



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123547** (13) **C2**  
(51) МПК (2021.01)  
**A01C 3/00**  
**A01K 1/01** (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

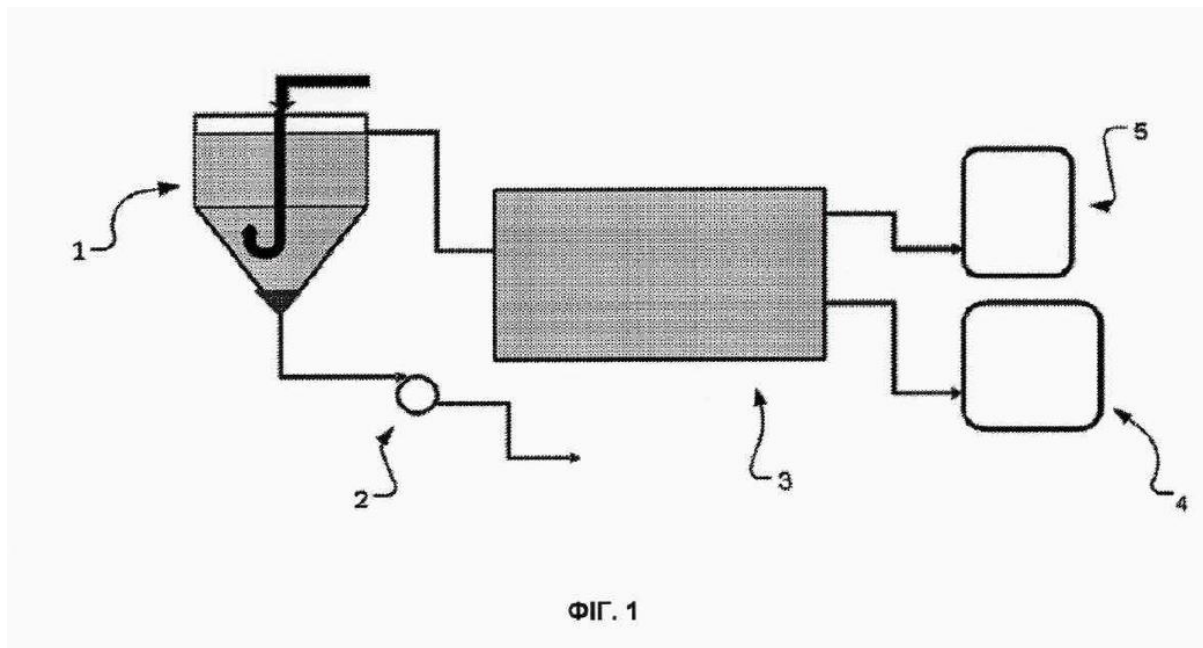
<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2018 05465</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Веджеріф Даніель (US),</b> <b>Декер Едвард (US),</b> <b>Шай Джейсон (US),</b> <b>Томсен Єс (DK)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>14.11.2016</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>ВЕЙСТ2ГРІН, ЛЛК,</b> 3975 E. Railroad Avenue, Cocoa, FL 32926, United States of America (US)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>22.04.2021</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Новікова Лідія Аркадіївна, реєстр. №36</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: <b>62/254,565,</b> <b>15196025.9</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2005/009925 A1, 03.02.2005 WO 2015/101941 A1, 09.07.2015 FR 2557758 A1, 12.07.1985 US 3865568 A, 11.02.1975
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Парижської конвенції: <b>12.11.2015,</b> <b>24.11.2015</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Парижської конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US,</b> <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>10.09.2018, Бюл.№ 17</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>21.04.2021, Бюл.№ 16</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ <b>PCT/US2016/061821,</b> <b>14.11.2016</b>	

**(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ РІДКОЇ ФРАКЦІЇ ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ ТВАРИН**

**(57) Реферат:**

Винахід належить до способу переробки рідкої фракції відходів ссавців, переважно відходів сільськогосподарських тварин. Конкретніше, винахід пропонує поліпшений і спрощений спосіб переробки рідкої фракції відходів сільськогосподарських тварин, що забезпечує збереження вмісту азоту і передбачає інгібування активності уреаз в цій фракції.

UA 123547 C2



#### Область техніки

Винахід належить до удосконаленого способу переробки рідкої фракції відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин. Конкретніше, винахід пропонує поліпшений і спрощений спосіб переробки рідкої фракції відходів ссавців, зокрема відходів сільськогосподарських тварин, зі збереженням у ній вмісту азоту.

#### Рівень техніки

Комерційне використання худоби для виробництва м'яса, наприклад свинини, яловичини або баранини, призводить до утворення великої кількості відходів, які необхідно утилізувати.

Відомі способи утилізації відходів сільськогосподарських тварин включають їх рециклінг у сільськогосподарських системах, наприклад шляхом збирання і подальшого внесення відходів сільськогосподарських тварин, таких як гній, у землю, наприклад, після їх обробки з метою видалення надлишку поживних речовин, які не можуть увібратися в ґрунт і забруднюють його. Проте, хоча такі способи переробки дозволяють отримати поліпшений вторинний матеріал, який утилізують, що містить зменшені кількості поживних речовин, таких як фосфор, азотвмісні речовини і накопичені мінерали, такі як мідь, оброблені відходи все ж вносяться у землю. Як наслідок, відсутність земельних ділянок з достатньою місткістю, а також ризики внесення надмірних кількостей добрив, зокрема гною, що призводить до небажаного забруднення, встановлюють верхню межу кількості перероблених відходів сільськогосподарських тварин, яку можна або дозволено утилізувати таким чином. Крім того, виникає необхідність в утилізації поживних речовин і мінералів, витягнутих при переробці відходів. Як наслідок, існує постійна потреба у способах ефективного переробки відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин. Існує також потреба у збереженні поживних речовин, що містилися в матеріалі відходів, і в їх перетворенні на корисні продукти із створенням, тим самим, стабільних екосистем на великих фермах і переробних підприємствах.

З рівня техніки відомі способи переробки відходів сільськогосподарських тварин. Наприклад, у РСТ/DK2004/00513 описані способи отримання рідкої фракції без розкладання сечовини, що міститься в сечі, а також інші процеси, пов'язані з використанням сечовини (карбаміду) для різних застосувань у промисловості. У РСТ/DK2004/00513 описане оборотне і необоротне інгібування рідкої фракції відходів сільськогосподарських тварин з метою гарантувати, що сечовина не розкладається фекальними бактеріями з результуючою втратою азоту у формі аміаку, що випаровується. Далі, у РСТ/DK2004/00513 описана також переробка рідини після інгібування шляхом її сепарування за допомогою відстоювання або центрифугування з подальшими різними етапами фільтрації, включаючи ультрафільтрацію для видалення мікроорганізмів і макромолекул, наприклад уреаз, нанофільтрацію для видалення, наприклад, доданих інгібіторів і зворотний осмос для видалення води, з підвищенням, тим самим, концентрації в рідині бажаних компонентів, тобто сечовини і іонів, таких, наприклад, як іони калію, натрію і кальцію. Ці операції, які проводять після інгібування, дозволяють отримати дуже чисту фракцію сечовини, придатну для використання в її подальшій промисловій переробці, наприклад, у формальдегід сечовини, однак, ціною втрати азоту (сечовини) у процесі фільтрації.

#### Розкриття винаходу

Збереження азоту пов'язане з двома проблемами: із запобіганням розкладання (біодеградації) сечовини за допомогою ферменту уреаз, і, у разі її збереження, з витяганням азоту в процесі подальшої обробки, наприклад при концентруванні. Таким чином, з урахуванням високого попиту на азот зберігається потреба в розробці процесів, які забезпечують отримання рідкої фракції відходів сільськогосподарських тварин з підвищеним вмістом джерела азоту (сечовини). Існує також потреба у підборі простих і дешевих вирішень, що дозволяють переробляти відходи сільськогосподарських тварин при витратах, нижчих, ніж витрати на звичайну утилізацію цих відходів і ніж витрати на придбання поживних речовин, наприклад, для використання як добрив.

Винахід спрямований на вирішення однієї або більше проблем, властивих рівню техніки.

Конкретніше, винахід пропонує спосіб переробки рідкої фракції відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, або збереження азоту у відходах ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин. Спосіб включає наступні операції:

(а) отримують рідку фракцію зазначених відходів з високим вмістом сечовини;

(б) проводять відстоювання цієї фракції з утворенням супернатанту (надосадової рідини) і седименту (осаду);

(с) подають супернатант у випарний блок і

(д) піддають супернатант операції випаровування, яку проводять при тиску нижчому за атмосферний.

Винахід забезпечує просте і ефективне вирішення для витягання азоту у формі сечовини. На відміну від більшості відомих способів, у яких азот сечовини втрачається на завершальних стадіях переробки, особливо у разі переробки великих кількостей відходів, що призводить до безповоротних втрат джерел азоту, які могли б бути корисними для багатьох цілей, спосіб за винаходом забезпечує збереження азоту при його витяганні і концентруванні. У конкретному варіанті використовується тиск нижчий за атмосферний, що складає 1-20 кПа, наприклад, 5-10 кПа. Якщо в процесі переробки випаровування рідкого супернатанту після відстоювання здійснюють при низькому тиску, тобто при тиску нижчому за атмосферний, досягається ряд переваг. По-перше, вода випаровується при нижчій температурі, таким чином знижуються енерговитрати, потрібні для отримання підвищеного вмісту азоту в кінцевому розчині. По-друге, знижуються вимоги відносно нагріву, що, як було виявлено, зменшує втрату сечовини. Як наслідок, спосіб забезпечує збереження і отримання азоту у формі сечовини на несподівано більш високому рівні, ніж це досягається у відомих способах.

Відповідно, щоб скоротити енерговитрати в процесі переробки і одночасно уникнути теплого або іншого розкладання сечовини, для здійснення випаровування застосовується низькоенергетичний випарний засіб.

Отже, винахід може також розглядатися як спосіб збереження азоту в матеріалі відходів сільськогосподарських тварин, такому як рідка фракція відходів.

Згідно з варіантом винаходу, використовувану в пропонованому способі рідку фракцію відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, краще інгібують, забезпечуючи інгібування активності уреазу в рідкій фракції.

У іншому варіанті для отримання рідкої фракції на операції (а) використовують спосіб, що включає наступні операції:

(i) збирають відходи ссавців, такі як відходи сільськогосподарських тварин;

(ii) інгібують активність уреазу у зібраних відходах і

(iii) сепарують матеріал відходів з інгібованою активністю уреазу для отримання рідкої фракції відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, з високим вмістом сечовини і фракції з низьким вмістом сечовини.

Фракція з низьким вмістом сечовини може бути виведена з процесу або піддана додатковій обробці.

Передбачається, що інгібування рідини проводять до або після операції (b) відстоювання і/або після операції (d) випаровування.

Один конкретний варіант отримання зібраного рідкого матеріалу відходів сільськогосподарських тварин відповідає збиранню відходів з приміщення скотного двору за допомогою сепараційного засобу. Цей засіб може бути виконаний, як комбінація конвеєрної стрічки або труби, встановленої у цьому приміщенні під щільною підлогою стійл, і системи очищення (протирання) підлоги, причому ця комбінація забезпечує безперервне транспортування твердого матеріалу відходів із стійл для подальшої переробки. У будь-якому з цих варіантів рідка фракція збирається у трубі або каналі, розташованій (розташованому) під конвеєрною стрічкою або системою очищення підлоги. При такому виконанні, умови (включаючи запах) у зазначеному приміщенні поліпшуються; крім того, відходи будуть перероблені без небажаної затримки. Описане безперервне сепарування і виведення відходів мінімізують розкладання сечовини до аміаку.

У конкретному варіанті конвеєрній стрічці надають невеликого нахилу, так що вона утворює з горизонтальною площиною кут  $2^{\circ}$ - $8^{\circ}$ , краще  $3^{\circ}$ - $5^{\circ}$ , ще краще  $4^{\circ}$ . Було встановлено, що такий нахил стрічки забезпечує простий спосіб сепарування рідких і твердих/напівтвердих відходів. Дійсно, рідина, що по суті, містить сечу, стікатиме з конвеєрної стрічки і транспортуватиметься до місця переробки рідкої фракції, тоді як тверда фракція транспортується до місця переробки (твердих) фекалій.

Таким чином, у цьому варіанті матеріал відходів, який отримують при виконанні операції (i) або (а), є, по суті, рідким і зібраним, як рідкий матеріал відходів, що стікає з похилої конвеєрної стрічки.

Операцію (ii) інгібування матеріалу відходів, незалежно від того, є він змішаним матеріалом або, по суті, рідкою частиною матеріалу відходів, здійснюють за допомогою фізичного або хімічного інгібувального засобу або їх комбінації.

Залежно від об'єму і композиції матеріалу відходів може виявитися бажаним використання різних інгібувальних засобів, щоб гарантувати збереження сечовини. Як варіант фізичного інгібування може використовуватися УФ випромінювання, наприклад від джерела у вигляді світлодіодів або ртутних ламп. Відомо, що джерела зазначених типів чинять антимікробну/бактерицидну дію в повітрі і в розчині. Було також показано, що вони здатні

впливати на запах. При цьому може виявитися корисним використання УФ випромінювання щонайменше з двома різними довжинами хвиль, щоб охопити ширший спектр шкідливих речовин. Передбачається, що джерело УФ випромінювання може використовуватися для опромінювання матеріалу відходів у будь-якій точці процесу, зокрема до або після операції (b) відстоювання і/або до або після операції (d) випаровування. Відповідні джерела випромінювання добре відомі фахівцям.

Передбачається також, що інгібування може бути хімічним, причому воно може бути оборотним і/або необоротним. Хімічне інгібування є ефективним засобом для забезпечення бажаного інгібування, як це показано, наприклад, у заявці WO/2005/009925, зміст якої включений в цей опис за допомогою посилання.

У конкретному варіанті хімічне інгібування є оборотним інгібуванням, яке здійснюють змінням рівня рН матеріалу відходів до  $\text{pH} \leq 3$  або  $\text{pH} \geq 12$ . Несподівано було виявлено, що між цими рівнями розкладання сечовини змінюється драматичним чином. Дійсно, якщо рівень рН починає трохи перевищувати 3, відбувається інтенсивне розкладання сечовини. Аналогічно, якщо рН знижується до рівня, трохи меншого за  $\text{pH}=12$ , відбувається таке ж інтенсивне розкладання. Таким чином, тоді як раніше вважалося, що найбільш ефективне збереження сечовини забезпечується поблизу ізoeлектричної точки уреаз, автори даного винаходу в процесі експериментів несподівано виявили, що при зазначених переважних значеннях рН інгібування *in vivo* і *in vitro* відбувається ефективніше.

У деяких варіантах хімічне інгібування в інтервалах  $\text{pH} \leq 3$  або  $\text{pH} \geq 12$  є необоротним, якщо організми, що виробляють уреазу, руйнуються додатковим введенням кислоти і/або лугу.

У іншому варіанті хімічне інгібування є необоротним, причому таке інгібування забезпечується використанням однієї або більше речовин, вибраних з N-(n-бутил)тіофосфорного триаміду (НБТТ), відомого також під торговим найменуванням Agrotain®), саліцилгідроксамової кислоти (СГКК) і тимолу. Було протестовано багато інгібіторів, і несподівано було виявлено, що перелічені кращі інгібітори особливо ефективні для збереження азоту.

Розглядається також можливість використання комбінації різних способів інгібування, наприклад комбінації регулювання рН до рівня  $\text{pH} \leq 3$  з використанням будь-якої речовини з НБТТ, СГКК і тимолу. Аналогічно, регулювання рН до рівня  $\text{pH} \geq 12$  може бути скомбіноване з використанням будь-якої речовини з НБТТ, СГКК і тимолу.

На момент складання цього опису, варіант, в якому уреазу інгібують для збереження азоту, а концентрування здійснюють із застосуванням випарника, що функціонує при тиску нижче атмосферного, розглядається як кращий. При цьому застосовне інгібування згідно з будь-яким з описаних варіантів. У кращих варіантах результуюча рідина містить більше 85 %, краще більше 90 %, ще краще більше 95 % початкового вмісту азоту в сечовині. У найкращих варіантах в кінцевому продукті, у тому числі при тривалому зберіганні, зберігається близько 100 % початкового вмісту сечовини.

Винахід пропонує також спосіб інгібування уреаз в рідкій фракції матеріалу відходів сільськогосподарських тварин або отримання рідини з високим вмістом сечовини і/або збереження азоту в матеріалі відходів сільськогосподарських тварин, що включає наступні операції:

(1) отримують матеріал відходів сільськогосподарських тварин у формі рідких або, по суті, рідких відходів і

(2) здійснюють інгібування уреаз, присутньої у матеріалі відходів.

При цьому операцію інгібування здійснюють за допомогою однієї або більше з наступних дій: доводять значення рН матеріалу відходів до  $\text{pH} \leq 3$  або до  $\text{pH} \geq 12$ ; використовують один або більше інгібіторів, вибраних з N-(n-бутил)тіофосфорного триаміду, саліцилгідроксамової кислоти, тимолу і будь-якої з їх комбінацій.

Спосіб може містити також додаткову операцію (3) переробки матеріалу відходів з інгібованою уреазою, як це описано вище.

Відповідно, інгібування може бути таким, як у варіантах винаходу, описаних вище, причому воно може бути скомбіноване з будь-яким з варіантів переробки відходів, також описаних вище. Отже, отримання інгібованого матеріалу відходів/матеріалу відходів з високим вмістом сечовини може розглядатися як спосіб отримання початкового матеріалу-джерела для витягання азоту згідно з винаходом.

Згідно з одним з варіантів відстоювання здійснюють у баку-відстійнику у формі лійки. Така форма є особливо придатною, оскільки в контексті винаходу інтерес представляє рідка фракція, тоді як тверді частини, суспендовані в рідині, складають меншу частину загального об'єму. Таким чином, з точки зору монтажу і функціональності форма лійки є найбільш економічною.

Короткий опис креслень

Далі винахід буде описаний детальніше, з посиланнями на креслення, що додаються.

Фіг.1 ілюструє найширший варіант способу згідно з винаходом.

Фіг.2 ілюструє варіант винаходу, який включає попередні операції способу переробки рідких відходів.

На Фіг.3 ілюструється часова залежність процесу інгібування, за допомогою Agrotain®, сечовини (штрихова лінія) і сечі (суцільна лінія).

Фіг.4 ілюструє ефект інгібування при різних значеннях рН згідно з винаходом і при інших значеннях, використаних для порівняння.

Здійснення винаходу

На Фіг.1 схематично ілюструється спосіб згідно з винаходом, що належить до переробки відходів, які отримують від сільськогосподарських тварин. Рідкий матеріал відходів з високим вмістом сечовини (при інгібуванні уреазі або її відсутності) отримують в результаті попередньої обробки, як це буде детальніше пояснено далі. Початковий рідкий матеріал подають у бак-відстійник 1, в якому рідина може відстоюватися протягом відповідного періоду часу. У контексті винаходу відповідний період часу визначають залежно від кількості тварин (наприклад свиней), розміру частинок суспендованих твердих речовин і розмірів бака. Типовий (але такий, що не обмежує) період складає 1-5 днів.

Після закінчення відстоювання рідину (супернатант) подають, наприклад, за допомогою рідинної помпи 2 у випарник 3 низького тиску. Пару, отриману в цьому випарнику, конденсують у бак 4 для конденсату, а (рідку) фракцію з високим вмістом сечовини накопичують у бак 5 для сечовини. Згідно з винаходом випаровування слід проводити при низькому тиску, тобто при тиску нижчому за атмосферний. Випарники, що підходять для здійснення винаходу, мають бути придатні для випаровування великих об'ємів. Комерційно доступними випарниками є, наприклад, випарники, що поставляються фірмою Veolia під торговим найменуванням Evalue<sup>TM</sup>. Фахівцям в цій області відомі і інші відповідні і комерційно доступні випарники низького тиску. Випаровування, яке проводять при тиску в інтервалі 1-90 кПа, краще 2-20 кПа, ще краще 5-10 кПа, приводить до отримання концентрованої рідини. Бажано проводити концентрування рідини до отримання масової концентрації сечовини, що складає щонайменше 15 %, краще до концентрації азоту (що міститься в сечовині), що складає щонайменше 20 г/л, наприклад 15-50 г/л, зокрема 20-30 г/л. Згідно з винаходом у сечовині рідкої фракції міститиметься до 70-80 % азоту, що містився у складі сечовини в початковому матеріалі відходів, причому в кращих варіантах з відходів витягається майже 100 % сечовини. Це суперечить відомим способам, що включають денітрування гною і витягання в результаті концентрування менше 20 %. Як наслідок, завдяки використанню нових завершальних операцій, може бути створений процес переробки матеріалу відходів, відносно якого підтверджена можливість зберігати максимально можливу кількість азоту також і у разі, коли об'єм матеріалу відходів зменшений до прийнятного рівня. Отже, знижується потреба в додатковому азоті для використання, наприклад, в якості добрива і забезпечується просте вирішення для ферм або підприємств з переробки, які зацікавлені в сучасних екологічних програмах, у рамках яких відходи ефективно перетворюються на цінний продукт з усуненням потреби в додаткових поживних речовинах. Крім того, пропонується процес легко вбудувати в існуючі процеси на фермах і підприємствах, причому реалізація потребує дуже малих енерговитрат.

На Фіг.2 ілюструються, на додаток до операцій винаходу, проілюстрованих на Фіг.1, попередні операції переробки і підготовки рідкого матеріалу відходів. До подання рідких відходів у бак-відстійник здійснюють їх збирання в межах відповідного приміщення б скотного двору (або іншого функціонально аналогічного приміщення). Це збирання здійснюють з використанням конвеєрних стрічок, що безперервно транспортують матеріал відходів з цього приміщення, або регулярного очищення підлоги стійл зі збиранням, відповідним чином, матеріалу відходів. У кращому варіанті відходи відводять з корівника у безперервному режимі за допомогою конвеєрної стрічки. У ще кращому варіанті конвеєрна стрічка має невеликий нахил, що дозволяє рідким відходам стікати з неї. Було встановлено, що, якщо стрічка утворює з горизонтальною площиною кут 2°-8°, краще 3°-5°, ще краще 4°, стікати зі стрічки будуть, по суті, тільки рідкі відходи. Якщо ж кут перевищує 8°, стікатимуть також тверді фракції, особливо якщо вони напівтверді. Якщо ж кут нахилу менший за 2°, ніякого сепарування не станеться. Після початкового сепарування на рідку і тверду фракції, рідку фракцію подають у відстійник 7 для інгібування активності уреаз. У представленому варіанті має місце як фізичне, так і хімічне інгібування; проте, передбачається, що інгібування може бути також або фізичним, або хімічним. У відстійнику 7, на додаток до хімічного інгібітора, який подають з бака 9 за допомогою рідинної помпи 10, здійснюється опромінення УФ випромінюванням з використанням УФ лампи

8. З відстійника 7 інгібований рідкий матеріал відходів транспортується, наприклад, за допомогою рідинної помпи 10 або під дією гравітації у бак-відстійник 1. Передбачається також, що інгібування може здійснюватися до сепарування на тверду і рідку фракцію. Якщо у відстійнику 7 утворюється седимент, він може бути повернений за допомогою рециркуляційної помпи 11 у приміщення 6 для використання в процесі обробки твердої фракції.

Далі винахід буде описаний детальніше, з посиланнями на його різні варіанти.

Слід зазначити, що в контексті винаходу вираз "матеріал відходів" позначає виділення з тіла ссавця, наприклад сільськогосподарської тварини або людини, переважно таких тварин, як, наприклад, свиня, корова, вівця. Матеріал відходів містить рідкі екскременти, наприклад сечу, а також тверді екскременти, наприклад фекалії. У кращому варіанті під сільськогосподарською твариною мається на увазі свиня.

Спосіб згідно з винаходом у загальному випадку включає збирання відходів сільськогосподарських тварин з отриманням матеріалу відходів, що підлягає переробці.

Збирання відходів сільськогосподарських тварин може здійснюватися будь-яким відповідним способом, відомим з рівня техніки. Матеріал відходів переважно збирають, коли тварини сконцентровані в місцях для догляду за ними, наприклад для годування, для напування і/або для отримання молока, або коли вони сконцентровані для транспортування або для локалізації перед забоєм. Можливі і інші місця з хорошими умовами для отримання матеріалу відходів або місця, в яких можуть бути створені умови, що спонукають тварин до виділення відходів, тобто до сечовипускання або дефекації.

Краще збирання матеріалу відходів проводиться у стійлах, де утримуються тварини. Проте збирання матеріалу відходів може здійснюватися і в місцях вільного пересування, наприклад в місцях, де тварини, що вільно пересуваються, утримуються перед їх транспортуванням на бійні.

Відомі приміщення, де здійснюється збирання матеріалу відходів, включають стійла, в яких тварини утримуються і в яких здійснюється догляд за ними. Під стійлами знаходяться підвальні приміщення, в яких накопичується матеріал відходів, наприклад рідкий гній, фекалії, соломка і інші матеріали, що поступають від тварин або пов'язані з доглядом за ними. Стійла відокремлені від підвальних приміщень підлогами, крізь які матеріал відходів проходить для його збирання і збереження.

Спосіб згідно з винаходом включає також інгібування в зібраному матеріалі відходів активності уреаз. Тим самим забезпечується інгібування (оборотне або необоротне) гідролізу сечовини, який каталізує уреазу, з утворенням аміаку, внаслідок чого втрата азоту і/або утворення аміаку з матеріалу відходів істотно послаблюються або запобігаються. Як наслідок, стає можливо послабити або усунути неприємний запах і несприятливі умови, що викликаються присутністю аміаку в стійлах.

Відоме інгібування каталітичної активності уреаз в процесі гідролізу сечовини або шляхом видалення води, так що гідроліз не може відбуватися, або шляхом інгібування активного центру ферменту уреазу як такого. Відомі способи включають введення інгібіторів (наприклад відомих з рівня техніки, зокрема з патенту США № 3565599), термообробку і вплив іонізуючим випромінюванням. У загальному випадку вибір конкретного способу інгібування активності уреаз в зібраному матеріалі відходів залежить від бажаного застосування матеріалу відходів з інгібованою уреазою.

Наприклад, якщо матеріал відходів з інгібованою уреазою призначений для приготування добрива, яке передбачається використати для утилізації матеріалу відходів у сільськогосподарському циклі, матеріал відходів з інгібованою уреазою має бути сумісний з компонентами добрива, яке готують. Крім того, матеріал не повинен чинити шкідливого впливу на довкілля в місці застосування добрива.

Отже, в загальному випадку вибір способу інгібування активності уреаз залежить від застосування.

Згідно з відомими способами, описаними у WO/2005/009925, зазначене інгібування може включати: оборотне інгібування активності уреазу, необоротне інгібування активності уреазу і/або їх комбінації, причому інгібування уреазу може здійснюватися протягом періоду, що відповідає умовам оборотного інгібування, або протягом тривалішого періоду, що відповідає умовам необоротного інгібування.

Умови оборотного інгібування (описані, наприклад, у WO/2005/009925) включають часові зміни рівня pH (наприклад шляхом буферування для набуття значення pH, рівного 5,5, яке відповідає ізоелектричній точці уреазу), використання відповідної температури або тиску або присутність інгібітора, що забезпечує оборотне інгібування. Після закінчення періоду оборотного інгібування матеріал може повернутися до попереднього стану повної відсутності або, по суті, майже повної відсутності інгібування каталітичної активності уреазу. Оборотно інгібування може

застосовуватися по відношенню до фракцій з високим і низьким вмістом сечовини. Наприклад, воно застосовне до матеріалу відходів до сепарування рідин від твердих речовин або, якщо сепарування мало місце, до рідкої фракції, що містить невелику кількість фекалій (твердої речовини).

5 Таким чином, винахід пропонує спосіб концентрування збереженого азоту.

Згідно з конкретним кращим варіантом винаходу інгібування відповідає повному оборотному інгібуванню, яке несподівано забезпечується доведенням, на операції (ii), рівня рН матеріалу відходів до приблизно  $\text{pH} \leq 3$  або  $\text{pH} \geq 12$ .

10 Передбачається, що для регулювання рівня рН можна використовувати будь-яку кислоту або луг, зазвичай вживані для цієї мети. Такі речовини добре відомі фахівцям і можуть, наприклад, включати (не обмежуючись ними) сірчану кислоту, хлористоводневу кислоту,  $\text{HNO}_3$ , гідроксид натрію, гідроксид калію або  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , або їх комбінацію.

Умови необоротного інгібування включають умови постійного або, по суті, постійного інгібування каталітичної активності уреаз. Крім того, може використовуватися комбінація 15 оборотного і необоротного інгібування активності уреаз. Це особливо ефективно стосовно застосувань, в яких фракція з низьким вмістом сечовини (по суті тверда фракція) не потребує додавання необоротного інгібітора. У таких варіантах рідка фракція відходів з високим вмістом сечовини (але не тверда фракція) може бути оброблена для необоротного інгібування каталітичної активності уреаз. Для багатьох застосувань фракцій з низьким вмістом сечовини 20 кількість сечовини і кількість води для гідролізу сечовини є настільки низькими, що має місце лише незначний гідроліз.

Варіант необоротного інгібування відповідно до винаходу може бути реалізований з використанням інгібітора, обраного з наступних речовин (більшість яких було також зазначено у WO/2005/009925): речовини, що містять сечовину, такі як гідроксисечовина, селеносечовина, 25 фенілсечовина, тіосечовина; гідроксамати, такі як гідроксамові кислоти на основі амінокислот, ацетогідроксамат; бензоати, такі як р-заміщений меркурібензоат, р-хлормеркурібензоат, р-гідроксимеркурібензоат, йодозобензоат; сульфонати, такі як р-хлормеркурібензол-сульфонат; іміди, такі як N-етилмалеїмід; фосфорвмісні речовини, такі як фосфорамідат, фосфат; одновалентні іони, такі як  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ ; двовалентні іони металів, такі як  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , 30  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (слабкий),  $\text{Ba}^{2+}$ , краще  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  або  $\text{Pb}^{2+}$  або їх комбінації у формі щонайменше однієї водорозчинної солі і/або щонайменше одного іона, отриманого електрохімічним методом, або у формі оксиду, краще ферату; тривалентні іони, такі як  $\text{As}^{3+}$ ; і щонайменше комплексотвірний агент для нікелю, краще диметилглюксим, етилендіамін, етилендіамінтетраоцтова кислота або їх комбінація; а також інші речовини, такі як бета- 35 меркаптоетанол, йод, сурамін, фенілсульфінат,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  і фурацин; і/або фізичний інгібувальний засіб, такий як УФ випромінювання на відповідних довжинах хвиль, наприклад в інтервалі 240-300 нм з піком у 270 нм.

При використанні зазначених засобів інгібована уреаз не каталізує гідроліз сечовини.

У варіанті винаходу, що розглядається як кращий, необоротне інгібування здійснюють 40 використанням однієї або більше з наступних речовин: N-(n-бутил)тіофосфорний триамід (НБТТ), який постачають під торговим найменуванням Agrotain®, саліцилгідроксимова кислота (СГКК) і тимол.

Розглядається також обробка відходів з використанням комбінації оборотного і необоротного інгібування.

45 Після необоротного інгібування активності уреаз у фракції з високим вмістом сечовини ця фракція може зберігатися або піддаватися подальшій обробці без каталізованого уреазою перетворення сечовини. Це дозволяє уникнути втрати азоту і/або утворення аміаку.

Це особливо ефективно у разі тривалих періодів зберігання фракції з високим вмістом сечовини до того, як її буде піддано подальшій обробці або її зберігання буде продовжено. Інша перевага полягає в тому, що, після того, як активність уреаз буде необоротно інгібована, вона не може функціонувати як каталізатор гідролізу сечовини з виділенням аміаку. В результаті уреаз у баку для сечовини підтримуватиметься в стані інгібування, так що аміак не 50 формуватиметься в процесі зберігання або використання.

Як згадувалося, увесь матеріал відходів може бути сепарований на тверду і рідку фракції 55 багатьма різними способами. Якщо матеріал був отриманий шляхом періодичного збирання з підлоги стійл, сепарування може здійснюватися шляхом відстоювання, так що осад твердих речовин утворює тверду фракцію, а супернатант утворює рідку фракцію матеріалу відходів.

Рідку фракцію відокремлюють від твердої будь-яким відповідним способом, наприклад відкачуванням поверхневого шару або декантацією. При цьому бажано, щоб відокремлювання 60 твердої частини матеріалу відходів від його рідкої частини здійснювалося так, щоб, по суті, уся



рідка фракція була сепарована від твердої фракції.

Передбачається, що рідка і тверда фракції матеріалу відходів можуть бути сепаровані до або після інгібування активності уреаз. Якщо матеріал відходів видаляється у безперервному режимі за допомогою конвеєрної стрічки, якій надано нахилу, основні частини рідини і твердих речовин будуть сепаровані до інгібування. У цьому варіанті рідка фракція у разі потреби може бути піддана додатковому осадженню до, у процесі або після інгібування і/або перед відстоюванням до початку випаровування.

Розглядається також можливість переробки усього матеріалу відходів, в процесі якої паралельно з обробкою рідини обробляють тверді речовини, як це описано в заявці WO/2008/1014182, зміст якої включений до цього опису за допомогою посилання. Конкретніше, тверді речовини обробляють способом, що включає наступні операції:

а. твердий матеріал відходів сільськогосподарських тварин повністю або частково розчиняють, використовуючи окислювальну кислоту,

б. у разі потреби сепарують тверді компоненти, нерозчинні в кислоті, і

с. нейтралізують рідкий компонент за допомогою луку.

У типовому випадку тверді компоненти, нерозчинні в кислоті, не пов'язані з фекаліями і являють собою, наприклад, бруд, гравій і т.д.

Тривалість реакції розчинення має бути достатньою для того, щоб забезпечити бажану солюбілізацію твердих компонентів. Тип і кількість реактантів зазвичай балансується таким чином, щоб тривалість реакції склала менше 10 год, що гарантує достатню економічність процесу. У нормальній ситуації тривалість реакції не може бути меншою ніж 30 хв, оскільки це потребувало б відносно великої частки окислювальної кислоти. Відповідно, тривалість реакції може складати, наприклад, від приблизно 1 год до приблизно 10 год, краще 3-6 год. Реакцію слід проводити за трохи зниженого тиску, щонайменше меншого за 100 кПа, наприклад 50-90 кПа, зокрема близько 80 кПа. Знижений тиск може бути створений за допомогою вакуумної помпи, що слугує одночасно для відведення газів реакції. Тиск може бути легко виміряний у трубі, що відводить гази з реакційного контейнера, що дозволить оцінювати тиск у контейнері.

Реакція між окислювальною кислотою і фекальним матеріалом приведе до виділення тепла, тому вимірювання температури в реакційному контейнері може бути корисним. Відповідно, бажано встановити термометр або температурний електрод так, щоб він був у контакті з реакційною сумішшю. Тепло, яке виділяється, може відводитися від реакційної суміші, що забезпечить її охолодження. Альтернативно, у разі потреби, щоб прискорити реакцію, до суміші може підводитися тепло. Як підведення тепла до реакційної суміші, так і відведення від неї тепла може здійснюватися прокачуванням відповідного плинного середовища, такого як вода або пара, що має потрібну температуру, по трубі або іншому каналу, що охоплює реакційний контейнер. Витрата плинного середовища може підбиратися згідно потреби, наприклад залежно від кількості тепла, яке треба відводити або підводити.

З урахуванням цього, у зв'язку з винаходом розглядаються також різні варіанти установки для переробки відходів сільськогосподарських тварин, в якій переробляються тверді речовини у складі відходів сільськогосподарських тварин. Як це проілюстровано на кресленнях, що додаються, відповідні установки і способи згідно з винаходом використовують доступне устаткування, наприклад труби і рідинні помпи, які добре відомі фахівцям.

Далі варіанти винаходу будуть проілюстровані за допомогою наступних необмежуваних прикладів.

Приклади  
Приклад 1

Було проведено попереднє дослідження, щоб до початку проведення основних тестів порівняти ефективність тестування різних варіантів інгібування *in vivo* і *in vitro*.

Конкретніше, при вимірюванні загального аміачного азоту (Total Ammonical Nitrogen, TAN) до зразка сечовини і зразка сечі додавали Agrotain®. Отримані результати розглядаються далі в Прикладі 2 і ілюструються на Фіг. 3.

З Фіг. 3 легко бачити, що для обох зразків має місце одна і та сама залежність; тому було зроблено висновок, що результати тестування сечовини *in vitro* будуть репрезентативними також і для сечі.

Приклад 2

Щоб оцінити ефективність вибраних інгібіторів уреаз для збереження сечовини у свинячій сечі протягом шеститижневого періоду, була проведена серія експериментів. Експерименти повторювалися по три рази; усереднені результати приведені в Таблиці 1.

Для експериментів з інгібування були вибрані інгібітори Agrotain® (N-(n-бутил)тіофосфорний триамід, НБТТ), СГКК (саліцилгидроксамова кислота) і тимол при рН 3 і, на закінчення, при рН

12.

Вміст кожного з інгібіторів, використаних в експерименті, був наступний:

Agrotain®: 50 мг/л;

СГКК: 50,5 мг/л і 100,9 мг/л;

5 тимол: 1,5 мг/л.

Щоб протестувати активність уреазы протягом перших 8 год експерименту і потім через 6 тижнів, використовувався набір різних тестів. Зразки аналізували, після закінчення відповідного часового інтервалу, стандартними методами визначення загального вмісту азоту за Кьельдалем (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN) і загального аміачного азоту (TAN), а вміст сечовини визначали, як різницю між цими вмістами (тобто як TKN - TAN).

3 Метою зменшити варіабельність і підвищити надійність результатів, в експериментах, замість свинячої сечі, використовувався розчин сечовини з концентрацією 1 моль/л, хоча в одній серії експериментів Agrotain® (див. також Приклад 1) додавали до свинячої сечі, зібраної у свиноматок, що утримувалися в центрі NCSU Lake Wheeler Road Field Laboratory Swine Education Unit для верифікації прийнятності результатів in vitro в якості результатів in vivo.

15 До усіх використаних в експериментах зразків додавали уреазу з бобів (Jack bean), щоб гарантувати, що уреазу присутня в кількості, достатній для розкладання сечовини.

Розчин сечовини готували, як одномольярний розчин, розчиняючи 60,06 г сечовини у 1 л води.

20 Agrotain® розводили згідно рекомендації виробника у співвідношенні 2 кварта (близько 1,9 л) на тонну гною.

Тимол розчиняли в етанолі у співвідношенні 1 мг на мл.

СГКК готували у співвідношенні 1:1 СГКК і 0,1 М розчину трис-НСІ буфера при рН 7,5.

25 Регулювання рівня рН здійснювалися з використанням 1,0 М розчину сірчаної кислоти або 1,0 М розчину гідроксиду натрію. Проте розглядається також можливість використання будь-якої іншої відповідної кислоти або лугу.

Уреазу готували шляхом розчинення 100 мг уреазы бобів (40,318 одиниць/г) у 125 мл фосфатного буфера при рН 7,0. Додавання до реагентів проводилося в співвідношенні 5,0 мл на 100 мл або 161 одиниця на 1 мл розчину сечовини або сечі.

30 Різні реагенти додавали до 100 мл розчину сечовини (і сечі у разі Agrotain®), а фермент уреазу додавали випадковим чином. Отримані розчини перемішували (щоб забезпечити рівномірний розподіл), герметично закривали і зберігали при кімнатній температурі.

Таблиця 1

Реагент	Час	TKN, мг/л	TAN, мг/л	Сечовина, мг/л	Сечовина/TKN, %
Контроль	Сечовина, 8 год	13122	75	13047	99
	Сечовина, тиждень 6	19027	16400	2623	14
	Сеча, 8 год	7115	338	6777	95
	Сеча, тиждень 6	5681	4688	993	17
Тимол у сечовині, 1,5 мг/л	Тиждень 1	немає даних	4751	немає даних	немає даних
	Тиждень 2	26694	4928	21766	82
	Тиждень 3	26109	4756	21353	82
	Тиждень 4	20045	4240	15805	79
	Тиждень 5	22503	4036	18467	82
	Тиждень 6	24778	4927	19851	80
Agrotain у сечовині, 50 мг/л	Тиждень 1	немає даних	1723	немає даних	немає даних
	Тиждень 2	10686	2248	8438	79
	Тиждень 3	10622	2763	7859	74
	Тиждень 4*	10718	309	10409	97
	Тиждень 5	26834	4040	22794	85
	Тиждень 6	24638	3040	21598	88
Agrotain у сечі, 50 мг/л	Тиждень 1	немає даних	1087	немає даних	немає даних
	Тиждень 2	6302	2310	3992	63
	Тиждень 3	7725	2617	5108	66
	Тиждень 4	4721	1958	2763	59
	Тиждень 5	5858	2768	3090	53
	Тиждень 6	5645	2797	2848	50

Таблиця 1 (продовження)

Реагент	Час	TKN, мг/л	TAN, мг/л	Сечовина, мг/л	Сечовина/TKN, %
СГКК у сечовині, 50,5 мг/л	Тиждень 1	18450	2527	15923	86
	Тиждень 2	23091	3783	19307	84
	Тиждень 3*	23366	385	22981	98
	Тиждень 4	25625	4864	20761	81
	Тиждень 5	26378	4579	21798	83
	Тиждень 6	26098	5012	21085	81
СГКК у сечовині, 100,9 мг/л	Тиждень 1	17320	4627	12693	73
	Тиждень 2	21956	6342	15615	71
	Тиждень 3*	19856	695	19162	97
	Тиждень 4	22455	8141	14314	64
	Тиждень 5	25466	7780	17687	69
	Тиждень 6	22443	8570	13873	62
pH = 3,0	Тиждень 1	24895	12	24883	~100
	Тиждень 2	27341	18	27323	~100
	Тиждень 3	27316	22	27294	~100
	Тиждень 4	29225	26	28199	~100
	Тиждень 5	27948	29	27919	~100
	Тиждень 6	27753	37	27716	~100
pH = 12,0	Тиждень 1	немає даних	142	немає даних	немає даних
	Тиждень 2**	535	75	460	86
	Тиждень 3**	106	52	54	51
	Тиждень 4**	536	62	474	88
	Тиждень 5	29431	65	29366	~100
	Тиждень 6	22066	11	22055	~100

\* результати за тижнем 3 для СГКК і тижнем 4 для Agrotain® у сечовині, що істотно відрізнялися від інших результатів, були відкинута

\*\* без посилання на будь-яку теорію, приймається, що перші результати визначення N при високому pH не є репрезентативними для реальних значень у зв'язку з проблемами чутливості для способу. З часом, включаючи також триваліше зберігання (відповідні результати не наведені), значення TAN/TKN узгоджуються з результатами для тижнів 5 і 6, наведеними вище, і саме ці значення представляються істинними.

5 Як виходить з представлених результатів, досягнуте істотне інгібування розкладання сечовини для усіх тестованих агентів. Зокрема, несподівано ефективним виявилось керування pH. Тому вплив pH був досліджений додатково.

Приклад 3

10 Приклад 3 є порівняльним прикладом, що демонструє ефект, який дає рівень pH за межами кращого інтервалу. Використані значення pH представлені у першому стовпці Таблиці 2. До цієї таблиці включені також результати з Прикладу 2 для pH, рівного 3 і 12. Тести проводилися аналогічно тестам у Прикладі 2, а вміст азоту вимірювали через 2 тижні. Результати наведено в Таблиці 2 і на Фіг. 4. Для порівняння, результат для pH=12 відповідає вимірюванню на тижні 5, оскільки використаний спосіб вимірювань є незадовільним для високих значень pH, тому для тижня 2 не вдалося отримати корисних результатів.

Таблиця 2

Використане значення pH	TKN, мг/л	TAN, мг/л
3	27341	18
4	28012	1795
5	27266	2305
6	26074	3884
7	27703	5206
8	27428	4432

Таблиця 2 (продовження)

Використане значення pH	TKN, мг/л	TAN, мг/л
9	27503	4131
10	26355	4105
11	24981	3640
12	29431	65
pH 7,05 (початкове значення для сечовини)	28729	2

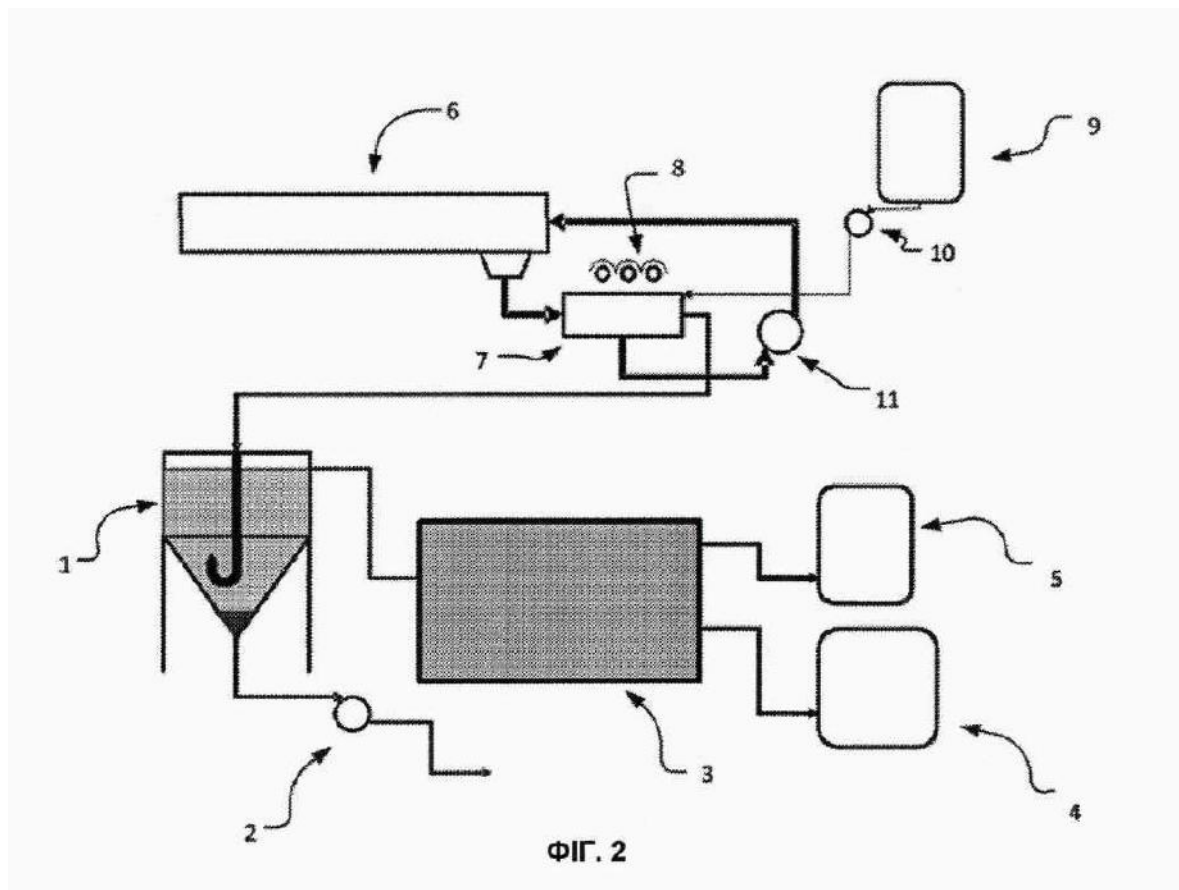
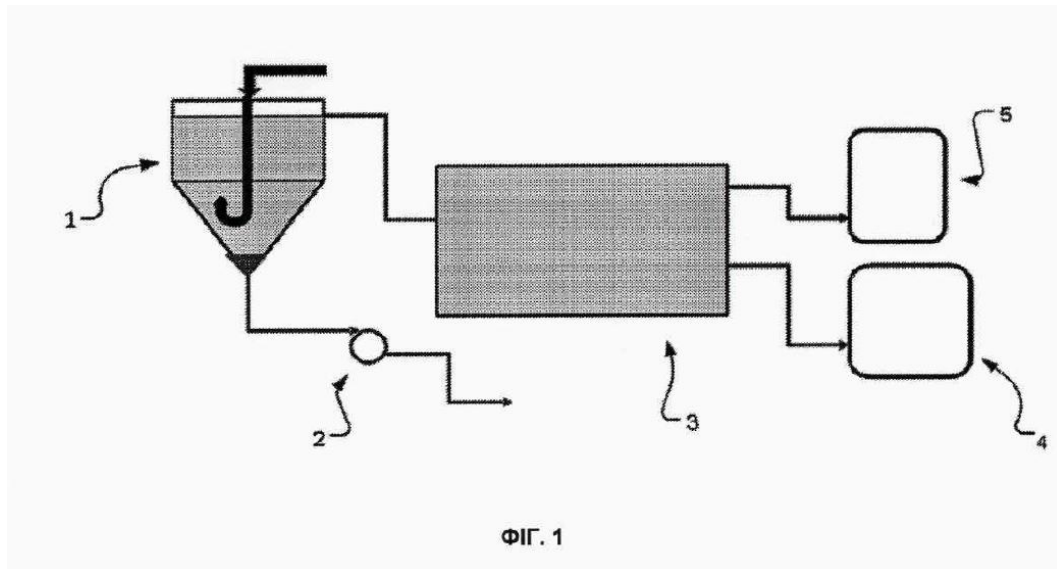
- 5 Як показують результати, ефект змінення початкового значення pH є значним при його змінненні від 4 до 3 (кількість аміаку знижується з 1795 мг/л до 18 мг/л). Аналогічним чином, коли значення pH зростає з 11 до 12, відбувається значне послаблення утворення аміаку. Залежність TAN від pH ілюструється Фіг. 4.

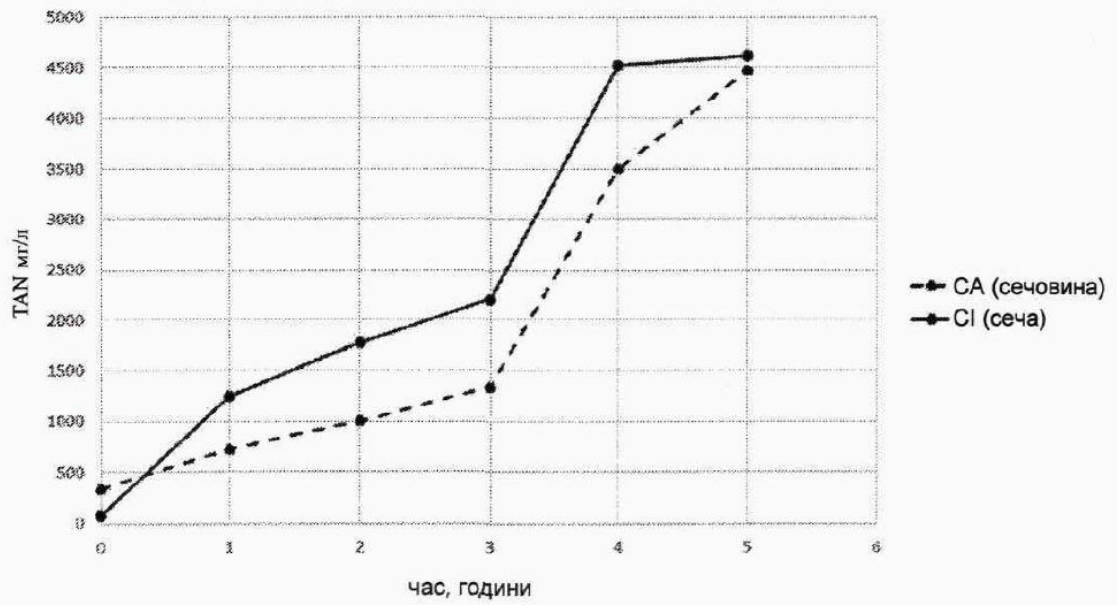
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 10 1. Спосіб переробки рідкої фракції відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, або збереження азоту у відходах ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, що включає наступні операції:
- (a) отримують рідку фракцію відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, з високим вмістом сечовини;
- 15 (b) проводять відстоювання зазначеної фракції з утворенням супернатанту і седименту;
- (c) подають супернатант у випарний блок; і
- (d) піддають супернатант операції випаровування, яку проводять за тиску, нижче атмосферного.
2. Спосіб за п. 1, в якому зазначений тиск складає 1-20 кПа, краще 2-10 кПа.
3. Спосіб за п. 2, в якому в результаті операції випаровування отримують фракцію сечовини і
- 20 конденсовану фракцію, що містить воду.
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, в якому рідку фракцію зазначених відходів отримують за допомогою наступних операцій:
- (i) збирають відходи ссавців, такі як відходи сільськогосподарських тварин;
- (ii) інгібують активність уреази у зібраних відходах;
- 25 (iii) сепарують матеріал відходів з інгібованою активністю уреази для отримання рідкої фракції відходів ссавців, таких як відходи сільськогосподарських тварин, з високим вмістом сечовини і фракції з низьким вмістом сечовини.
5. Спосіб за п. 4, в якому відходи збирають у приміщенні скотного двору за допомогою сепараційного засобу, який містить встановлену під щільною підлогою стійл конвеєрну стрічку або трубу і систему очищення підлоги і який безперервно транспортує матеріал відходів для
- 30 подальшої переробки.
6. Спосіб за п. 5, в якому конвеєрній стрічці надають невеликого нахилу, що відповідає куту з горизонтальною площиною, що становить 2°-8°, краще 3°-5°, ще краще 4°.
7. Спосіб за п. 6, в якому матеріал відходів, який збирають на операції (i), є рідким і зібраним як
- 35 рідкий матеріал відходів, що стікає з конвеєрної стрічки, що має невеликий нахил.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 4-7, в якому операцію (ii) інгібування здійснюють шляхом інгібування матеріалу відходів за допомогою фізичних або хімічних засобів або їх комбінації.
9. Спосіб за п. 8, в якому фізичне інгібування здійснюють за допомогою УФ випромінювання, краще щонайменше на двох різних довжинах хвиль.
- 40 10. Спосіб за п. 8, в якому хімічне інгібування здійснюють як оборотне і/або необоротне інгібування.
11. Спосіб за п. 10, в якому оборотне і/або необоротне інгібування здійснюють за допомогою доведення значення pH матеріалу відходів до  $pH \leq 3$  або  $pH \geq 12$ .
12. Спосіб за п. 10 або 11, в якому необоротне інгібування здійснюють використанням однієї або
- 45 більше з наступних речовин: N-(n-бутил)тіофосфорний триамід, саліцилгидроксамова кислота (СГКК) і тимол.
13. Спосіб за п. 12, в якому як необоротний інгібітор використовують саліцилгидроксамову кислоту в концентрації 45-55 мг/л, краще близько 50 мг/л.

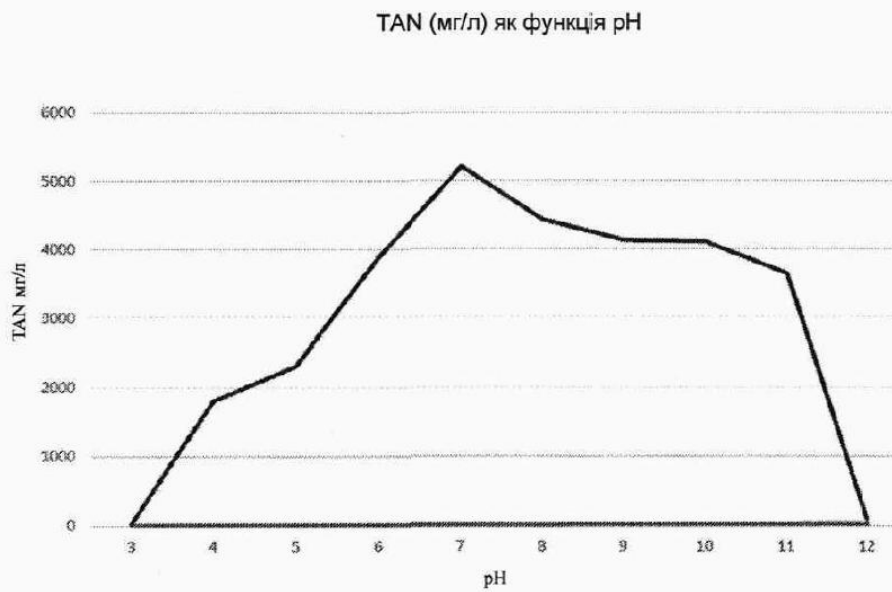
14. Спосіб інгібування уреазы в рідкій фракції матеріалу відходів сільськогосподарських тварин або отримання рідини з високим вмістом сечовини і/або збереження азоту в матеріалі відходів сільськогосподарських тварин, що включає наступні операції:

- 1) отримують матеріал відходів сільськогосподарських тварин у формі рідких відходів;
- 5 2) здійснюють інгібування уреазы, присутньої в матеріалі відходів, при цьому операцію (2) інгібування здійснюють за допомогою однієї або більше з наступних дій: доводять значення рН матеріалу відходів до  $\text{pH} \leq 3$  або до  $\text{pH} \geq 12$ ; використовують один або більше інгібіторів, які вибирають з N-(n-бутил)тіофосфорного триаміду, саліцилгідроксамової кислоти, тимоли і будь-якої з їх комбінацій;
- 10 3) переробляють матеріал відходів з інгібованою уреазою, отриманою при здійсненні операції (2) відповідно до способу згідно з будь-яким з пп. 1-13.





ФІГ. 3



ФІГ. 4