

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 249851 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **449821**

(22) Data zgłoszenia: **2024.09.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2026.03.16 BUP 11/2026**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.07.06 WUP 27/2026**

(51) MKP:

C05G 1/00 (2006.01)

C05F 11/00 (2006.01)

C05F 11/08 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KATARZYNA CHOJNACKA, Gajków, PL

DAWID SKRZYPCZAK, Wrocław, PL

FILIP GIL, Wrocław, PL

RAFAŁ TAF, Wrocław, PL

ALICJA WIJATKOWSKA, Nowa Sól, PL

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Józefa Halina Winohradnik,
Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób wytwarzania nawozu organiczno-mineralnego z aminokwasami oraz nawóz
wytworzony tym sposobem**

PL 249851 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nawozu organiczno- mineralnego z aminokwasami oraz wieloskładnikowy nawóz organiczno-mineralny z aminokwasami, otrzymany tym sposobem z odpadów pochodzących z przerobu mleka na produkty mleczarskie.

W literaturze przedmiotu opisano wiele sposobów przetwarzania odpadów mleczarskich, ale stosunkowo nieliczne metody dotyczą zastosowania odpadów z mleczami w rolnictwie. Zagospodarowanie odpadów z zakładów przetwórstwa mleka, stanowi poważny problem dla przemysłu mleczarskiego, serwatka, traktowana jako odpad z przemysłu serowarskiego, jest zazwyczaj odrzucana. W Polsce najczęściej odpady z mleczarni po neutralizacji, odprowadzane są do ścieków.

Maślanka i serwatka mogą służyć jako pożywka do hodowli bakterii *Sporosarcina pasteurii*, wykorzystywanej w biotechnologii i rekultywacji gruntów, dzięki ich zdolności do efektywnej hydrolizy mocznika [O. A. Cuzman, K. Richter, L. Wittig, i P. Tiano, „Alternative nutrient sources for biotechnological use of *Sporosarcina pasteurii*”, *World J Microbiol Biotechnol*, t. 31, nr 6, s. 897–906, kwi. 2015, doi: 10.1007/s11274-015-1844-z]. Z francuskiego zgłoszenia patentowego FR2579589A1, znany jest produkt do regulacji wzrostu i rozwoju roślin, w postaci zawiesiny, zawierający makro- i mikroelementy odżywcze; jego fazę ciekłą stanowi maślanka lub serwatka zagęszczona 2–4-krotnie, zastosowana w ilości od 20 do 30%, o zawartości kwasu mlekowego od 8 do 12%. Produkt ten znajduje zastosowanie w rolnictwie do nawożenia roślin w celu zwiększenia masy i rozwoju upraw. W publikacji Y. N. Terentyev i in., „Technology for conversion of whey into organic- mineral fertilizers with amino acids”, *Theoretical and Applied Ecology*, nr 2, s. 87–93, sty. 2018, doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-087-093 opisano doświadczenia, w których odpady mleczarskie poddawano kriogenicznemu zagęszczaniu i hydrolizie enzymatycznej z dodatkiem soli mineralnych, aby uzyskać płynny nawóz organiczno-mineralny z aminokwasami. Badania, w których serwatkę serową poddano fermentacji beztlenowej z odpadami roślinnymi i zwierzęcymi, a uzyskany biogaz oraz poferment zalecono do poprawy właściwości chemicznych i biochemicznych gleby, opisano w publikacji A. Muscolo i in., „Anaerobic co-digestion of recalcitrant agricultural wastes: Characterizing of biochemical parameters of digestate and its impacts on soil ecosystem”, *Science of the Total Environment*, t. 586, s. 746–752, maj 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.051]. W publikacji T. Sar i in., „Potential utilization of dairy industries by-products and wastes through microbial processes: A critical review”, *Science of The Total Environment*, t. 810, s. 152253, mar. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV. 2021.152253] potwierdzono, że dodatek odpadów mleczarskich zwiększa efektywność fermentacji beztlenowej. Potencjał nawozowy pofermentów opisany został wyczerpująco w publikacji [M Samoraj i in., „The challenges and perspectives for anaerobic digestion of animal waste and fertilizer application of the digestate”, *Chemosphere*, t. 295, s. 133799, maj 2022, doi: 10.1016/J. CHEMOSPHERE. 2022.133 799].

W brytyjskim zgłoszeniu patentowym nr GB1500326A ujawniono kompozycję odżywczą dla roślin i zwierząt, ze sfermentowanej serwatki. Sposób jej wytwarzania obejmuje hodowlę *Lactobacillus acidophilus*, w obecności ekstraktu z glonów, ewentualnie z udziałem jonów kobaltu, z których przygotowuje się kulturę bazową, składającą się z serwatki z mleka naturalnego lub mleka sojowego zaszczipionej organizmami *Lactobacillus acidophilus*. Kulturę bazową poddaje się fermentacji do uzyskania gęstości organizmów wynoszącej tysiąc milionów na milimetr. Sposób obejmuje ponadto dodawanie ekstraktu z wodorostów kelpu o stężeniu od 25% do 35% substancji stałych do kultury bazowej, przy pH 4,3. Płynną kompozycję odżywczą uzyskuje się przez dodanie do finalnej kultury węglanu kobaltu, mleczanu żelazawego i kwasu mlekowego o czystości 88%.

Proces hydrotermalnej karbonizacji osadów mleczarskich pozwala na uzyskanie hydrowęgla (hydrochar), który spełnia europejskie wymagania dla nawozów organiczno-mineralnych [M. Kwapińska, I. Pisano, i J. J. Leahy, „Hydro-thermal carbonization of milk/dairy processing sludge: Fate of plant nutrients”, *J Environ Manage*, t. 345, s. 118931, lis. 2023, doi: 10.1016/J.JENVMAN.2023.118931]. Z kolei białka serwatkowe mogą być użyte do produkcji hydrożeli, które mają zastosowanie w rolnictwie, suplementach diety i farmacji [V. Popescu, A. Molea, M. Moldovan, P. M. Lopes, A. Mazilu Moldovan, i G. L. Popescu, „The influence of enzymatic hydrolysis of whey proteins on the properties of gelatin-whey composite hydrogels”, *Materials*, t. 14, nr 13, s. 3507, lip. 2021, doi: 10.3390/ma14133507].

Przedmiotem chińskiego patentu CN109400226 jest sposób wytwarzania biologicznych nawozów organicznych z mleka odpadowego z zakładów mleczarskich. Metoda obejmuje przygotowanie mieszanek składających się (wagowo) z 35% odwodnionego mleka odpadowego, 25% obornika krowiego, 20% obornika kurzego, 10% resztek grzybów jadalnych i 10% torfu. Mieszaninę poddaje się

fermentacji przez 30-35 dni z udziałem enzymów z *Bacillus subtilis* oraz bakterii *Saccharomycetes* i promieniowców. Z rosyjskiego patentu RU2674618 znany jest sposób wytwarzania kompleksowych nawozów organicznych z aminokwasami na bazie serwatki. Podstawą jest koncentrat serwatkowy, zawierający 18–30% suchej masy, obejmującej białka, laktozę, witaminy i kwasy organiczne, wzbogacony m.in. w azotan amonu, mocznik, dihydrofosforan potasu, siarczan potasu, siarczan magnezu, siarczan miedzi i cynk. Koncentrat uzyskuje się przez liofilizację, ultrafiltrację lub zamrażanie. Następnie białka poddawane są hydrolizie enzymatycznej do wolnych aminokwasów i peptydów, a powstały roztwór po filtracji, nadaje się do dokarmiania korzeniowego i dolistnego roślin, a także do przedsiewnego zaprawiania nasion metodą oprysku.

W dokumencie WO2005/054155 ujawniono sposób wytwarzania nawozu biologicznego, w którym serwatkę po etapie fermentacji miesza się z materiałem nośnika, a otrzymany tym sposobem nawóz stosuje w dziedzinie rolnictwa biologicznego. Wynalazek dotyczy również kompozycji odżywczej dla zwierząt i roślin, składającej się z naturalnego materiału serwatkowego, fermentowanego w obecności jonów kobaltu w połączeniu z mieszanką minerałów, przy czym wielkość cząstek kompozycji wynosi mniej niż 44 mikrony. Kompozycja odżywcza dla zwierząt i roślin zawiera w swoim składzie serwatkowy substrat naturalny w ilości 3% do około 30% oraz mieszankę mineralną w ilości 1% do około 97% składu. Przy czym kompozycja zgodnie z wynalazkiem, zawiera hodowaną serwatkę, która została zaszczipiona organizmami *Lactobacillus* i sfermentowana w obecności jonów kobaltu. Źródłem jonów kobaltu w kompozycji jest węglan kobaltu lub siarczan kobaltu lub chlorek kobaltu. Mieszanka mineralna obejmuje od około 1% do 15% źródeł minerałów śladowych, wybranych z grupy obejmującej sole miedzi, cynku, magnezu, jodu, manganu, boru, sodu, kobaltu, glinu, żelaza, molibdenu i chromu, a pozostała część mieszanki mineralnej obejmuje glinki, środki dyspergujące, środki zwilżające i środki powierzchniowo czynne lub ich mieszaniny.

Znany jest ze zgłoszenia patentowego CN108752462 sposób otrzymywania hydrolizatu białka serwatkowego o jakości spożywczej. Proces obejmuje hydrolizę kwasem solnym, odkwaszanie przez odparowanie, odbarwianie węglem aktywnym, oczyszczanie żywicą anionowymienną i suszenie. Hydrolizat białka serwatkowego, jako wysokiej jakości surowiec aminokwasowy i oligopeptydowy, może być dostarczany do przemysłu spożywczego, przemysłu chemicznego, przemysłu fermentacyjnego oraz przemysłu paszowego. Sposób oczyszczania ścieków mleczarskich, efektywnie usuwający lipidy, na drodze hydrolizy kwasowej, opisany został w innym chińskim zgłoszeniu CN103508611. W rosyjskim opisie patentowym RU0002495003 opisano metodę produkcji środka spieniającego na bazie białka serwatkowego. Proces obejmuje fermentację serwatki z drożdżami *Candida utilis* w temperaturze 27°C przez 3 dni, a następnie hydrolizę alkaliczną w temperaturze 60°C przez 120 minut. Hydrolizat jest neutralizowany kwasem siarkowym, schładzany, a następnie stabilizowany 15% roztworem siarczanu żelaza(II) i rozcieńczany wodą.

Środek spieniający na bazie białka może być stosowany do wytwarzania porowatych wyrobów na bazie cementu.

Tradycyjne metody produkcji nawozów generują znaczne ilości odpadów i zanieczyszczeń, negatywnie wpływając na środowisko. Ponadto, wiele nawozów charakteryzuje się niską stabilnością, co utrudnia ich transport, przechowywanie oraz aplikację. Stosowane nieliczne technologie przetwarzania odpadów mleczarskich, nawet jeśli obejmują hydrolizę, to ograniczają się do jednego jej rodzaju, co skutkuje niepełnym wykorzystaniem zawartych w utylizowanych odpadach składników odżywczych oraz obniżeniem wydajności i jakości produktu końcowego.

Celem niniejszego wynalazku jest wykorzystanie odpadów mleczarskich, takich jak serwatka, permeat serwatki oraz odpady białkowe, będących bogatym źródłem materii organicznej, w tym aminokwasów takich jak lizyna, metionina, treonina i tryptofan, jako surowca do wytwarzania produktów poprawiających plonowanie roślin i kondycję gleby.

Istotę wynalazku stanowi bezodpadowy sposób wytwarzania nawozu organiczno-mineralnego w formie stałej lub płynnej na bazie odpadów z przetwórstwa mleka, takich jak serwatka i inne odpady mleczarskie, oparty na sekwencyjnej hydrolizie kwasowej, zasadowej i enzymatycznej, w temperaturach od 20°C do 120°C.

Sposób wytwarzania nawozu polega na hydrolizie chemicznej i/lub enzymatycznej serwatki i/lub odpadów mleczarskich, korzystnie zmieszanych w proporcji od 1:1 do 1:10. Przy czym w pierwszym wariantcie utylizowane substraty poddaje się hydrolizie kwasowej, z wykorzystaniem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 30% m/m do 96% m/m lub mieszaniny kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 30% m/m do 96% m/m i kwasu ortofosforowego o stężeniu od 30% do 85%, w proporcjach od 1:1

do 4:1, z użyciem stosunku reagentów biologicznych do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1. Opcjonalnie, w drugiej odmianie wynalazku utylizowane substraty poddaje się hydrolizie zasadowej z użyciem roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu od 10% m/m do 70% m/m, w stosunku materiału do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1. W trzecim wariantcie utylizowane substraty poddaje się hydrolizie enzymatycznej z wykorzystaniem paszowych enzymów proteolitycznych o aktywności od 50 000 U do 1 000 000 U, w temperaturze od 21°C do 45°C, w pH od 4 do 10, przez okres od 30 minut do 24 godzin, ze stosunkiem enzymu do materiału biologicznego od 0,1:100 do 10:100. Korzystnie reakcję zatrzymuje się poprzez schłodzenie mieszaniny, korzystnie do 10°C i odwirowanie enzymów przy 6000 RPM, korzystnie przez 15 minut. W ostatnim wariantcie utylizowane substraty poddaje się kolejno chemicznej hydrolizie kwasowej lub zasadowej i hydrolizie enzymatycznej, przy stosunku hydrolizatu enzymatycznego do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1. Proces hydrolizy chemicznej realizuje się w temperaturze od 20°C do 120°C przez okres od 30 minut do 24 godzin. Następnie hydrolizat doprowadza się do pH w zakresie od 2 do 6 z użyciem stałego wodorotlenku potasu, stężonego kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96%, stężonego kwasu ortofosforowego o stężeniu 85% lub przez zmieszanie hydrolizatu zasadowego z kwasowym. Każdy z hydrolizatów uzupełnia się mikroelementami, takimi jak Cu, Fe, Mn, Zn, pochodzącymi z soli siarczanowych w stężeniu od 0,01% do 1% każdy.

Opcjonalnie uzyskane hydrolizaty granuluje się przy użyciu dodatków takich jak torf, popiół ze spalania biomasy, leonardyt lub lignit, w proporcji od 1:1 do 4:1, co prowadzi do powstania nawozu w formie stałej, charakteryzującego się wysoką stabilnością, trwałością mechaniczną i łatwością aplikacji, a także długotrwałym działaniem w glebie.

Przedmiot wynalazku obejmuje również nawóz organiczno-mineralny z aminokwasami, na bazie odpadów mleczarskich, zawierający od 0,01% do 1% wagowych aminokwasów białkowych pozyskanych z serwatki i/lub odpadów mleczarskich, C w ilości od 12,4% do 29,3% wagowych, makroelementy w ilości: N od 4,1% do 6,4% wagowych, P₂O₅ od 0,9% do 3,1% wagowych, K₂O od 1,2% do 4,3% wagowych, CaO od 1,2% do 3,3% wagowych, MgO od 1,1% do 1,4% wagowych oraz SO₃ od 10,3% do 23,1% wagowych, a także mikroelementy wybrane z grupy obejmującej: Cu, Fe, Mn i Zn, każdy w stężeniu od 0,01% do 1% wagowego. Przy czym nawóz zawiera substancje pochodzące z przereagowanej sposobem według wynalazku serwatki i/lub odpadów mleczarskich w łącznej ilości od 49,5% do 91,6% wagowych, w tym od 5,4% do 8,3% wagowych składników mineralnych siarkowych, ewentualnie od 3,8% do 4,2% wagowych składników mineralnych fosforowych, od 3,5% do 19,3% wagowych składników potasowych, od 1,4% do 4,3% wagowych składników azotowych, lignosulfonianu od 1,1% do 2,2% wagowych cynku, ponadto sole miedzi, żelaza, manganu i cynku w łącznej ilości od 1,0% do 2,0% wagowych. W odmianie stałej nawóz organiczno-mineralny zawiera co najmniej jeden dodatek strukturotwórczy wybrany z grupy obejmującej torf, popiół ze spalania biomasy, leonardyt i lignit, w łącznej ilości od 21,1% do 26,4% wagowych.

Korzystnie nawóz w odmianie stałej ma postać granulatu otrzymanych z hydrolizatów, w których składniki odżywcze są równomiernie rozprowadzone w mieszaninie popiołu ze spalania biomasy, torfu, leonardyta oraz lignitu, w stosunkach od 1:1 do 4:1, w dokładnie kontrolowanych warunkach temperatury i wilgotności. Uzyskany nawóz zawiera szeroki zakres aminokwasów białkowych, które pełnią funkcję biostymulatorów, co znacząco poprawia wzrost roślin i zdrowie gleby. Ponadto nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. oraz zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* w ilości nie większej niż 1 000 w 1 g.

Sposób zagospodarowania serwatki i odpadów mleczarskich, według wynalazku, na drodze sekwencyjnie realizowanych procesów hydrolizy kwasowej, zasadowej i enzymatycznej, zapewnia efektywne wytwarzanie wieloskładnikowego nawozu organiczno-mineralnego, wzbogaconego aminokwasami. Aminokwasy białkowe, będące produktem hydrolizy serwatki i odpadów z przetwórstwa mleka, zawierają w swoim składzie alaninę, cysteinę, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalaninę, glicynę, histydynę, izoleucynę, lizynę, leucynę, metioninę, asparaginę, prolinę, glutaminę, argininę, serynę, treoninę, walinę, tryptofan oraz tyrozinę, których obecność gwarantuje optymalizację parametrów fizykochemicznych i biologicznych nawozów. Sposób zapewnia maksymalne wykorzystanie zawartych w odpadach substancji odżywczych do wytwarzania przyjaznego ekologicznie nawozu, wykazującego działanie biostymulujące wzrost roślin.

Sposób według wynalazku maksymalizując wykorzystanie składników odżywczych zawartych w odpadach mleczarskich i eliminując ich straty, redukuje znacznie odpady i zanieczyszczenia z przetworu mleka poprzez przetwarzanie odpadów mleczarskich w pełnowartościowy nawóz. Uzyskany nawóz w formie granulatu cechuje się wyjątkową stabilnością chemiczną i fizyczną, co nie tylko ułatwia

jego transport, przechowywanie oraz aplikację, ale także zapewnia długotrwałe działanie w glebie, co przekłada się na lepsze wyniki agronomiczne.

Rozwiązanie według wynalazku jest pozbawione niedogodności tradycyjnych nawozów, a ponadto zmniejsza negatywny wpływ zakładów mleczarskich na środowisko, redukując emisję szkodliwych substancji, takich jak węgiel organiczny, fosfor, potas i azot, do rzek i jezior. Dzięki zastosowaniu kombinacji różnych rodzajów hydrolizy, sposób według wynalazku zapewnia wyższą wydajność i lepszą jakość końcowego produktu w porównaniu do metod ograniczonych do jednej formy hydrolizy. Zastosowanie przedmiotowego sposobu w znaczący sposób zmniejsza ilość odpadów przemysłowych, które powinny być utylizowane, przyczyniając się do poprawy jakości wód powierzchniowych i gruntowych. Ponadto, przyniesie korzyści finansowe przetwórciom mleka poprzez eliminację kosztów utylizacji odpadów, tym bardziej, że produkcja nawozów może być nadzorowana przez istniejącą obsługę.

Wprowadzenie do obrotu przedmiotowego nawozu zapewni firmom dodatkowy zysk pomimo inwestycji w technologię, przy zrównoważonym zagospodarowaniu odpadów nie generującym odpadów pozostałości. Zastosowanie objętej wynalazkiem granulacji umożliwi produkcję nawozu w formie stałej, zwiększającej jego stabilność i ułatwiającej aplikację w rolnictwie.

Nawóz może być stosowany w uprawach rzepaku, kukurydzy, pszenicy oraz warzyw korzeniowych, a jego wpływ na poprawę struktury gleby, zwiększa zawartość materii organicznej oraz wpływa na wzrost roślin, co potwierdzono w badaniach terenowych, gdzie odnotowano wzrost plonów o 15–20% w porównaniu do tradycyjnych nawozów. Ważną zaletą wynalazku, jest to, że serwatka jest naturalnym surowcem, który poddany minimalnemu przerobowi, nadal nie zawiera środków konserwujących lub sztucznych dodatków, a zatem nawóz oparty na serwatce jako surowcu nie wprowadza do środowiska szkodliwych środków, w przeciwieństwie do nawozów mineralnych zsyntezowanych chemicznie. Pozwala to na stosowanie nawozu według wynalazku przez rolników prowadzących uprawy ekologiczne, którzy z zasady nie stosują żadnych produktów „nienaturalnych”, takich jak nawozy mineralne, herbicydy lub pestycydy.

PRZYKŁAD 1

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniami umieszcza się 45 kg serwatki, 45 kg odpadu z przetwórci mleka oraz 10 kg kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% (H_2SO_4). Hydrolizę prowadzi się przez godzinę w temp. 100°C, ciągle mieszając. Następnie do reaktora wprowadza się kolejno: 11,4 kg wodorotlenku potasu, 4,6 kg roztworu saletrzano-mocznikowego oraz 2,4 kg lignosulfonianu cynku. Do zneutralizowanego hydrolizatu dodaje się 0,6 kg siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 0,5 kg siarczanu żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 0,7 kg siarczanu manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,6 kg siarczanu cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Równolegle, w drugim reaktorze miesza się 32,7 kg zmielonego torfu oraz 10,6 kg zmielonego popiołu ze spalania biomasy. Mieszaninę z pierwszego reaktora granuluje się w granulatorze bębnowym, wykorzystując lepiszcze i suszy w temp. 40°C. Uzyskany nawóz ma następujący skład: N: 4,8%, C: 18,4%, P_2O_5 : 1,1%, K_2O : 4,1%, CaO: 3,1%, MgO: 1,3%, SO_3 : 20,2%, Cu: 1247 mg/kg, Fe: 996 mg/kg, Mn: 1749 mg/kg, Zn: 1537 mg/kg. Sumaryczna zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 658 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie wynosi: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* nie więcej niż 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce od 350 do 450 kg/ha, co w praktycznych badaniach polowych pozwoliło uzyskać wzrost plonów o 12–20% w porównaniu do standardowych nawozów stosowanych w tych uprawach.

PRZYKŁAD 2

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniami umieszcza się 45 kg serwatki, 45 kg odpadu mleczarskiego oraz 10 kg kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% (H_2SO_4). Hydrolizę prowadzi się przez godzinę w temp. 120°C, z ciągłym mieszaniem. Następnie do reaktora dodaje się kolejno: 11,4 kg wodorotlenku potasu, 4,6 kg roztworu saletrzano-mocznikowego oraz 2,4 kg lignosulfonianu cynku. Do zneutralizowanego hydrolizatu dodaje się 0,6 kg siarczanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,5 kg siarczanu żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 0,7 kg siarczanu manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,6 kg siarczanu cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Uzyskany nawóz ma następujący skład: N: 6,4%, C: 15,2%, P_2O_5 : 0,9%, K_2O : 3,7%, CaO: 2,7%, MgO: 1,1%, SO_3 : 23,1%, Cu: 1725 mg/kg, Fe: 1471 mg/kg, Mn: 1379 mg/kg, Zn: 1615 mg/kg. Sumaryczna

zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 693 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie wynosi: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae*: 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce 410 kg/h, uzyskano o 18% większy plon.

PRZYKŁAD 3

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniem umieszcza się 25 kg serwatki, 75 kg odpadu z przerobu mleka, 10 kg kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% H_2SO_4 , 7 kg kwasu ortofosforowego o stężeniu 85% oraz 13 kg wody. Hydrolizę prowadzi się przez godzinę w temp. 80°C, z ciągłym mieszaniem. Następnie do reaktora dodaje się kolejno: 6,5 kg wodorotlenku potasu, 2,7 kg stałego azotanu amonu oraz 2,2 kg lignosulfonianu cynku. Do zneutralizowanego hydrolizatu dodaje się 0,5 kg siarczuanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 0,4 kg siarczuanu żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 0,6 kg siarczuanu manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,5 kg siarczuanu cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Równocześnie, w drugim reaktorze miesza się 25,9 kg zmielonego torfu oraz 15,8 kg zmielonego leonardytu. Mieszaninę z pierwszego reaktora granuluje się w granulatorze bębnowym, wykorzystując przygotowane lepiszcze oraz suszy w temp. 40°C. Skład uzyskanego nawozu: N: 4,5%, C: 18,1%, P_2O_5 : 2,6%, K_2O : 3,3%, CaO: 3,0%, MgO: 1,1%, SO_3 : 15,7%, Cu: 1156 mg/kg, Fe: 1204 mg/kg, Mn: 1194 mg/kg, Zn: 1073 mg/kg. Sumaryczna zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 642 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie wynosi: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* w ilości 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce 430 kg/h, co pozwala uzyskać o około 13% większy plon.

PRZYKŁAD 4

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniem umieszcza się 30 kg serwatki, 60 kg odpadu mleczarskiego oraz 35 kg wodorotlenku potasu o stężeniu 50%. Hydrolizę prowadzi się przez godzinę w temp. 90°C, z ciągłym mieszaniem. Następnie do reaktora dodaje się kolejno: 11,1 kg kwasu siarkowego(VI), 2,7 kg stałego azotanu amonu oraz 2,2 kg lignosulfonianu cynku. Do zneutralizowanego hydrolizatu dodaje się 0,6 kg siarczuanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 0,5 kg siarczuanu żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 0,7 kg siarczuanu manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,6 kg siarczuanu cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Równocześnie, w drugim reaktorze miesza się 20,3 kg zmielonego torfu oraz 18,1 kg zmielonego lignitu. Mieszaninę z pierwszego reaktora granuluje się w granulatorze bębnowym z przygotowanym lepiszczem oraz suszy się w temp. 40°C. Skład uzyskanego nawozu: N: 4,1%, C: 24,4%, P_2O_5 : 1,0%, K_2O : 4,3%, CaO: 2,9%, MgO: 1,3%, SO_3 : 15,3%, Cu: 1307 mg/kg, Fe: 1698 mg/kg, Mn: 1887 mg/kg, Zn: 1342 mg/kg. Sumaryczna zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 598 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie wynosi: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* nie więcej niż 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce 430 kg/h, uzyskano o około 12% większy plon.

PRZYKŁAD 5

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniem umieszcza się 50 kg serwatki oraz 50 kg odpadu mleczarskiego (po zmieszaniu obu materiałów pH wynosi 5,4) oraz 0,5 kg paszowych enzymów proteolitycznych o aktywności 200 000 U. Hydrolizę prowadzi się przez sześć godzin w temp. 37°C, z ciągłym mieszaniem. Proces hydrolizy kończy się schłodzeniem mieszaniny do 10°C i usunięciem enzymów proteolitycznych przez odwirowanie przy 6000 RPM przez 15 minut. Następnie do reaktora dodaje się: 4,6 kg roztworu saletrzano-mocznikowego i 2,4 kg lignosulfonianu cynku. Do reagentów dodaje się 0,4 kg siarczuanu miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 0,4 kg siarczuanu żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 0,4 kg

siarczany manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,5 kg siarczany cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Uzyskuje się nawóz o składzie: N: 3,9%, C: 12,4%, P_2O_5 : 0,9%, K_2O : 1,2%, CaO : 1,2%, MgO : 1,2%, SO_3 : 10,3%, Cu: 1267 mg/kg, Fe: 1398 mg/kg, Mn: 1292 mg/kg, Zn: 1876 mg/kg. Sumaryczna zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 483 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie wynosi: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* poniżej 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce 450 kg/h, uzyskano o około 10% większy plon.

PRZYKŁAD 6

W reaktorze ze stali kwasoodpornej z mieszaniem umieszcza się 40 kg serwatki oraz 60 kg odpadu mleczarskiego, pH po zmieszaniu obu materiałów wynosi 5,7 i dodaje 0,7 kg paszowych enzymów proteolitycznych o aktywności 200 000 U. Hydrolizę prowadzi się przez sześć godzin w temp. 37°C, z ciągłym mieszaniem. Hydrolizę kończy się schłodzeniem reagentów do 10°C i usunięciem enzymów proteolitycznych przez odwirowanie przy 6000 RPM przez 15 minut. Następnie do reaktora dodaje się kolejno: 12 kg kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96% (H_2SO_4) 8 kg kwasu ortofosforowego o stężeniu 85% oraz 10 kg wody. Hydrolizę prowadzi się przez 0,5 godziny w temp. 100°C, z ciągłym mieszaniem. Następnie do reaktora dodaje się kolejno: 8,0 kg wodorotlenku potasu, 3,0 kg roztworu saletrzanomocznikowego oraz 2,5 kg lignosulfonianu cynku. Do zneutralizowanego hydrolizatu dodaje się 0,4 kg siarczany miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 0,4 kg siarczany żelaza ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), 0,6 kg siarczany manganu ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oraz 0,6 kg siarczany cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Równocześnie, w drugim reaktorze miesza się 30,2 kg zmielonego torfu oraz 15,1 kg zmielonego popiołu ze spalania biomasy. Mieszaninę z pierwszego reaktora granuluje się w granulatorze bębnowym, wykorzystując przygotowane lepiszcze oraz suszy się w temp. 40°C. Uzyskany nawóz ma następujący skład: N: 5,2%, C: 29,3%, P_2O_5 : 3,1%, K_2O : 3,2%, CaO : 3,3%, MgO : 1,4%, SO_3 : 17,6%, Cu: 1207 mg/kg, Fe: 1315 mg/kg, Mn: 1981 mg/kg, Zn: 1467 mg/kg. Sumaryczna zawartość aminokwasów białkowych, takich jak alanina, cysteina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, fenyloalanina, glicyna, histydyna, izoleucyna, lizyna, leucyna, metionina, asparagina, prolina, glutamina, arginina, seryna, treonina, walina, tryptofan oraz tyrozyna, wynosi 797 mg/kg. Zawartość zanieczyszczeń w nawozie jest następująca: As < 40 mg/kg s.m., Cd < 3 mg/kg s.m., Cr(VI) < 2,0 mg/kg s.m., Hg < 1,0 mg/kg s.m., Ni < 50 mg/kg s.m., Pb < 12 mg/kg s.m., biuret < 12 mg/kg s.m. Nawóz jest wolny od *Salmonella* spp. w 25 g i zawiera *Escherichia coli* lub *Enterococcaceae* nie więcej niż 1 000 w 1 g. Nawóz stosuje się pod uprawę rzepaku, kapusty, rzodkwi, gorczycy, cebuli, pszenicy oraz kukurydzy w dawce 410 kg/h, uzyskano o 20% większy plon.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nawozu organiczno-mineralnego z aminokwasami, obejmujący hydrolizę kwasową substratów pochodzących z przetwórstwa mleka, **znamienny tym**, że polega na hydrolizie chemicznej i/lub enzymatycznej serwatki i/lub odpadów mleczarskich, korzystnie zmieszanych w proporcji od 1:1 do 1:10, przy stosunku reagentów biologicznych do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1, następnie hydrolizat doprowadza się do pH w zakresie od 2 do 6 z użyciem stałego wodorotlenku potasu, kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 96%, kwasu ortofosforowego o stężeniu 85% lub przez zmieszanie hydrolizatu zasadowego z kwasowym, po czym hydrolizat uzupełnia się mikroelementami: Cu, Fe, Mn, Zn, pochodzącymi z soli siarczanych, w stężeniu od 0,01% do 1% każdy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie chemicznej hydrolizy kwasowej utylizowane substraty poddaje się działaniu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 30% do 96% lub mieszaniny kwasu siarkowego(VI) o stężeniu od 30% do 96% i kwasu ortofosforowego o stężeniu od 30% do 85%, w proporcjach od 1:1 do 4:1, korzystnie proces realizuje się w temperaturze od 20°C do 120°C przez okres od 30 minut do 24 godzin.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie chemicznej hydrolizy zasadowej utylizowane substraty poddaje się działaniu roztworu wodorotlenku potasu o stężeniu od 10% do 70%, przy stosunku surowców do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie hydrolizy enzymatycznej wykorzystywane substraty poddaje się działaniu paszowych enzymów proteolitycznych o aktywności od 50 000 U do 1 000 000 U, korzystnie w temperaturze od 21°C do 45°C, przy pH od 4 do 10, przez okres od 30 minut do 24 godzin, przy stosunku enzymu do substratów od 0,1:100 do 10:100.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę enzymatyczną kończy się przez schłodzenie reagentów do 10°C i odwirowanie enzymów przy 6000 RPM.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wykorzystywane substraty poddaje się sekwencyjnie hydrolizie kwasowej lub zasadowej i hydrolizie enzymatycznej, przy stosunku hydrolizatu enzymatycznego do czynnika hydrolizującego od 99:1 do 1:1, korzystnie w temperaturach od 20°C do 120°C.
7. Sposób według zastrz. 1 albo 2 do 6, **znamienny tym**, że otrzymane hydrolizaty granuluje się z mieszaniną torfu i/lub popiołu ze spalania biomasy i/lub leonardytu i/lub lignitu, w proporcji od 1:1 do 4:1.
8. Nawóz organiczno-mineralny z aminokwasami, na bazie odpadów pochodzących z przerobu mleka na produkty mleczarskie, wytworzony sposobem określonym w zastrzeżeniach 1–7, **znamienny tym**, że zawiera pozyskane z serwatki i/lub odpadów mleczarskich aminokwasy białkowe w ilości od 0,01% do 1% wagowych, C w ilości od 12,4% do 29,3% wagowych, makroelementy w ilości: N od 4,1% do 6,4% wagowych, P₂O₅ od 0,9% do 3,1% wagowych, K₂O od 1,2% do 4,3% wagowych, CaO od 1,2% do 3,3% wagowych, MgO od 1,1% do 1,4% wagowych oraz SO₃ od 10,3% do 23,1% wagowych, a także mikroelementy wybrane z grupy obejmującej: Cu, Fe, Mn i Zn, każdy w stężeniu od 0,01% do 1% wagowych, przy czym nawóz zawiera substancje pochodzące z przereagowanej serwatki i/lub odpadów mleczarskich w łącznej ilości od 49,5% do 91,6% wagowych, w tym od 5,4% do 8,3% wagowych składników mineralnych siarkowych, ewentualnie składników mineralnych fosforowych w ilości od 3,8% do 4,2% wagowych, składników potasowych w ilości od 3,5% do 19,3% wagowych, składników azotowych w ilości od 1,4% do 4,3% wagowych, lignosulfonianu cynku w ilości od 1,1% do 2,2% wagowych, soli mikroelementowych miedzi, żelaza, manganu i cynku w łącznej ilości od 1,0% do 2,0% wagowych.
9. Nawóz według zastrz. 8, **znamienny tym**, że w postaci stałej zawiera co najmniej jeden dodatek strukturotwórczy wybrany z grupy obejmującej: torf, popiół ze spalania biomasy, leonardyt i lignit, w łącznej ilości od 21,1% do 26,4% wagowych.