

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247047 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **441251**

(22) Data zgłoszenia: **2022.05.23**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.11.27 BUP 48/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.05 WUP 18/2025**

(51) MKP:

**C05F 11/02** (2006.01)

**C08H 99/00** (2010.01)

**A61K 35/10** (2015.01)

**C07G 99/00** (2009.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**KOPALNIA WĘGLA BRUNATNEGO SIENIAWA  
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ  
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ,  
Sieniawa-Osiedle Górnicze, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ZDZISŁAW BIK, Zabrze, PL  
ANNA BIK, Zbrostawice, PL  
ANDRZEJ BIK, Zabrze, PL  
AGNIESZKA BIK, Zabrze, PL  
RAFAL TOMASZEWSKI, Pieńsk, PL  
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL  
KONRAD MASŁOWSKI, Toporów, PL  
KAMILA MASŁOWSKA, Toporów, PL  
MAŁGORZATA OLEJARCZYK, Świerzno, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Janina Majchrzak, Poznań, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego**

**PL 247047 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania produktów humusowych, z węgla brunatnego, zwłaszcza soli kwasów humusowych, przy zastosowaniu alkalicznej ekstrakcji.

Substancje humusowe są szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym. Powstają podczas chemicznej i biologicznej degradacji pozostałości roślinnych i zwierzęcych. Występują w wodach, osadach i glebie. Jednakże do najbogatszych źródeł substancji humusowych należy torf oraz węgiel brunatny [F.J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons 1994]. Ze względu na złożoność i zmienność składu chemicznego, klasyfikacja substancji humusowych opiera się na ich rozpuszczalności w różnych zakresach pH. Na tej podstawie wyodrębniono związki o określonych właściwościach, czyli kwasy fulwowe, kwasy hymatomelanowe i huminowe, określane także wspólną nazwą jako kwasy humusowe oraz praktycznie nierozpuszczalne huminy [M.M. Kononova, *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badań*, Państwowe Wydaw. Rolnicze i Leśne 1968].

Najbardziej aktywne substancje humusowe to kwasy humusowe – fulwowe, hymatomelanowe i huminowe, które są rozpuszczalne w środowisku alkalicznym. Zakwaszenie alkalicznego roztworu kwasami mineralnymi powoduje wytrącenie kwasów hymatomelanowych i huminowych w postaci nierozpuszczalnego w wodzie osadu. Kwasy fulwowe w tych warunkach pozostają w roztworze.

Substancje humusowe są stosowane w farmacji, medycynie, kosmetologii, hodowli zwierząt i rekultywacji, a przede wszystkim w rolnictwie, jako biostymulatory w uprawie roślin. Preparaty o wysokiej zawartości kwasów humusowych zazwyczaj są stosowane w formie oprysków, dla których odpowiednią formą jest roztwór soli potasowych kwasów huminowych. W przypadku stosowania rozpuszczalnych soli huminowych, unika się etapu wytrącania nierozpuszczalnych form kwasów huminowych za pomocą kwasów mineralnych, generującego znaczne ilości ścieków zawierających kwasy fulwowe, których wyodrębnienie wymaga dodatkowych procesów.

Jedną z podstawowych metod otrzymywania kwasów humusowych jest alkaliczna ekstrakcja z bogatych w te związki materiałów naturalnych takich jak torf, sapropel, czy węgiel brunatny. W warunkach przemysłowych głównym surowcem do wytwarzania produktów humusowych jest węgiel brunatny, a w szczególności jego utleniona, słabo zmineralizowana forma – leonardyt.

Z polskiego opisu patentowego PL 216479, znany jest sposób, gdzie ekstrakcji alkalicznymi roztworami o stężeniu od 0,2–3,5%, z udziałem fosforanowych substancji kompleksujących, poddaje się węgiel brunatny o uziarnieniu od 0,05 mm do 0,50 mm, zawierający nie więcej niż 10% masowych wody. Ekstrakt otrzymany po oddzieleniu nierozpuszczalnego osadu, ze względu na niskie stężenia stosowanych roztworów alkalicznych, zawiera stosunkowo niskie stężenia rozpuszczonych kwasów huminowych, które wytrąca się poprzez zakwaszenie kwasem siarkowym.

Według opisu patentowego RU 2469995 węgiel brunatny wysuszony do zawartości wody poniżej 20% rozdrabnia się, a następnie 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. Otrzymany w wyniku reakcji roztwór, zawierający 10–12% rozpuszczonych soli kwasów huminowych, 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 obu procesów jest konieczność wcześniejszego suszenia i mielenia węgla oraz wysokie nakłady energetyczne na zatężanie i suszenie produktu.

Z opisu patentowego PL 234524, znany jest sposób, w którym produkty humusowe otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością z węgla brunatnego bez konieczności jego wcześniejszego suszenia, w wieloetapowym procesie przemysłowym. Zgodnie z tym wynalazkiem, 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 1 etapie 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 – w II etapie ekstrakcji, permeatem z procesu zatężania, który następnie zawraca się do 1 stopnia ekstrakcji. Zatężony i/lub zneutralizowany roztwór zawierający produkty humusowe suszy się w temperaturze nie wyższej niż 60°C, a stałą pozostałość z II stopnia ekstrakcji kieruje się do dalszego wykorzystania. Jak wynika z opisu, otrzymane w I etapie roztwory rozpuszczalnych kwasów humusowych nie przekraczają stężenia 8%, a po zatężaniu za pomocą filtracji membranowej osiągają stężenie do 21%. Stały produkt

o zawartości powyżej 70% rozpuszczalnych kwasów humusowych uzyskuje się w wyniku suszenia w temperaturze nie przekraczającej 60°C.

W opisanych sposobach, aby uzyskać alkaliczne ekstrakty rozpuszczalnych kwasów humusowych stosowano duży nadmiar wody, co najmniej 8–10-krotny (a nawet powyżej 20-krotny) w stosunku do ekstrahowanej substancji, co znacznie ułatwia operacje oddzielania roztworu zawierającego produkt od nierozpuszczonego osadu, ale powoduje, że w roztwory takie zawierają zazwyczaj mniej niż 10% rozpuszczalnych soli kwasów humusowych, co w przypadku transportu na większe odległości nie jest korzystne. Produkty stałe uzyskuje się w wyniku suszenia do uzyskania wilgotności około 15–30% i zawartości około 70–85% suchej masy. Takie produkty są dobrze rozpuszczalne w wodzie i posiadają formę korzystną do transportu. Podstawową wadą są bardzo duże nakłady energetyczne niezbędne do odparowania dużych ilości wody.

Nieoczekiwanie okazało się, że produkty o dużej zawartości związków humusowych w postaci soli kwasów humusowych, w formie substancji stałej, bardzo dobrze rozpuszczalnej w wodzie i niskiej zawartości składników nierozpuszczalnych, można uzyskać w praktycznie jednoetapowym procesie, przy praktycznie całkowitej eliminacji powstawania ścieków, bez konieczności dodatkowego zateżnienia i przy ograniczonych nakładach energetycznych.

Istota sposobu otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego, zwłaszcza w postaci soli kwasów humusowych, przy zastosowaniu alkalicznej ekstrakcji rozdrobnionego na mokro węgla brunatnego i wyodrębnieniu produktów po oddzieleniu od roztworu nierozpuszczalnych w wodzie pozostałości, według wynalazku polega na tym, że ekstrakcji za pomocą wodnego roztworu alkalicznego poddaje się węgiel brunatny, zwłaszcza typu leonardytu, o wilgotności 45 +/- 10%, zawierający powyżej 40% kwasów humusowych rozpuszczalnych w alkaliach i kwasowości całkowitej powyżej 400 meq/100 g, przy stosunku w mieszaninie ekstrakcyjnej suchej masy węgla brunatnego do roztworu jak 1:2 – 1:5, w temperaturze 30–70°C, korzystnie 55 +/- 5°C, a następnie w tej samej temperaturze usuwa się składniki nierozpuszczone za pomocą filtracji lub odwirowania, po czym otrzymany produkt schładza się do temperatury otoczenia.

Okazało się, że proces ekstrakcji efektywnie można przeprowadzić także przy ograniczonej ilości wody (stosunek węgiel brunatny : woda w mieszaninie ekstrakcyjnej wynoszący 1:2 do 1:5), co powoduje że powstający produkt zawiera powyżej 20–25% suchej masy i w temperaturze pokojowej (około 20°C), jest żelowatym ciałem stałym (w normalnych warunkach nie można wylać go z naczynia), bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie. Okazało się także, że w nieznacznie podwyższonej temperaturze do 50–60°C, lepkość takiego produktu gwałtownie się obniża, nawet 10<sup>3</sup> razy, co umożliwia stosunkowo prostą filtracją za pomocą filtrów, np. workowych. W efekcie uzyskuje się stały produkt (w temperaturze pokojowej) bez konieczności suszenia/odparowania wody, o wysokiej zawartości w kwasów huminowych i niewielkiej zawartości stałych, nierozpuszczalnych zanieczyszczeń o uziarnieniu poniżej 0,1 mm.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

#### Przykład 1

Miękki, ziemisty węgiel brunatny (typu leonardytu), o wilgotności około 50%, zawierający powyżej 45% kwasów humusowych rozpuszczalnych w alkaliach i kwasowości całkowitej powyżej 430 meq/100 g, zalano wodą demineralizowaną w stosunku 1:1. Biorąc pod uwagę wodę zawartą w węglu brunatnym, stosunek woda : ciało stałe wynosił 3:1. Mieszaninę umieszczono w mieszalniku z mieszadłem szybkoobrotowym i mieszano przez 2–10 min., a następnie przetłoczono przez sito o wielkości oczek 3 mm, w celu usunięcia zanieczyszczeń na przykład w postaci kamieni oraz „twardych” fragmentów jak ksylyt i wysoko zmineralizowany węgiel brunatny. Następnie do otrzymanej zawiesiny, przy intensywnym mieszaniu, w czasie 10 minut dodano wodorotlenku potasu w postaci stężonego roztworu (około 30%) w takiej ilości, aby pH mieszaniny osiągnęło 9,5 +/- 0,5 i mieszano przez co najmniej 30 minut w temperaturze 55 +/- 5°C. Lepkość dynamiczna w tych warunkach wynosiła 0,06 [Pa\*s] przy prędkości ścinania 42 [1/s]. Po kolejnych 4 godzinach uzyskany roztwór, zawierający niewielkie ilości nieprzereagowanego węgla, przetłoczono pod ciśnieniem, w temperaturze 60 +/- 5°C, przez filtr workowy o porach 0,1 mm. Przetłoczoną ciecz przelano do naczynia polietylenowego. W temperaturze 30°C lepkość dynamiczna wzrosła do ok. 350 [Pa\*s], a po wystudzeniu do temperatury otoczenia (około 20°C), powstała żelowata substancja stała, nie wylewająca się z naczynia (zachowująca kształt) i bardzo dobrze rozpuszczająca się w wodzie. Analiza wykazała około 23% suchej masy produktu zawierającego powyżej 90% kwasów huminowych oraz zawartość około 9% potasu. Po rozpuszczeniu otrzymanego produktu w wodzie (w stosunku 1:10) stwierdzono niską zawartość substancji nierozpuszczalnych (poniżej 2%)

oraz bardzo drobne (poniżej 0,1 mm) uziarnienie nierozpuszczalnej pozostałości (istotne w przypadku stosowania produktów jako roztworów na przykład do oprysków).

#### Przykład 2

Ziemisty węgiel brunatny o wilgotności roboczej 40%, zawierający powyżej 60% kwasów humusowych rozpuszczalnych w alkaliach i kwasowości całkowitej powyżej 490 meq/100 g, zalano wodą demineralizowaną w stosunku 1:4. Biorąc pod uwagę wodę zawartą w węglu brunatnym, stosunek woda : ciało stałe wynosił 5:1. Dalszy proces prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, stosując 25% roztwór wodorotlenku sodu. Po 6 godzinach mieszanie o lepkości 0,04 Pa\*s w temperaturze 65 +/- 5°C, przetłoczono pod ciśnieniem przez filtr workowy o porach 0,1 mm. W temperaturze 35°C lepkość dynamiczna wzrosła do ok. 200 [Pa\*s], a po wystudzeniu do temperatury otoczenia (około 20°C), powstała żelowata substancja stała. Z otrzymanego produktu zawierającego około 22% suchej masy, sporządzono roztwór, z którego znanym sposobem, po zakwaszeniu kwasem siarkowym, można wytrącić kwasy humusowe nierozpuszczalne w wodzie.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego, zwłaszcza w postaci soli kwasów humusowych, przy zastosowaniu alkalicznej ekstrakcji rozdrobnionego na mokro węgla brunatnego i wyodrębnieniu produktów po oddzieleniu od roztworu nierozpuszczalnych w wodzie pozostałości, **znamienny tym**, że ekstrakcji za pomocą wodnego roztworu alkalicznego poddaje się węgiel brunatny, zwłaszcza typu leonardytu, o wilgotności 45 +/- 10%, zawierający powyżej 40% kwasów humusowych rozpuszczalnych w alkaliach i kwasowości całkowitej powyżej 400 meq/100 g, przy stosunku w mieszaninie ekstrakcyjnej suchej masy węgla brunatnego do roztworu jak 1:2 – 1:5, w temperaturze 30–70°C, korzystnie 55 +/- 5°C, a następnie w tej samej temperaturze usuwa się składniki nierozpuszczone za pomocą filtracji lub odwirowania, po czym otrzymany produkt schładza się do temperatury otoczenia.