



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **434853**

(51) Int.Cl.
C05F 11/02 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **30.07.2020**

(54) **Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych
z naturalnych surowców organicznych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.01.2022 BUP 05/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
12.12.2022 WUP 50/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
JÓZEF HOFFMANN, Wrocław, PL
MARTA HUCULAK-MĄCZKA,
Kąty Wrocławskie, PL
DOMINIK NIEWEŚ, Godziesze Małe, PL
KRYSTYNA HOFFMANN, Wrocław, PL
EWELINA KLEM-MARCINIAK, Kiełczów, PL
JAKUB ZIELIŃSKI, Wrocław, PL
MACIEJ KANIEWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL
MAGDALENA BRAUN-GIWERSKA, Potaśnia, PL
MARCIN BIEGUN, Cięcina, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z materiałów węglonośnych we wspomaganym procesie ich ekstrakcji znajdujący zastosowanie zwłaszcza w rolnictwie, chemii, farmacji, medycynie i szeroko rozumianym przemyśle spożywczym do komponowania żywności funkcjonalnej.

Ze względu na liczne, cenne właściwości substancji humusowych, preparaty otrzymane z alternatywnych materiałów organicznych, będących ich bogatym źródłem, jakimi są surowce węglonośne o różnym stopniu karbonizacji, znajdują wiele rozmaitych zastosowań w różnych dziedzinach przemysłu. Najszerzej wykorzystywana jest jednak frakcja kwasów huminowych w rolnictwie. Znane są z literatury patentowej dokumenty dotyczące zarówno sposobu wytwarzania preparatów nawozowych z zastosowaniem substancji humusowych jako produktu modyfikacji chemicznej surowca będącego ich źródłem, jak i wprost sposobu otrzymywania preparatów humusowych wykorzystywanych w procesach nawożenia gleby lub do produkcji nawozów.

Ekstrakcja alkaliczna jest podstawowym zabiegiem wykorzystywanym w procesie otrzymywania substancji humusowych z różnego rodzaju materiałów organicznych. Poszczególne dokumenty patentowe dotyczące ich pozyskiwania są z reguły modyfikacją metody z zastosowaniem czynnika alkalicznego, prowadzonej w różnym zestawieniu parametrów fizycznych, chemicznych czy biologicznych. Czynniki te mogą intensyfikować ekstrakcję kwasów humusowych z danego materiału organicznego, zarówno poprzez ich zastosowanie przed, jak i w następstwie właściwej ekstrakcji alkalicznej.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US5004831 (A1) znana jest metoda pozyskiwania kwasów huminowych z materiałów poddanych wcześniej procesowi utlenienia. Metoda ta obejmuje etap mieszania utlenionego węgla z alkalicznym roztworem, w szczególności z roztworem zasady sodowej, następnie mieszaninę ogrzewa się w zakresie temperatury 100–180°C pod odpowiednim ciśnieniem zapobiegającym parowaniu wody i utrzymuje w podwyższonej temperaturze, z reguły nie dłużej niż 2 godziny, co według opisu wystarcza, aby wyodrębnić z utlenionego materiału znaczną ilość dostępnych kwasów humusowych. Do wytrącenia kwasów huminowych twórcy patentu zaproponowali silne kwasy mineralne jak HCl czy H₂SO₄. Metoda utlenienia węgla stanowiącego wyjściowy surowiec w procesie pozyskiwania kwasów huminowych zgodnie z powyższym zgłoszeniem jest przedmiotem innych opisów patentowych, w tym opisu patentowego ZA899232B. Proces utlenienia, w tym przypadku węgla, przebiega w suchej fazie przy pomocy tlenu lub mieszaniny tlenu i azotu w reaktorze ze złożem fluidalnym. Węgiel o wielkości cząstek w zakresie od 100 µm do 3 mm, podgrzewa się do temperatury 150 do 300°C w czasie od 30 do 600 minut. Procedura utlenienia węgla tlenem lub powietrzem w fazie suchej została ujawniona również w opisie europejskiego opisu patentowego nr EP0272737 (B1).

Z polskiego opisu patentowego nr PL 166644 (B1) znany jest sposób wytwarzania kwasów huminowych z węgla, zgodnie z którym węgiel utlenia się w fazie suchej za pomocą tlenu lub mieszaniny tlen-azot, zwłaszcza powietrza, w reaktorze ze złożem fluidalnym, z użyciem węgla o cząstkach wielkości do 3 mm, w temperaturze 150–300°C, przy ciśnieniu cząstkowym tlenu 68,7–490,5 kPa i czasie zetknięcia 30–600 minut, przy czym część gazów odlotowych z reaktora zawraca się do reaktora po ochłodzeniu ich do temperatury 50–100°C. Nawiązując do zagadnienia regenerowanych kwasów huminowych pochodzących z węgla, według europejskiego zgłoszenia nr EP0364025 (A2) wyodrębnienie wyłącznie niskocząsteczkowej, charakteryzującej się alifatyczną budową frakcji kwasów huminowych, wymaga użycia metanolu w warunkach nadkrytycznych. Proces utlenienia węgla za pomocą tlenu w fazie wodnej, w środowisku kwaśnym jest przedmiotem europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0786491 (A2), które przedstawia metodę pozyskiwania utlenionych kwasów humusowych w wyniku tlenowo-alkalicznego procesu. Sposób zakłada reakcję materiału bogatego w kwasy humusowe z tlenem, w środowisku zasadowym, w temperaturze od 100 do 200°C przez co najmniej ½ godziny, ale zwykle w ciągu 1–2 godzin, co pozwala na otrzymanie utlenionych kwasów humusowych z wydajnością co najmniej 70%, a które charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością przy tak niskim pH jak 2,9.

Przedstawione metody wytwarzania kwasów huminowych charakteryzują się jednak wysokim kosztem reagentów w stosunku do wartości otrzymanego produktu, długim czasem trwania procesu oraz niską selektywnością procesu wyodrębniania kwasów huminowych. Prowadzenie procesu w podwyższonej temperaturze czy obróbka cieplna wyjściowego surowca generuje ponadto dodatkowe koszty wytwarzania, a w wielu przypadkach stosowanie zbyt wysokiej temperatury może doprowadzić do zniszczenia struktury uzyskanych frakcji i jej dezaktywacji.

W europejskim opisie patentowym nr EP0117223 (B1) ujawniono złożony proces produkcji zarówno kwasów huminowych, fulwowych jak i półproduktów z torfu, gleby torfowej oraz innych humusowych materiałów organicznych w celu wykorzystania ich w rolnictwie, chemii, farmaceutyce, medycynie i szeroko rozumianym przemyśle oraz innych dziedzinach gospodarki. Proces według wynalazku opiera się na dwóch cyklach. Pierwszy obejmuje produkcję kwasów huminowych i fulwowych oraz nawozów płynnych i stałych lub materiałów wykorzystywanych w produkcji nawozów. Drugi dotyczy otrzymywania substancji bogatej w kwasy humusowe i pozbawionej składników mineralnych (żelaza, glinu itp.). Kompleksowa metoda przetwarzania kaustobiotyków typu węglowego, głównie węgla brunatnego i leonardytu w humusowe nawozy organiczne oraz organiczno-mineralne, a także preparaty do produkcji brykietów uzyskiwanych z uwzględnieniem wydajności kluczowych procesów w przepływie ciągłym jest przedmiotem zgłoszenia patentowego EP3135655 (A1). Zgodnie z opisem proces technologiczny uwzględnia przeprowadzanie procesów ługowania opartych na roztworach wodnych, gdy stosunek ciecz : ciało stałe jest bliskie 2, przeprowadzanie procesów zakwaszania z wytrąceniem kwasów huminowych z fazy ciekłej w postaci skoagulowanej pulpy, przeprowadzanie procesów mechanicznego rozdziału faz w polu odśrodkowym, przeprowadzanie mechanicznej aktywacji w fazie ciekłej i dyspergowanie kompozycji reakcyjnych poprzez mielenie oraz zastosowanie recyklingu wody w układzie, w tym wytwarzanie rozpuszczalnych w wodzie kwasów humusowych, brykietów paliwowych, które są wykorzystywane do wytwarzania ciepła procesowego oraz możliwość wytwarzania szerokiej gamy innych produktów. Mechanoaktywacja i/lub aktywacja mechanochemiczna są stosowane w proponowanym wynalazku z dynamiczną ekspozycją mediów przekształcanych w zakresie częstotliwości dźwiękowych i infradźwiękowych. Znany jest również sposób otrzymywania organiczno-mineralnych nawozów na bazie substancji humusowych wykorzystujących ultradźwięki, ujawniony w zgłoszeniu nr RU2350587 (C1), w którym mieszaninę roztworu alkalicznego o minimalnym pH 12 z dowolnym surowcem węglowym poddaje się dyspersji kawitacyjnej poprzez działanie promieniowania ultradźwiękowego przy specyficznym stosunku mocy wynoszącym 1–4 W na 1 cm³ przez 5–15 minut. Następnie do mieszaniny dodaje się kwas fosforowy w ilości wystarczającej do obniżenia pH do poziomu 2–1 i mieszaninę ponownie poddaje się działaniu promieniowania ultradźwiękowego o tych samych parametrach w tym samym zakresie czasowym co powyżej, po czym uzyskany roztwór miesza się z pewną ilością alkaliów zapewniających neutralizację roztworu do pH 7 do 7,5, a mikroskładniki odżywcze wprowadza się do zawiesiny kwasów humusowych. W efekcie otrzymuje się tylko jeden rodzaj produktu – balastowy roztwór kwasów humusowych (w postaci zawiesiny, żelu różnych form substancji humusowych) z mikroelementami. Znany jest sposób wytwarzania koncentratu kwasów huminowych z węgla brunatnego z opisu patentowego nr RU2473527 (C2). Jest to metoda obejmująca mielenie węgla brunatnego do uzyskania mikrocząstek, przygotowanie zawiesiny w słabo alkalicznym roztworze i ekstrakcję kwasów huminowych. Sposób polega na tym, że węgiel poddawany jest dwustopniowemu mieleniu, a podczas mechanicznego mieszania zawiesinę mikrocząstek węgla w ekstrakcji poddaje się działaniu ultradźwięków przez 7 do 15 minut, a następnie oddziela się fazę stałą od fazy ciekłej poprzez sedymentację nierozpuszczalnej pozostałości węgla, a do fazy ciekłej wprowadza się kwas chlorowodorowy i, po co najmniej 24 godzinach, układ rozdziela się na fazę wodną, którą zawraca się do mieszalnika i kwasy huminowe o stężeniu 90%, 70% i 40% mas. Z rosyjskiego opisu patentowego nr RU2316227 (C1) znany jest sposób wytwarzania płynnych preparatów paszowych, który obejmuje wytwarzanie kwasów humusowych i ich soli z wcześniej wysuszonego do 20–35% mas. wilgotności torfu lub węgla brunatnego poprzez dyspersję kawitacyjną surowca w wodnym roztworze alkalicznym, aż do całkowitego uwolnienia kwasów humusowych a następnie ich soli na drodze dyspersji kawitacyjnej przy użyciu wodorotlenków i węglanów sodu i potasu aż do otrzymania temperatury 80–900°C. Technologia ta nie zapewnia jednak możliwości kontrolowania składu i ilości składników odżywczych w otrzymanym produkcie, a w konsekwencji nie jest możliwe uzyskanie wysokiej jakości produktu o stabilnych właściwościach konsumenckich. Ponadto wymaga dużych nakładów energetycznych i ekonomicznych. Inny proces wykorzystujący dyspersję ultradźwiękową do wytwarzania preparatów humusowych został opisany w opisie patentowym nr RU2491266 (C2), w którym materiał bogaty w substancje humusowe poddaje się działaniu strumienia powietrza lub pary za pomocą generatora strumieniowego o natężeniu promieniowania ultradźwiękowego powyżej 10 W/cm² bez użycia chemikaliów. W efekcie otrzymuje się tzw. preparat ultrahumusowy zawierający rozpuszczalne w wodzie zarówno kwasy fulwowe jak i huminowe i ewentualnie składniki odżywcze zawarte w samym surowcu, a których ilość jest niewystarczająca, a forma nieprzyswajalna dla roślin w przypadku stosowania wspomnianych preparatów w nawożeniu.

Celem wynalazku było opracowanie wydajnej technologii przetwarzania surowców węglonośnych z wykorzystaniem ultradźwięków na funkcjonalne produkty humusowe stanowiące odrębne frakcje kwasów huminowych i fulwowych oraz ich soli wzbogaconych w składniki odżywcze takie jak: N, P, K.

Kwasy fulwowe dzięki mniejszej masie cząsteczkowej, większej zawartości grup funkcyjnych, a zatem większej aktywności biologicznej niż kwasy huminowe, mają duży potencjał aplikacyjny w różnych dziedzinach przemysłu w tym w rolnictwie, choć zazwyczaj występują jako poboczna składowa preparatów humusowych. Substancje humusowe wykorzystywane są obecnie również w kąpielach borowinowych, kosmetyce oraz jako komponenty w suplementach diety czy preparatach paszowych. W tym przypadku znaczącą rolę odgrywają kwasy fulwowe i to właśnie one dzięki potencjalnym właściwościom antywirusowym, przeciwnowotworowym, antyoksydacyjnym i przeciwzapalnym stanowią cenną substancję leczniczą czy komponent żywności funkcjonalnej. Kompleksowe ujęcie wydajnego procesu pozyskiwania obu cennych frakcji jest zatem niezmiernie istotne, a połączenie procesu ich pozyskiwania z surowców węglowych z wykorzystaniem różnej konfiguracji komponentów nawozowych pozwala na wzbogacenie tego rodzaju preparatów w niezbędne składniki odżywcze.

Biorąc pod uwagę zrównoważone nawożenie, konieczność zwiększenia stopnia przyswajalności składników pokarmowych, a jednocześnie uwzględniając potrzebę racjonalnego gospodarowania surowcami mineralnymi, opracowanie nowych receptur preparatów wykorzystujących naturalne materiały organiczne jako źródło substancji humusowych wzbogacone w składniki nawozowe jest właściwym kierunkiem działań.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania funkcjonalnych produktów humusowych wzbogaconych w składniki odżywcze N, P, K charakteryzujący się tym, że w pierwszym etapie surowy materiał węglonośny poddaje się procesowi aktywacji roztworem H_3PO_4 lub HNO_3 do uzyskania pH mieszaniny niższego niż 3, w drugim etapie dodaje się roztwór H_3PO_4 lub HNO_3 , przy zachowaniu stosunku surowiec wyjściowy do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów z zakresu 1 : 5–1 : 15, po czym mieszaninę neutralizuje się roztworem KOH lub $NH_3 \cdot H_2O$ i poddaje procesowi ekstrakcji roztworem KOH lub $NH_3 \cdot H_2O$, następnie oddziela się osad od właściwego ekstraktu substancji humusowych wzbogaconego w składniki odżywcze takie jak N, P, K, z którego wytrąca się kwasy huminowe poprzez dodanie kwasów H_3PO_4 lub HNO_3 o stężeniu do 50% mas. i oddziela się produkty w postaci kwasów huminowych i kwasów fulwowych, przy czym proces aktywacji i/lub proces ekstrakcji wspomagany jest ultradźwiękami.

Korzystnie, gdy stosuje się surowiec węglowy wybrany jest z grupy: węgiel brunatny, leonardyt, torf lub węgiel kamienny o wyjściowej wielkości cząstek nie większej niż 30 mm. Najkorzystniej, gdy wyjściowa wielkości cząstek surowca węglowego wynosi 15 mm.

Korzystnie, gdy w pierwszym etapie, w procesie aktywacji używa się roztworu H_3PO_4 o stężeniu od 5 do 30% mas. lub roztworu HNO_3 o stężeniu od 3 do 30% mas.

Korzystnie, gdy w drugim etapie w procesie aktywacji używa się roztworu H_3PO_4 o stężeniu od 1 do 5% mas. lub roztworu HNO_3 o stężeniu od 0,5 do 3% mas., tak aby stosunek surowca wyjściowego do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów H_3PO_4 lub HNO_3 wynosił 1 : 10.

Korzystnie, gdy do neutralizacji mieszaniny stosuje się roztwór KOH o stężeniu od 3 do 10% mas lub roztwór $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu od 2 do 10% mas. Najkorzystniej do neutralizacji mieszaniny stosuje się 3% mas. roztwór KOH lub 5% mas. roztwór $NH_3 \cdot H_2O$.

Korzystnie, gdy do procesu ekstrakcji stosuje się roztwór KOH o stężeniu od 0,5 do 3% mas. lub roztwór $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu od 0,3 do 2% mas., w ilości pozwalającej na uzyskanie pH mieszaniny od 10 do 13,5.

Korzystnie, gdy proces aktywacji i/lub proces ekstrakcji wspomagany jest ultradźwiękami o częstotliwości 25–60 kHz i mocy od 5 do 300 W.

Korzystnie, gdy czas aktywacji lub ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami wynosi od 5 do 60 minut.

Zaletą wynalazku jest to, że użyte roztwory zostały tak dobrane i wprowadzone w takiej kolejności, aby finalnie utworzyć roztwory soli, które pozwolą na otrzymanie produktów humusowych z odpowiednią wydajnością, a które mogą stanowić źródła składników pokarmowych dla roślin.

Surowce węglonośne, w zależności od pozycji w szeregu procesu uwęglenia, a w konsekwencji techniczno-chemicznych parametrów i predyspozycji wykorzystania ich w celach pozaenergetycznych, przed procesem ich przetwarzania na produkty humusowe, zgodnie z ideą wynalazku, powinny w razie potrzeby, zostać poddane odpowiedniej obróbce. Większe rozdrobnienie surowca daje możliwość wzrostu jego powierzchni aktywnej oraz porowatości masy poddawanej procesom fizykochemicznym, co w konsekwencji umożliwia wzrost obszaru kontaktu materiału ze stosowanymi roztworami. Mielenie surowca wymagającego jego rozdrobnienia, prowadzi się w fazie ciekłej w pierwszym etapie procesu

z roztworami kwasów mineralnych, a sam materiał przed jego obróbką nie poddaje się energochłonnemu procesowi suszenia. Okazało się, że wstępne suszenie surowców węglowych, z których większość ma wysoką naturalną wilgotność, co czyni je lepкими, a ich mielenie staje się trudne z powodu przywierania do powierzchni urządzeń, zatykania kruszarek i młynów można z powodzeniem zastąpić mieleniem na mokro na etapie ich aktywacji.

Okazało się ponadto, że ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami to szybki, niewymagający podwyższonej temperatury prowadzenia procesu, który w porównaniu z ekstrakcją konwencjonalną oferuje wysoką odtwarzalność, w krótkim czasie, przy zmniejszonym zużyciu odczynników i niższym zapotrzebowaniu energetycznym, a jednocześnie przy zachowaniu dobrej wydajności procesu. Zastosowanie nowoczesnych technik w ekstrakcji kwasów humusowych z potencjalnych materiałów organicznych, pozwala usprawnić oraz zmniejszyć koszty tego procesu i skrócić czas jego prowadzenia, a stosując w procesie odpowiednią konfigurację roztworów stanowiących źródło fosforu, potasu i azotu, przyczynia się do wzbogacenia końcowego produktu o składniki wpływające korzystnie m.in. na wzrost i rozwój roślin. Kwasy huminowe i fulwowe, wzbogacone w składniki odżywcze, w zależności od zastosowanej konfiguracji roztworów, wytworzone sposobem według wynalazku, można stosować wprost lub po uprzedniej obróbce w rolnictwie, chemii, farmacji, medycynie i szeroko rozumianym przemyśle spożywczym do komponowania żywności funkcjonalnej.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wytwarzania funkcjonalnych produktów humusowych z materiałów węglonośnych z wykorzystaniem komponentów będących źródłem N, P, K w procesie wspomaganym ultradźwiękami.

Przykład 1

Surowy torf poddaje się aktywacji, wprowadzając do reaktora 10% mas. roztwór H_3PO_4 , w którym miesza się składniki i po ustaleniu kwaśnego odczynu mieszaniny dodaje się 1% mas. H_3PO_4 , aby stosunek surowca wyjściowego do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów wynosił 1 : 5, a następnie układ zobojętnia się roztworem $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu 10% mas. i poddaje ekstrakcji roztworem KOH o stężeniu 1,5% mas. w pH bliskim 13. Proces ekstrakcji prowadzi się przez 15 minut pod wpływem ultradźwięków o częstotliwości 45 kHz i mocy 200 W. Następnie oddziela się ekstrakt od pozostałości poekstrakcyjnej, a kwasy huminowe będące jednym z produktów wzbogaconych w składniki odżywcze, wytrąca poprzez zakwaszenie środowiska do pH około 2 przy użyciu 10% mas. roztworu H_3PO_4 . Roztwór poekstrakcyjny po oddzieleniu kwasów huminowych jedną ze znanych metod rozdzielania faz, stanowi gotowy produkt zawierający kwasy fulwowe lub półprodukt do dalszej obróbki.

Przykład 2

Surowy torf i 7% mas. roztwór HNO_3 wprowadza się do reaktora, tak by układ zakwasić do pH bliskiego 2, a następnie dodaje się tyle 2% mas. roztworu HNO_3 , aby stosunek surowca wyjściowego do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów HNO_3 wynosił 1 : 5. Po dokładnym wymieszaniu reagentów do reaktora w celu neutralizacji mieszaniny wprowadza się 7% mas. roztwór KOH i następnie przeprowadza się ekstrakcję przy użyciu 3% mas. roztworu KOH pod wpływem ultradźwięków o częstotliwości 40 kHz i mocy 150 W, pod normalnym ciśnieniem w ciągu 15 minut. Następnie uzyskany ekstrakt humusowy oddziela się od pozostałości poekstrakcyjnej, a kwasy huminowe wytrąca się poprzez zakwaszenie środowiska do około pH = 1,5 przy użyciu 15% mas. roztworu H_3PO_4 . Po upływie 6 h, masę reakcyjną rozdziela się, uzyskując kwasy huminowe w postaci żelu lub produkt stały po uprzednim pozbyciu się wody oraz roztwór kwasów fulwowych, gotowy do zateżenia w celu otrzymania pożądaných właściwości.

Przykład 3

Surowy węgiel brunatny bez zbędnego suszenia o wyjściowej wielkości cząstek nie większej niż 30 mm poddaje się równoczesnej aktywacji i procesowi rozdrobnienia, wprowadzając do reaktora 20% mas. roztwór H_3PO_4 , w którym miesza się składniki i po ustaleniu pH = 2 mieszaniny dodaje się 5% mas. H_3PO_4 , aby stosunek surowca wyjściowego do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów wynosił 1 : 7. Następnie mieszaninę neutralizuje się 10% mas. roztworem KOH i w celu ekstrakcji substancji humusowych składający się z kwasów huminowych i fulwowych oraz ich soli, do reaktora ekstrakcyjnego dodaje się tyle 3% mas. roztworu KOH, aby układ osiągnął pH bliskie 13. Składniki miesza się pod wpływem ultradźwięków o częstotliwości 60 kHz i mocy 200 W przez 30 minut. Po rozdzielaniu masy reakcyjnej na część nierozpuszczalną i ekstrakt substancji humusowych wzbogaconych w 2 z 3 wprowadzanych podczas procesu składników odżywczych, do fazy ciekłej wprowadza się 20% mas. roztwór HNO_3 do uzyskania pH poniżej 2 i pozostawia całość na 3 h. Wytrącone kwasy huminowe

oddziela się od roztworu kwasów fulwowych, uzyskując tym samym dwa odrębne produkty o różnych właściwościach i możliwym zastosowaniu.

Przykład 4

Surowy torf poddaje się aktywacji poprzez dodanie 10% mas. roztworu H_3PO_4 , tak aby pH układu było bliskie 2. Następnie dodaje się taką ilość 4% mas. roztworu H_3PO_4 , aby stosunek masowy surowca torfowego do sumarycznej ilości użytych roztworów wynosił 1 : 10. Proces aktywacji surowca przeprowadza się z wykorzystaniem pola ultradźwiękowego o częstotliwości 25 kHz i mocy 100 W w czasie 20 minut. Następnie układ zobojętnia się roztworem $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu 10% mas. W kolejnym etapie dodaje się 2% mas. roztwór KOH, aż do osiągnięcia wartości pH wynoszącej co najmniej 11, i prowadzi proces ekstrakcji poszczególnych frakcji substancji humusowych z wykorzystaniem procesu wspomaganego ultradźwiękami o częstotliwości 50 kHz i mocy 200 W przez 40 minut, po czym układ zobojętnia się z wykorzystaniem 8% mas. roztworu $NH_3 \cdot H_2O$. Następnie, z użyciem znanych metod, rozdziela się roztwór substancji humusowych od pozostałości poekstrakcyjnej. Fazę ciekłą zakwasza się z wykorzystaniem 15% mas. roztworu HNO_3 do wartości pH poniżej 3, celem wytrącenia frakcji kwasów huminowych i pozostawia na 12 godzin. Ostatnim etapem jest rozdzielanie mieszaniny na 2 użyteczne frakcje: kwasy huminowe oraz kwasy fulwowe, przy czym każda z nich jest wzbogacona w komponenty nawozowe N, P, K.

Przykład 5

Surowiec torfowy, bez zbędnego suszenia, zadaje się 15% mas. roztworem HNO_3 , aż do uzyskania wartości pH na poziomie 2. W kolejnym etapie do układu dodaje się 3% mas. roztwór H_3PO_4 , tak aby stosunek surowca do wprowadzonej fazy ciekłej wynosił 1 : 5. Proces aktywacji surowca węglonośnego prowadzi się poprzez energiczne, mechaniczne mieszanie układu przez 45 minut, po czym układ zobojętnia się z wykorzystaniem roztworu KOH o stężeniu 5% mas. W kolejnym etapie dodaje się roztwór $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu 2% mas., tak aby końcowy stosunek masowy surowca do sumarycznej ilości użytych roztworów wodnych wynosił 1 : 10. Proces wyodrębnienia z surowca poszczególnych frakcji substancji humusowych prowadzi się w procesie wspomaganym ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz i mocy 175 W przez 45 minut. Następnie, po oddzieleniu faz znanymi metodami, roztwór zadaje się 10% mas. roztworem H_3PO_4 , aż do uzyskania wartości pH na poziomie 2, celem wytrącenia frakcji kwasów huminowych i pozostawia na 4 godziny. Ostatnim etapem jest rozdzielanie żelu kwasów huminowych od roztworu kwasów fulwowych, przy czym poszczególne produkty są wzbogacone w składniki nawozowe.

Przykład 6

Węgiel brunatny, rozdrobniony do cząstek o wielkości nie większej niż 30 mm, zadaje się roztworem HNO_3 o stężeniu 20% mas., aż do ustalenia pH mieszaniny na poziomie 2. Następnie wprowadza się 5% mas. roztwór H_3PO_4 , tak aby stosunek surowca do fazy ciekłej nie był niższy od 1 : 5. Proces aktywacji surowca węglowego prowadzi się z wykorzystaniem procesu wspomaganego ultradźwiękami o częstotliwości 30 kHz, mocy 150 W przez 60 minut. W kolejnym etapie dodaje się 10% mas. roztwór $NH_3 \cdot H_2O$ aż do uzyskania pH na poziomie 6, korzystnie 7. W celu wyodrębnienia poszczególnych frakcji substancji humusowych do układu reakcyjnego dodaje się 2% mas. roztwór KOH, tak aby ustalić pH na poziomie 12. Proces ekstrakcji prowadzi się poprzez energiczne mieszanie układu w temperaturze otoczenia w czasie 60 minut. Następnie od pozostałości poekstrakcyjnej oddziela się roztwór, który celem wyodrębnienia frakcji kwasów huminowych zakwasza się 30% mas. roztworem H_3PO_4 , aż do ustalenia pH na poziomie 2 i pozostawia na minimum 10 godzin. Wytrącony żel kwasów huminowych oddziela się od roztworu zawierającego kwasy fulwowe, przy czym oba produkty stanowią źródło substancji organicznej, wzbogaconej w azot, fosfor oraz potas.

Przykład 7

Węgiel brunatny poddaje się procesowi jednoczesnego rozdrabniania i aktywacji poprzez dodanie do surowca 25% mas. roztworu H_3PO_4 , celem zakwaszenia do wartości pH równej 2, następnie do reaktora wprowadza się 3% mas. roztwór HNO_3 , tak aby stosunek masowy surowca do fazy ciekłej wynosił 1 : 6. Po przeprowadzeniu procesu aktywacji, z wykorzystaniem metod pozwalających na intensywne, mechaniczne mieszanie układu przez 30 minut, dodaje się 7% mas. roztwór $NH_3 \cdot H_2O$, celem ustalenia wartości pH równej 6, korzystnie 7. Następnie wprowadza się 8% mas. roztwór KOH, tak aby pH wynosiło co najmniej 11, przy czym korzystne jest ustalenie wartości pH na poziomie 13. Ekstrakcję substancji humusowych prowadzi się w procesie wspomaganym ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz i mocy 200 W przez 60 minut w temperaturze otoczenia. Po oddzieleniu pozostałości poekstrakcyjnej od roztworu, z wykorzystaniem znanych metod rozdziela

faz, do ekstraktu wprowadza się 25% mas. roztwór HNO_3 , celem zakwaszenia do wartości pH w okolicach 2. Układ pozostawia się na 8 godzin. Po rozdzieleniu faz otrzymuje się frakcję kwasów huminowych, a także roztwór zawierający frakcję kwasów fulwowych, przy czym produkty są wzbogacone w substancje odżywcze N, P, K.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania funkcjonalnych produktów humusowych wzbogaconych w składniki odżywcze N, P, K **znamienny tym**, że w pierwszym etapie surowy materiał węglonośny poddaje się procesowi aktywacji roztworem H_3PO_4 lub HNO_3 do uzyskania pH mieszaniny niższego niż 3, w drugim etapie dodaje się roztwór H_3PO_4 lub HNO_3 , przy zachowaniu stosunku surowiec wyjściowy do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów z zakresu 1 : 5–1 : 15, po czym mieszaninę neutralizuje się roztworem KOH lub $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i poddaje procesowi ekstrakcji roztworem KOH lub $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, następnie oddziela się osad od właściwego ekstraktu substancji humusowych wzbogaconego w składniki odżywcze takie jak N, P, K, z którego wytrąca się kwasy huminowe poprzez dodanie kwasów H_3PO_4 lub HNO_3 o stężeniu do 50% mas. i oddziela się produkty w postaci kwasów huminowych i kwasów fulwowych, przy czym proces aktywacji i/lub proces ekstrakcji wspomagany jest ultradźwiękami.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się surowiec węglowy wybrany jest z grupy: węgiel brunatny, leonardyt, torf lub węgiel kamienny o wyjściowej wielkości cząstek nie większej niż 30 mm.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, wyjściowa wielkości cząstek surowca węglowego wynosi 15 mm.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie, w procesie aktywacji używa się roztworu H_3PO_4 o stężeniu od 5 do 30% mas. lub roztworu HNO_3 o stężeniu od 3 do 30% mas.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w drugim etapie w procesie aktywacji używa się roztworu H_3PO_4 o stężeniu od 1 do 5% mas. lub roztworu HNO_3 o stężeniu od 0,5 do 3% mas., tak aby stosunek surowca wyjściowego do wprowadzonej sumarycznej ilości roztworów H_3PO_4 lub HNO_3 wynosił 1 : 10.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do neutralizacji mieszaniny stosuje się roztwór KOH o stężeniu od 3 do 10% mas lub roztwór $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu od 2 do 10% mas.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że do neutralizacji mieszaniny stosuje się 3% mas. roztwór KOH lub 5% mas. roztwór $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do procesu ekstrakcji stosuje się roztwór KOH o stężeniu od 0,5 do 3% mas. lub roztwór $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu od 0,3 do 2% mas., w ilości pozwalającej na uzyskanie pH układu od 10 do 13,5.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces aktywacji i/lub proces ekstrakcji wspomagany jest ultradźwiękami o częstotliwości 25–60 kHz i mocy od 5 do 300 W.
10. Sposób według zastrz. 1 i 9, **znamienny tym**, że czas aktywacji lub ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami wynosi od 5 do 60 minut.