

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234524**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417256**

(22) Data zgłoszenia: **19.05.2016**

(51) Int.Cl.

**C05F 11/02 (2006.01)**

**C08H 99/00 (2010.01)**

**C07G 99/00 (2009.01)**

(54)

**Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**20.11.2017 BUP 24/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2020 WUP 03/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY SPÓŁKA AKCYJNA,  
Tarnów, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JÓZEF WIKIERAK, Tarnów, PL  
HALINA STOPA, Tarnów, PL  
PRZEMYSŁAW MALINOWSKI, Nysa, PL  
ZBIGNIEW WADACH, Tarnów, PL  
BOGUSŁAWA FRAŃCZAK-SZATKO, Tarnów, PL  
ELŻBIETA SARKOWICZ, Tarnów, PL  
BEATA SOBIECHOWSKA, Koszyce Małe, PL  
RENATA KOZIOL, Tarnów, PL  
PAWEŁ JANIGA, Pilzno, PL**

**PL 234524 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego w wieloetapowym procesie przemysłowym. Produkty humusowe znajdują szerokie zastosowanie w rolnictwie.

Intensywna gospodarka rolna, a co za tym idzie intensywne wykorzystywanie gleby prowadzi do jej degradacji poprzez wyjąłowanie. Małą zasobność gleby w substancję próchniczną można uzupełniać poprzez stosowanie kwasów humusowych samodzielnie lub w postaci kompozycji z nawozami stałymi lub ciekłymi.

Głównym składnikiem węgla brunatnych są wielkocząsteczkowe, polifunkcyjne, bezpostaciowe kwasy organiczne określane nazwą kwasów huminowych oraz ich sole oprócz tego, węgle brunatne zawierają kwasy hymetomelanowe, fulwowe, bituminy, huminy i inne. Największe jednak znaczenie posiadają kwasy huminowe i fulwowe. Struktura kwasów humusowych jest w dalszym ciągu przedmiotem badań, wiadomo jednak, że posiadają cenne właściwości dzięki którym znajdują szerokie zastosowanie głównie w rolnictwie. Kwasy humusowe posiadają dużą pojemność kationowymienną, która pomaga w zatrzymywaniu wilgoci i składników odżywczych w glebie, mają zdolność chelatowania pierwiastków, aby były bardziej dostępne dla roślin, zatrzymują rozpuszczalne w wodzie nawozy w strefach korzeniowych i uwalniają je do roślin według potrzeb, są bogate w substancje organiczne i mineralne niezbędne do wzrostu roślin, potrafią wspomagać odporność roślin na suszę, poprawiają kiełkowanie nasion, stymulują wzrost korzeni, unieszkodliwiają skutki występowania toksycznych chemikaliów oraz metali ciężkich w glebie.

Produkty zawierające kwasy humusowe mogą być otrzymywane z węgla brunatnego różnymi metodami. Znane jest, z opisu patentowego US 5688999, rozwiązanie polegające na utlenianiu węgla przy zastosowaniu różnych czynników utleniających, np. tlenu w środowisku kwaśnym, tlenu w środowisku zasadowym, jak również utlenianie tlenem lub mieszaniną tlenu i azotu w fazie gazowej – polski opis patentowy PL 166644. Niedoskonałość tych procesów polega głównie na wysokich kosztach wytwarzania związanych z koniecznością stosowania wysokiej temperatury (powyżej 100°C, a nawet do 300°C) oraz kosztownych reagentów. Ponadto do prowadzenia procesu konieczne jest wcześniejsze wysuszenie i zmielenie węgla. Należy dodać, że utlenianie węgla brunatnego w złożu fluidalnym, szczególnie tlenem, stwarza zagrożenie wybuchem.

Z opisu patentowego PL 186184 znany jest sposób wytwarzania sulfoalkilowanych kwasów huminowych poprzez sulfoalkilowanie kopaliny, w tym węgla brunatnego. Wytwarzanie sulfoalkilowanych kwasów huminowych polega na mieszanii rozdrobnionej kopaliny z aldehydem i środkiem sulfonującym. Powstałą zawiesinę alkaliczkuje się do pH 9–12. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 100–210°C pod ciśnieniem, po czym wydziela się i suszy koncentrat sulfoalkilowanych kwasów huminowych. Wytwarzanie kwasów huminowych tą metodą wiąże się z powstawaniem uciążliwych roztworów odpadowych oraz koniecznością stosowania szkodliwych dla zdrowia ludzkiego reagentów (formaldehyd), które mogą być emitowane z produktu.

Autorzy patentu PL 216479 proponują otrzymywanie kwasów huminowych z węgla brunatnych. Rozdrobniony węgiel brunatny poddaje się ekstrakcji roztworem NaOH (0,2–2,2%) i/lub KOH (0,3–3,1%) i/lub NH<sub>4</sub>OH (0,2–3,5%) z udziałem substancji kompleksujących takich jak pirofosforan sodu i/lub trójpolifosforan sodu i/ heksametafosforan sodu. Z otrzymanego ekstraktu wydziela się kwasy huminowe poprzez działanie roztworem kwasu siarkowego. Proces ten wymaga zastosowania węgla uprzednio wysuszonego do zawartości maksymalnie 10% wody oraz rozdrobnionego poniżej 0,5 mm. Dodatkową uciążliwość tego procesu jest powstawanie odpadowego gipsu.

Według opisu patentowego RU 2469995 węgiel brunatny o zawartości wody do 20% rozdrabnia się i rozdziela na frakcje o określonym uziarnieniu. Cząstki węgla o rozmiarze poniżej 0,5 mm poddaje się obróbce ze stałym suchym czynnikiem alkalicznym poprzez intensywne mieszanie w temperaturze 40–80°C.

Frakcję 0,5–2,0 mm poddaje się obróbce wodnym roztworem reagenta alkalicznego, utrzymując pH mieszaniny reakcyjnej w zakresie 10,0–10,5. Temperaturę utrzymuje się w zakresie 40–80°C. Roztwór otrzymany w wyniku reakcji oczyszcza się z substancji nierozpuszczalnych poprzez wirowanie, a następnie zatęża się przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem i suszy w złożu fluidalnym w temperaturze 130–140°C. Niedoskonałością procesu według tego rozwiązania jest konieczność wcześniejszego suszenia i mielenia węgla oraz wysokie nakłady energetyczne na zatężanie wyparne roztworu.

Nieoczekiwanie okazało się, że produkty humusowe można otrzymywać z węgla brunatnego z bardzo dobrą wydajnością bez konieczności jego wcześniejszego suszenia.

Zgodnie z wynalazkiem proponowany sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego w wieloetapowym procesie przemysłowym charakteryzuje się tym, że surowy węgiel brunatny poddaje się procesowi ekstrakcji czynnikiem alkalicznym, roztworem KOH i/lub NaOH i/lub NH<sub>4</sub>OH, o stężeniu 3,2–5,3%, przy jednoczesnym rozdrabnianiu węgla w I° ekstrakcji do uzyskania wielkości cząstek nie większych niż 0,5 mm, korzystnie 0,2 mm, a po oddzieleniu stałej pozostałości od roztworu, roztwór zatęża się za pomocą filtracji membranowej i/lub neutralizuje czynnikiem o odczynie pH poniżej 7, korzystnie kwasem siarkowym, zaś stałą pozostałość poddaje się ponownie ekstrakcji –II° ekstrakcji, permeatem z procesu zatężania, który następnie zawraca się do I° ekstrakcji, a zatężony i/lub zneutralizowany roztwór zawierający produkty humusowe suszy się w temperaturze nie wyższej niż 60°C, a stałą pozostałość z II° ekstrakcji kieruje się do dalszego wykorzystania.

Korzystnie stężenie czynnika alkalicznego wynosi 3,4%–4,7%.

Korzystnie neutralizację zatężonych kwasów humusowych prowadzi się za pomocą kwasu siarkowego.

Korzystnie zatężony i/lub zneutralizowany roztwór suszy się w temperaturze od 45°C do 50°C.

Produkty humusowe wykorzystywane są w procesach nawożenia gleby lub do produkcji nawozów.

Stała pozostałość z II° ekstrakcji może być wykorzystana do produkcji paliwa alternatywnego.

Proces otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego składa się z kilku etapów.

- Równoczesnej ekstrakcji alkalicznej i rozdrabniania węgla brunatnego – I° ekstrakcji,
- oddzielenia roztworu kwasów humusowych od stałej pozostałości,
- zatężania roztworu kwasów humusowych,
- II° ekstrakcji z pozostałości stałej po I° z wykorzystaniem permeatu z procesu zatężania,
- neutralizacji zatężonego roztworu kwasów humusowych,
- suszenia zatężonego roztworu kwasów humusowych.

Ekstrakcję kwasów humusowych z węgla brunatnego prowadzi się w dwóch etapach, I° ekstrakcji – równocześnie z rozdrabnianiem bez konieczności wcześniejszego suszenia i rozdrabniania węgla brunatnego, przy użyciu roztworu KOH o stężeniu 3,2%–5,3%, korzystnie 3,4%–4,7%. Proces rozdrabniania węgla prowadzony jest do uzyskania wielkości cząstek max. 0,5 mm, korzystnie 0,2 mm. Proces rozdrabniania prowadzi się przy wykorzystaniu homogenizatora przy czym prowadzenie procesu rozdrabniania z jednoczesnym procesem ekstrakcji wydłuża czas prowadzenia ekstrakcji I°, a co za tym idzie ma wpływ na uzyskany stopień ekstrakcji. Proces rozdrabniania i ekstrakcji I° prowadzi się przez okres nie krótszy niż 1 h. Następnie oddziela się roztwór od stałej pozostałości. Otrzymany ekstrakt stanowi produkt handlowy rozpuszczalnych kwasów humusowych. Roztwór kwasów humusowych może być również poddany procesowi zatężania za pomocą filtracji membranowej uzyskując 2–4 krotne zatężanie, korzystnie 3 krotne zatężanie. Permeat, czyli roztwór po usunięciu kwasów humusowych w procesie zatężania za pomocą filtracji membranowej zostaje zawrócony do procesu rozdrabniania i ekstrakcji po wcześniejszym wykorzystaniu go w II° ekstrakcji do wydzielenia pożądanych substancji z pozostałości stałej oddzielonej po I° ekstrakcji. Produkt po zatężaniu, o stężeniu 15–25% zawartości rozpuszczalnych kwasów humusowych, stanowi produkt handlowy lub może być poddany procesowi suszenia w temperaturze nie przekraczającej 60°C. Roztwór po zatężeniu za pomocą filtracji membranowej może być poddany neutralizacji i/lub suszeniu.

Według wynalazku mielenie węgla prowadzi się w fazie ciekłej równocześnie z ekstrakcją. Ponadto okazało się, że zatężanie roztworu kwasów humusowych można prowadzić techniką membranową, a uzyskany permeat zawracać do procesu.

W procesie według wynalazku można uzyskać szeroką gamę produktów humusowych, w zależności od potrzeb Klientów.

Wszystkie produkty humusowe otrzymane w sposobie według wynalazku mogą być wykorzystane do nawożenia gleby lub do produkcji nawozów.

Dzięki rozwiązaniu ujawnionemu w opisie wynalazku, jako produkt uboczny procesu uzyskuje się jedynie węgiel pozbawiony kwasów humusowych, który może zostać wykorzystany do celów energetycznych, jako paliwo alternatywne lub jego składnik.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania oraz zilustrowano schematem na Fig. 1.

### Przykład 1

Surowy węgiel brunatny o uziarnieniu max. 20 mm poddano równoczesnemu procesowi rozdrobnienia i ekstrakcji w roztworze alkalicznym używając roztworu KOH o stężeniu 4,7%. Proces rozdrabniania prowadzony był przy wykorzystaniu procesu mielenia na mokro.

Proces ekstrakcji z rozdrabnianiem prowadzony był przez okres 2 h. Po oddzieleniu roztworu ekstrakcyjnego od stałej pozostałości otrzymano roztwór rozpuszczalnych kwasów humusowych o stężeniu 7,7%.

Pozostałość po pierwszym stopniu ekstrakcji może być skierowana do przerobu w dalszych etapach procesu lub po odwodnieniu stanowić produkt wykorzystywany w przemyśle energetycznym.

### Przykład 2

Proces otrzymywania ekstraktu kwasów humusowych prowadzono w warunkach jak w przykładzie 1, uzyskany ekstrakt o stężeniu 7,7% kwasów humusowych poddano zatężaniu za pomocą filtracji membranowej uzyskując roztwór kwasów humusowych o stężeniu 21% i permeat o stężeniu 0,12% kwasów humusowych. Permeat skierowano do II° ekstrakcji stałej pozostałości z I° ekstrakcji, a następnie jako ekstrakt II° ekstrakcji zawrócono do procesu rozdrabniania i ekstrakcji I°.

### Przykład 3

Proces otrzymywania ekstraktu kwasów humusowych prowadzono w warunkach jak w przykładzie 2, zatężony roztwór wysuszono w temperaturze nie przekraczającej 60°C. Uzyskano stały produkt o zawartości powyżej 70% rozpuszczalnych kwasów humusowych.

### Przykład 4

Roztwór kwasów humusowych uzyskanych jak opisano w przykładzie 2 poddano neutralizacji kwasem siarkowym, a następnie wysuszono w temperaturze nie przekraczającej 60°C.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego w wieloetapowym procesie przemysłowym, w którym następują procesy ekstrakcji alkalicznej, wyodrębnianie produktów końcowych, **znamienny tym**, że surowy węgiel brunatny poddaje się procesowi ekstrakcji czynnikiem alkalicznym, roztworem KOH i/lub NaOH i/lub NH<sub>4</sub>OH, o stężeniu 3,2–5,3%, przy jednoczesnym rozdrabnianiu węgla w I° ekstrakcji do uzyskania wielkości cząstek nie większych niż 0,5 mm, korzystnie 0,2 mm, a po oddzieleniu stałej pozostałości od roztworu, roztwór zatęży się za pomocą filtracji membranowej i/lub neutralizuje czynnikiem o odczynie pH poniżej 7, korzystnie kwasem siarkowym, zaś stałą pozostałość poddaje się ponownie ekstrakcji – II° ekstrakcji, permeatem z procesu zatężania, który następnie zawraca się do I° ekstrakcji, a zatężony i/lub zneutralizowany roztwór zawierający produkty humusowe suszy się w temperaturze nie wyższej niż 60°C, a stałą pozostałość z I° ekstrakcji kieruje się do dalszego wykorzystania.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie czynnika alkalicznego wynosi 3,4%–4,7%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że neutralizację zatężonych kwasów humusowych prowadzi się za pomocą kwasu siarkowego.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zatężony i/lub zneutralizowany roztwór suszy się w temperaturze od 45°C do 50°C.

## Rysunek

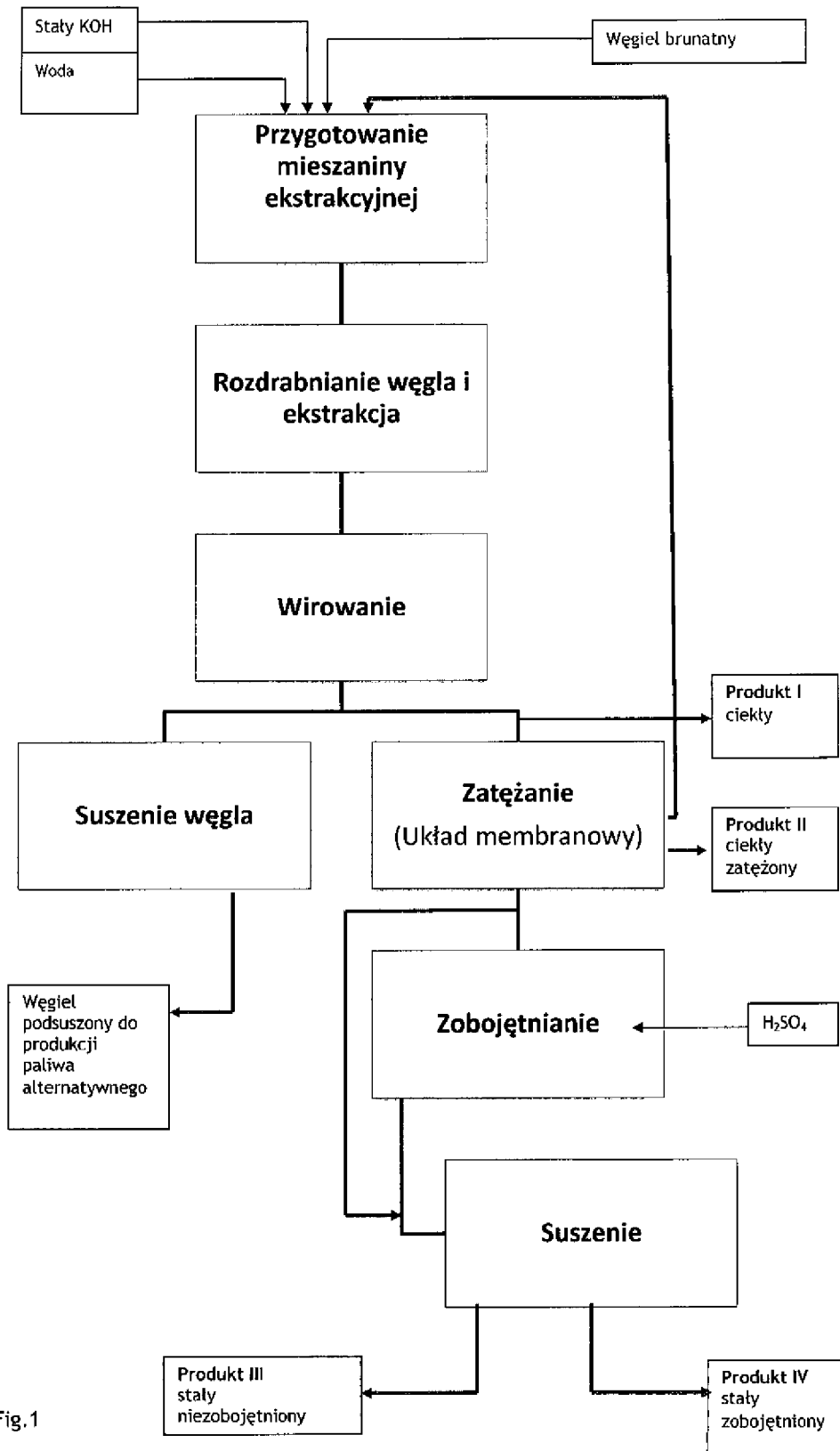


Fig.1