele. Fierul din sol este considerat drept microîngrășământ.

10 Deșeurile de la complexe animale și defecatul sunt surse de emisii în atmosferă a bioxidului de carbon. Metoda de utilizare propusă face posibilă reducerea formării și degajării acestui gaz în atmosferă, stimulează activitatea fotosintetică a plantelor și alimentarea acestora cu carbon. Utilizarea în componența îngrășământului propus a concentratului flotant de drojdie și bentonită din deșeurile cleioase de la vinificație asigură folosirea lor rațională. Iar albastrul de Berlin extras în formă concentrată poate fi ușor recristalizat prin prelucrarea acidobazică cu posibilitatea obținerii pigmentilor.

15 În condiții de producție pregătirea și amestecarea minuțioasă a îngrășământului propus se poate efectua cu ajutorul încărcătorului-agitatorului cu mai multe căușe D-565. Masa obținută poate fi introdusă în formă de strat omogen înainte de arătura de toamnă cu ajutorul distribuitorului de deșuri de la complexe animale PIIH-10.

20 Exemplu de realizare a invenției

A fost efectuată experimentarea procedurii pe o suprafață parcelată de 2000 m² cernoziom tipic, împărțită în parcele cu mărimea de 10 x 10 m, repetând experimentul de 4 ori. Conținutul inițial al humusului în sol era de 4,05%, pH=7,0.

25 Pentru obținerea îngrășămintelor organo-minerale mai întâi din suspensie de deșuri cleioase de la vinificație cu conținut de 7...10% masă uscată a fost obținut concentratul flotant de drojdie și bentonită prin separarea de el a complexului fero-fericianic (albastru de Berlin) prin metoda flotării microbulilor la presiune sau electroflotare cu deshidratarea gravitațională și uscarea ulterioară. Analiza concentratului flotant de drojdie și bentonită (CFDB) a atestat cantități remanente neînsemnate de albastru de Berlin – până la 0,05...0,1 g/kg masă uscată. Apoi concentratul flotant de drojdie și bentonită a fost amestecat cu defecat și cu gunoi de grajd de la vitele cornute mari în următorul raport al ingredientelor, în % masă uscată:

defecat de la fabricarea zahărului	10,0...30,0
concentrat flotant de drojdie și bentonită	2,5...10,0
gunoi de grajd	restul,

30 cu mărunțirea ulterioară și introducerea în sol înainte de arătura de toamnă în formă de strat uniform la suprafața solului prin aruncarea mecanică în cantitate de 37,5...60 t/ha sub semănăturile de măzăriche-ovăz. O trăsătură caracteristică a acestor culturi la semănarea concomitentă a lor este aceea că sistemul radicular al măzăricii este alungit în adâncimea solului, iar cel al ovăzului este ramificat în stratul superficial al solului, ceea ce favorizează utilizarea completă a componentelor și folosirea tuturor proprietăților îngrășămintelor introduse.

35 A fost apreciat conținutul de azot în îngrășămintele, acumularea humusului în sol în funcție de doza de îngrășămintele și de creșterea productivității conform metodelor existente, efectuându-se concomitent și determinări de control ale albastrului de Berlin în sol în perioada de primăvară și în perioada de vară în timpul cositului masei verzi.

40 Pentru comparație, pe un sector separat s-a efectuat prelucrarea similară a solului conform condițiilor celei mai apropiate soluții (a se vedea în tabel).

45

MD 3402 G2 2007.09.30

6

Nr. d/o	Cantitatea deșeurilor în compoziția îngrășămintelor, în % masă			Conținutul de azot în îngrășămintele, %	Doza introdusă, t/ha	Rezultatele experimentelor			Cantitatea remanentă de albastru de Berlin			
	Defecat	Concentrat flotant de drojdie și bentonită	Gunoi de grajd			Humus, %	Biomasa de microorganisme peste 120 zile, ?g C/kg sol	Productivitatea conform masei, t/ha	In sol		In masa roadei	
									In perioada de primăvară	In perioada de vară		
Conform invenției												
1	10	5	85	0,65	37,5	4,20	375	196	lipsește	lipsește	lipsește	
2	20	2,5	77,5	0,62	45	4,32	410	210	lipsește	lipsește	lipsește	
3	30	10	60	0,70	60	4,41	480	216	lipsește	lipsește	lipsește	
Conform celei mai apropiate soluții												
4	-	20	75	0,56	40	4,15	320	180	-	-	-	

- 5 Analiza îngrășămintelor organo-minerale combinate propuse a arătat prezența în ele a azotului în limitele 0,62...0,70%, ceea ce reprezintă 6...7 kg la tonă, ceea ce asigură majorarea cantității lui cu 11,0...12,5% în comparație cu cea mai apropiată soluție. Cantitatea de fier ca microelement în componența îngrășămintelor era de 0,08 g/kg, iar conform celei mai apropiate soluții – de 0,02 g/kg.
- 10 După cum se observă din datele obținute, utilizarea îngrășămintelor organo-minerale combinate conform invenției asigură o acumulare mai mare a humusului în sol cu 0,05...0,26% și, respectiv, majorarea productivității culturilor cu 5...10% în comparație cu cea mai apropiată soluție.
- 15 Mai mult, o cantitate remanentă de cianide libere și complecși cianici nu a fost depistată, ceea ce este rezultatul proceselor biochimice, de hidroliză și de fermentare în sol cu nitrificarea ulterioară, precum și a cantităților inițiale mici, care sunt ecologic inofensive.
- Astfel, utilizarea îngrășămintelor propuse în invenție asigură posibilitatea introducerii în sol a unor doze mai mari de îngrășămintele cu un conținut mai mare al deșeurilor, lărgind astfel baza de materie primă pentru obținerea lor, asigură majorarea eficacității și a productivității culturilor agricole.

MD 3402 G2 2007.09.30

7

(57) Revendicări:

5 1. Procedeu de obținere a unui îngrășământ organo-mineral combinat care include amestecarea concentratului flotant de drojdii și bentonită, uscat în prealabil, obținut la separarea prin flotare a albastrului de Berlin din precipitatele vinicole de cleire, cu defecat de la fabricarea zahărului și gunoi de grajd de la vitele cornute mari în următorul raport al componentelor, în % masă uscată:

10 defecat de la fabricarea zahărului 10,0...30,0
concentrat flotant de drojdii și bentonită 2,5...10,0
gunoi de grajd restul.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se utilizează concentrat flotant, obținut prin flotare cu bule mici la presiune sau electroflotare.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Агрохимия. Изд. 3, под ред. Смирнова П.М. и Петербургского А.В. Москва, Колос, 1975, с. 188
2. Sencovski I. Aspectele microbiologice ale utilizării deșeurilor de la fabricile de prelucrare a sfecei de zahăr (nămolurile de defecație) pentru ameliorarea și sporirea fertilității solurilor Moldovei. Autoreferatul tezei de dr. în șt. biologice. Chișinău, 2002, p. 15-16
3. MD 3294 G1 2007.03.31

Șef Secție:

GROȘU Petru

Examinator:

EGOROVA Tamara

Redactor:

CANȚER Svetlana