



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: Nauki inżyneryjno-techniczne

DYSCYPLINA: Inżynieria chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych

mgr inż. Magdalena Braun-Giwerska

Promotor:

dr hab. inż. Marta Huculak-Mączka, prof. PWr

Słowa kluczowe: kwasy huminowe, biowęgiel, torf, węgiel brunatny, ekstrakcja alkaliczna, piroliza

WROCŁAW 2024

Składam serdeczne podziękowania Pani Promotor dr hab. inż. Marcie Huculak-Mączce, prof. PWr oraz Pani dr hab. inż. Krystynie Hoffmann, prof. PWr za wiarę we mnie, cierpliwość, wiele cennych rad i życzliwą opiekę.

Składam również podziękowania Panu prof. dr hab. inż. Józefowi Hoffmannowi za nieustające wsparcie i pomoc merytoryczną.

Podziękowania kieruję też do całego zespołu Laboratorium Fizykochemii Nawozów Mineralnych, a szczególnie dr inż. Dominika Niewesia oraz mgr inż. Kingi Mareckiej. Jestem niezmiernie wdzięczna za koleżeńską pomoc, wsparcie psychiczne i każdy wspólny uśmiech.

Wyjątkowe podziękowania pragnę złożyć mojej Rodzinie i Przyjaciółom za obecność, wytrwałość oraz oparcie w trudnych chwilach. To dzięki Waszej nieocenionej pomocy i ogromnemu poświęceniu mogłam napisać tę rozprawę doktorską. Każdego dnia wypełniacie moje życie nieopisanym szczęściem. Dziękuję, że jesteście.

STRESZCZENIE

Rozprawa doktorska pt. „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych” dotyczy opracowania nowych preparatów huminowych oraz zagospodarowania pozostałości poprocesowej w produkt biowęgłowy. Przewiduje się wykorzystanie zarówno otrzymanych kwasów huminowych, jak i biowęgla jako substratów w wytwarzaniu formułacji produktów użytecznych przeznaczonych do zastosowań w rolnictwie. Tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej wpisuje się w zagadnienia z obszaru technologii i inżynierii chemicznej, ochrony środowiska, chemii rolnej.

Głównym zamierzeniem prac nad realizacją tematu było opracowanie metod otrzymywania kwasów huminowych i biowęgla o parametrach umożliwiających ich zastosowanie w preparatach rolniczych. Na podstawie analizy doniesień literaturowych, patentów i zgłoszeń patentowych, opisanych w części literaturowej niniejszej rozprawy doktorskiej, w której został przedstawiony aktualny stan wiedzy, dokonano wyboru surowców węglonośnych. Mając na uwadze dalsze możliwości wykorzystania opracowanych produktów, do badań wytypowano krajowe surowce naturalne — torf i węgiel brunatny.

Część literaturowa rozprawy doktorskiej obejmuje aktualne informacje zawarte w publikacjach naukowych i dokumentacji patentowej dotyczące substancji humusowych, ich klasyfikacji, charakterystyki, właściwości, wpływu na glebę i uprawy roślinne. W ramach innych możliwości zastosowań substancji humusowych przedstawiono badania odnoszące się do działów gospodarki takich jak np. chów zwierząt, kosmetyka czy lecznictwo. Uwzględniono doniesienia dotyczące otrzymywania i zastosowania biowęgla uzyskanych z biomasy w kontekście zagospodarowania pozostałości poekstrakcyjnej. Przeanalizowano otrzymywanie substancji humusowych metodami ekstrakcji alkalicznej. Istotnymi aspektami nowo opracowanych technologii są badania rynkowe, popyt na wytwarzane produkty, ich jakość, dostępność surowców, itp. Opracowując część literaturową rozprawy, zwracano również uwagę na badania naukowe i rozwiązania techniczne spełniające wymagania z zakresu ochrony środowiska, a wynikające z zasad Zrównoważonego Rozwoju, Gospodarki o Obiegu Zamkniętym czy też Gospodarki Zasobooszczędnej.

W części doświadczalnej rozprawy doktorskiej sformułowano cel i zakres prac związanych z realizacją założonego tematu. Korzystając z części literaturowej, publikacji

i norm, wybrano i zmodyfikowano metodykę oraz analitykę badawczą. Pod uwagę brano metody badawcze i analityczne, stosowane w podobnych opracowaniach, z zakresu oceny wyodrębnionych frakcji humusowych i otrzymanych biowęgla w kontekście ich przewidywanych zastosowań rolniczych. W celu oceny właściwości użytkowych surowców, kwasów huminowych lub biowęgla, ewentualnych produktów na ich bazie oraz oceny przebiegu operacji i procesów technologicznych wybrano następujące metody i techniki analityczne:

- oznaczenie zawartości wilgoci,
- oznaczenie zawartości popiołu,
- oznaczenie zawartości kwasów huminowych metodą wagową opartą na normie ISO 19822:2018,
- oznaczenie zawartości C, H, N, S, O metodą analizy elementarnej,
- wykonanie widm spektroskopowych magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR) do oznaczenia budowy strukturalnej substancji,
- wykonanie widm spektroskopowych osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR) do identyfikacji głównych grup funkcyjnych,
- oznaczanie obecności grup funkcyjnych metodą miareczkowania potencjometrycznego z wyznaczeniem powierzchniowego ładunku ujemnego i funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji.

Prace badawcze zostały wykonane w skali laboratoryjnej. Istotną kwestią w realizacji rozprawy doktorskiej, z uwagi na wymagania ochrony środowiska, było opracowanie technologii uwzględniającej możliwość zagospodarowania powstającej w procesie pozostałości poekstrakcyjnej. Proces technologiczny otrzymywania kwasów huminowych oraz biowęgla był dwuetapowy i obejmował:

- I. Otrzymywanie kwasów huminowych metodą ekstrakcji alkalicznej
- II. Otrzymywanie biowęgla na bazie stałej pozostałości poprocesowej.

W ramach realizacji tematu rozprawy doktorskiej wykonano:

- Badania fizykochemiczne torfu i węgla brunatnego jako surowców do otrzymywania substancji humusowych. Oznaczono: zawartość wilgoci, popiołu, C, H, N, S, O.
- Badania procesów ekstrakcji kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego roztworami NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wykonane eksperymenty miały na celu porównanie metod wyodrębniania kwasów huminowych metodyką bazującą na procedurze IHSS oraz na metodzie opracowanej na potrzeby funkcjonalnych preparatów humusowych

opisanej w patencie PL 241814. Analizując otrzymane wyniki, do dalszych prac wytypowano modyfikację, w której zastosowano jako ekstrahenty roztwory $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz zaproponowano jako czynnik zakwaszający roztwór H_3PO_4 .

- Badanie wpływu parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesie ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ według opracowanej modyfikacji. W ramach badań opracowano macierz eksperymentu obejmującą 15 punktów eksperymentalnych dla każdego z surowców. W planowaniu i analizie doświadczeń zastosowano oprogramowanie Statistica wersja 13.3. Zbadano wpływ trzech zmiennych niezależnych: stężenia ekstrahenta, czasu i temperatury ekstrakcji. Odpowiedzią układu była wydajność otrzymywania kwasów huminowych odniesiona do masy użytego surowca. Otrzymane wyniki badań zilustrowano wykresami powierzchni odpowiedzi z wykresami warstwicowymi. Wyznaczono optymalne parametry technologiczne — dla torfu stężenie roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas trwania ekstrakcji 215 min, temperatura ekstrakcji 63°C i odpowiednio dla węgla brunatnego stężenie roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 206 min, temperatura ekstrakcji 64°C .
- W celu zagospodarowania pozostałości z torfu i węgla brunatnego otrzymanych w zmodyfikowanej metodzie otrzymywania kwasów huminowych ekstrahowanych roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, opracowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej, wykonano badania nad możliwością wytworzenia z nich biowęgla. W eksperymentach wykorzystano pozostałości po procesach ekstrakcji prowadzonych w ustalonych wcześniej warunkach optymalnych. Otrzymywanie biowęgla przeprowadzono w Zakładzie Fizykochemii Materiałów Porowatych Instytutu Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie. Przy wyborze Instytutu brano pod uwagę współpracę naukową bazującą na wspólnym doświadczeniu dotyczącym kwasów humusowych oraz wykorzystaniu biowęgla w rolnictwie. Procesy pirolizy przeprowadzono w wariantach dla temperatur: 300 , 450 i 600°C .

Podsumowaniem przeprowadzonych prac badawczych było opracowanie wstępnej, uproszczonej koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zmodyfikowaną metodą ekstrakcji przy założeniu wyznaczonych warunków optymalnych oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej uzyskanej w tych warunkach. Przyjęta wydajność otrzymywania kwasów huminowych wynosiła 34% przy zastosowaniu jako surowca torfu, a 29% przy zastosowaniu węgla

brunatnego. Przy otrzymywaniu biowęgla założono temperaturę pirolizy równą 300°C i wydajność otrzymywania biowęgla wynoszącą 70%. Opracowano też charakterystykę potencjalnych produktów uzyskiwanych zgodnie z zaproponowaną koncepcją.

SUMMARY

The doctoral dissertation entitled ‘The use of natural carbon-bearing materials in useful products’ technologies’ focuses on the development of new humic preparations and the conversion of post-process residues into a biochar products. The use of obtained humic acids and biochars as substrates in the production of formulations of useful products for agricultural applications is proposed. The subject matter of this PhD thesis falls within the areas of chemical technology and engineering, environmental protection and agricultural chemistry.

The main objective of the research work was to develop methods for obtaining humic acids and biochars with parameters that allow their use in agricultural preparations. On the basis of the analysis of literature reports, patents and patent applications described in the literature part of this dissertation, in which the state of the art is presented, a selection of carbon-bearing raw materials was made. Considering the further possibilities of using the developed products, domestic natural raw materials, peat and brown coal, were selected for the research.

The literature part of the dissertation includes current information from scientific publications and patent documentation on humic substances, their classification, characteristics, properties and impact on soil and plant crops. Other applications of humic substances include studies relating to economic sectors, such as animal husbandry, cosmetics and therapeutics. Reports on the production and use of biochar from biomass in the perspective of post-extraction residue management are presented. The obtaining of humic substances by alkaline extraction methods was analyzed. Important aspects of the newly developed technologies are market research, demand for the manufactured products, their quality, availability of raw materials, etc. The literature review also focuses on scientific studies and technical solutions that meet environmental protection requirements, in line with the principles of Sustainable Development, Circular Economy and Resource-Efficient Economy.

In the experimental part, the aim and scope of the research were defined. Based on the literature part, publications and standards, the research methodology and analytical approach were selected and modified. Research and analytical methods, used in comparable studies, were included in the field of evaluation of isolated humic fractions and obtained biochars regarding their projected agricultural applications. To assess the useful properties of raw materials, humic acids or biochars, as well as possible products based on them, and to

evaluate operations and technological processes, the following methods and analytical techniques were selected:

- determination of moisture content,
- determination of ash content,
- determination of content of humic acids gravimetrically based on the international standard ISO 19822:2018,
- determination of C, H, N, S, O content by elemental analysis,
- performance of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR) spectroscopic spectra for determination of the structure of the substance,
- performance of Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopic spectra for identification of main functional groups,
- determination of presence of functional groups by potentiometric titration with determination of surface negative charge and distribution functions of apparent surface dissociation constants.

The research was conducted on a laboratory scale. Given the environmental protection requirements, an important aspect of the dissertation was to develop a technology that considers the possibility of managing the post-extraction residues generated in the process. The technological process for obtaining humic acids and biochars consisted of two stages:

- I. Obtaining humic acids by alkaline extraction
- II. Obtaining biochars from solid post-process residues.

As part of the dissertation, the following were conducted:

- Physicochemical examination of peat and brown coal as raw materials to obtain humic substances. Moisture, ash, C, H, N, S, O contents were determined.
- Studies on humic acids extraction processes from peat and brown coal with NaOH and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solutions. The performed experiments aimed to compare isolating methods of humic acids using the method based on the IHSS procedure and the method developed for functional humic preparations described in the patent PL 241814. Analysis of the results allowed for selection of the modification for further studies, in which $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solutions were used as extractants and H_3PO_4 solution was proposed as an acidifying agent.
- Investigation of the impact of technological parameters on the efficiency of humic acids obtained from peat and brown coal using $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solutions according to the developed

modification. Research included an experiment matrix of 15 experimental points for each raw material. The Statistica software version 13.3 was used in the design of experiments. The effects of three independent variables were investigated: extractant concentration, extraction time and extraction temperature. The performance of the system was defined as the efficiency of humic acids obtainment referring to the weight of the raw material used. Research results were illustrated by response surface plots with contour plots. The optimal process parameters were determined: for peat the concentration of $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ solution was equal to $0.38 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, extraction duration 215 min, extraction temperature 63°C and for brown coal the concentration of $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ solution $0.37 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, extraction duration 206 min, extraction temperature 64°C .

- In order to manage the post-process residues of the peat and brown coal obtained in the modified method of extraction of humic acids with $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ solutions, developed in this PhD thesis, studies were conducted on the possibility of producing biochars from these residues. The experiments used residues from extraction processes conducted under predetermined optimum conditions. The biochar preparation was performed in the Department of Physical Chemistry of Porous Materials of the B. Dobrzański Institute of Agrophysics of the Polish Academy of Sciences in Lublin. The choice of the institute was driven by scientific cooperation based on joint experiments on humic acids and the use of biochar in agriculture. Pyrolysis processes were performed at three temperature variants: 300, 450 and 600°C .

The summary of the research work involved developing preliminary, simplified concept for obtaining humic acids from peat and brown coal using $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ solutions according to a modified extraction method, assuming the optimal conditions, as well as biochar technology based on post-process residue obtained under these conditions. The assumed efficiency of humic acids obtained was 34% when using peat as raw material and 29% when using brown coal. A pyrolysis temperature of 300°C and a biochar production efficiency of 70% were assumed. The characteristics of the potential products obtained according to the proposed concept were also developed.

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	1
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	4
2.1. Substancje humusowe i ich klasyfikacja	4
2.1.1. Powstawanie i budowa substancji humusowych	5
2.1.2. Charakterystyka frakcji humusowych.....	9
2.1.3. Właściwości i rola substancji humusowych	11
2.1.3.1. Wpływ substancji humusowych na glebę i uprawy roślinne	11
2.1.3.2. Rola substancji humusowych w ochronie środowiska naturalnego.....	14
2.1.3.3. Prozdrowotne właściwości substancji humusowych	15
2.1.3.4. Substancje humusowe w chowie zwierząt	17
2.1.3.5. Właściwości substancji humusowych wykorzystywane w innych dziedzinach gospodarki.....	18
2.2. Ekstrakcyjne metody otrzymywania substancji humusowych	18
2.2.1. Ekstrakcja substancji humusowych według metody przedstawionej przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych.....	19
2.2.2. Modyfikacje procedur ekstrakcji substancji humusowych	22
2.3. Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania substancji humusowych..	23
2.3.1. Torf.....	24
2.3.1.1. Klasyfikacja torfu.....	25
2.3.1.2. Światowe i europejskie zasoby torfu.....	26
2.3.1.3. Zasoby oraz zagospodarowanie złóż torfu w Polsce.....	29
2.3.2. Węgiel brunatny	34
2.3.2.1. Światowe i europejskie zasoby węgla brunatnego.....	34
2.3.2.2. Zasoby oraz zagospodarowanie złóż węgla brunatnego w Polsce.....	36
2.4. Analiza patentowa metod otrzymywania substancji humusowych	40
2.5. Rynek produktów zawierających substancje humusowe.....	48

2.5.1. Zastosowania preparatów humusowych	50
2.6. Biowęgiel — właściwości, sposób otrzymywania i zastosowania.....	54
2.6.1. Zastosowanie biowęgla	55
2.7. Podsumowanie części literaturowej	57
3. CEL I ZAKRES PRACY.....	59
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	61
4.1. Metodyka badawcza	61
4.2. Analityka badawcza.....	62
4.2.1. Oznaczenie zawartości wilgoci.....	62
4.2.2. Oznaczenie zawartości popiołu.....	62
4.2.3. Oznaczenie kwasów huminowych.....	63
4.2.4. Oznaczenie zawartości pierwiastków C, H, N, S, O.....	63
4.2.5. Procedura wykonania widm spektroskopowych magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR)	66
4.2.6. Procedura wykonania widm spektroskopowych osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR).....	66
4.2.7. Procedura miareczkowania potencjometrycznego z wyznaczaniem powierzchniowego ładunku ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji	67
4.3. Badania wybranych materiałów węglonośnych jako surowców do otrzymywania substancji humusowych.....	67
4.3.1. Oznaczanie wybranych właściwości fizykochemicznych wytypowanych próbek torfu i węgla brunatnego	68
4.3.1.1. Oznaczenie zawartości wilgoci i popiołu.....	68
4.3.1.2. Oznaczenie zawartości C, H, N, S, O	69
4.3.2. Wnioski	70
4.4. Badania nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego przy zastosowaniu wybranych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających	71

4.4.1. Izolacja kwasów humusowych według metodyki IHSS	72
4.4.2. Otrzymywanie kwasów humusowych według metody opisanej w patencie PL 241814.....	73
4.4.3. Określenie wpływu wybranych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających na jakość kwasów huminowych.....	73
4.4.3.1. Opracowanie procedury otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego	74
4.4.3.2. Jakościowa ocena możliwości otrzymywania kwasów huminowych.....	76
4.4.3.2.1. Oznaczenie zawartości C, H, N, S, O	76
4.4.3.2.2. Analiza spektroskopowa ¹³ C NMR	79
4.4.3.2.3. Analiza spektroskopowa ATR-FTIR	82
4.4.4. Wnioski	84
4.5. Badania wpływu parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesach ekstrakcji roztworami NH ₃ ·H ₂ O i strącania roztworem H ₃ PO ₄	87
4.5.1. Opracowanie macierzy eksperymentu	88
4.5.2. Procedura oznaczania wydajności otrzymywania kwasów huminowych	92
4.5.3. Rezultaty badań nad wpływem parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego	93
4.5.3.1. Optymalizacyjne modele wielomianowe	95
4.5.3.2. Wyznaczanie optymalnych parametrów technologicznych otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego	104
4.5.4. Wnioski	105
4.6. Badania nad możliwością zagospodarowania w technologiach biowęgli poekstrakcyjnych pozostałości z torfu i węgla brunatnego uzyskanych podczas otrzymywania kwasów huminowych w procesach ekstrakcji roztworami NH ₃ ·H ₂ O i strącania roztworem H ₃ PO ₄	106
4.6.1. Procedura wytwarzania biowęgli z pozostałości poprocesowych z torfu i węgla brunatnego.....	107

4.6.2. Badanie wpływu temperatury pirolizy na wydajność otrzymywania biowęgla.....	108
4.6.3. Badanie wpływu temperatury pirolizy na jakość otrzymanych biowęgla.....	109
4.6.3.1. Oznaczenie powierzchniowego ładunek ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji.....	110
4.6.3.2. Analiza spektroskopowa ATR-FTIR.....	115
4.6.4. Wnioski.....	117
5. OPRACOWANIE WSTĘPNEJ, UPROSZCZONEJ KONCEPCJI OTRZYMYWANIA, ZMODYFIKOWANĄ METODĄ, KWASÓW HUMINOWYCH Z TORFU I WĘGLA BRUNATNEGO ORAZ TECHNOLOGII BIEWĘGLA NA BAZIE POZOSTAŁOŚCI POPROCESOWEJ.....	119
5.1. Koncepcja otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	121
5.2. Koncepcja otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego.....	128
5.3. Charakterystyka zakładanych produktów uzyskiwanych zgodnie z koncepcją otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej.....	136
6. WNIOSKI.....	138
7. PODSUMOWANIE.....	142
8. BIBLIOGRAFIA.....	146
SPIS TABEL.....	166
SPIS RYSUNKÓW.....	169
DOROBK NAUKOWY.....	172

WYKAZ SKRÓTÓW UŻYTYCH W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

¹³C NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego izotopu węgla ¹³ C (ang. <i>Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy</i>)
ASTM	Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ang. <i>ASTM International</i> , dawniej <i>The American Society for Testing and Materials</i>)
ATR-FTIR	spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared spectroscopy</i>)
BGR	Federalny Instytut Nauk Geologicznych i Zasobów Naturalnych (niem. <i>Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe</i>)
CEC	całkowita kationowa pojemność sorpcyjna (ang. <i>Cation Exchange Capacity</i>)
CP MAS	polaryzacja krzyżowa z wirowaniem pod magicznym kątem (ang. <i>Cross Polarization Magic Angle Spinning</i>)
CRF	nawozy o kontrolowanym uwalnianiu składników pokarmowych (ang. <i>Controlled-release fertilizer</i>)
d	stan suchy (ang. <i>dry</i>)
daf	stan suchy bezpopiołowy (ang. <i>dry ash-free</i>)
df	liczba stopni swobody (ang. <i>degree of freedom</i>)
GHGs	gazy cieplarniane (ang. <i>greenhouse gases</i>)
GOZ	Gospodarka o Obiegu Zamkniętym
H	huminy
IHSS	Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (ang. <i>International Humic Substances Society</i>)
KF	kwasy fulwowe
KH	kwasy huminowe
MAE	ekstrakcja wspomagana poprzez zastosowanie oddziaływania mikrofalami (ang. <i>microwave-assisted extraction</i>)
MS	średnia kwadratów odchyleń (ang. <i>mean square</i>)
NUE	efektywność wykorzystania azotu (ang. <i>nitrogen use efficiency</i>)
ppm	bezwymiarowa jednostka, liczba części na milion (ang. <i>part per milion</i>)
RSM	metodologia powierzchni odpowiedzi (ang. <i>response surface methodology</i>)

SH	substancje humusowe
SS	suma kwadratów odchyleń od średniej (ang. <i>sum of squares</i>)
UAE	ekstrakcja wspomagana poprzez zastosowanie oddziaływania ultradźwiękami (ang. <i>ultrasound-assisted extraction</i>)
USD	dolar amerykański (ang. <i>United States dollar</i>)
UV	promieniowanie ultrafioletowe (ang. <i>ultraviolet</i>)
ZR	Zrównoważony Rozwój

WYKAZ OZNACZEŃ PRÓBEK KWASÓW HUMINOWYCH, POZOSTAŁOŚCI POPROCESOWYCH Z SUROWCÓW I BIEWĘGLI UŻYTYCH W ROZPRAWIE DOKTORSKIEJ

KH-T-NaOH	kwasy huminowe otrzymane z torfu według I wariantu prowadzenia procesu
KH-T-NH₃	kwasy huminowe otrzymane z torfu według II wariantu prowadzenia procesu
KH-WB-NaOH	kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego według I wariantu prowadzenia procesu
KH-WB-NH₃	kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego według II wariantu prowadzenia procesu
PP-T	pozostałość poprocesowa z torfu
PP-WB	pozostałość poprocesowa z węgla brunatnego
BC-T-300	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 300°C
BC-T-450	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 450°C
BC-T-600	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 600°C
BC-WB-300	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 300°C
BC-WB-450	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 450°C
BC-WB-600	biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 600°C

1. WPROWADZENIE

Zmieniający się klimat, wzrastająca liczba ludności na kuli ziemskiej, intensywne eksploatacja środowiska naturalnego i ciągły rozwój przemysłu są powodem coraz częściej występujących powodzi, susz, pożarów, huraganów, zanieczyszczeń powietrza, rosnącej ilości odpadów oraz zmian w florze i faunie. Aby przeciwdziałać niekorzystnym zmianom środowiskowym opracowano programy mające na celu ich ograniczenie lub wyeliminowanie.

Do powszechnie znanych i wdrożonych należą idee zawarte w dokumentach Zrównoważonego Rozwoju (ZR) [1-4]. Upraszczając, zasady Zrównoważonego Rozwoju określają równowagę pomiędzy trzema aspektami rozwoju: społecznym, ekonomicznym i środowiskowym [5]. Szczególnie istotnym celem, oprócz opłacalności prowadzonej działalności gospodarczej, jest zachowanie środowiskowej neutralności. W Unii Europejskiej założono wypracowanie gospodarki zrównoważonej do 2050 roku. Podstawę stanowią tutaj m.in. dokumenty: Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów Plan działania na rzecz zasobooszczędnej Europy COM(2011)571; Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym COM(2015)614 oraz Pakiet dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym z 2018 r. Ważnym aspektem realizowanych procesów technologicznych są założenia zawarte w programach Gospodarki Zasobooszczędnej oraz Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ). Celem Gospodarki Zasobooszczędnej jest racjonalne zużywanie zasobów (w tym nie tylko surowców, ale też np. eksploatacja gleby, wody czy energii), maksymalizowanie wydajności ich wykorzystania, a także minimalizowanie ilości generowanych odpadów. Z kolei Gospodarka o Obiegu Zamkniętym, nazywana też cyrkularną, zakłada zastąpienie modelu linearnego cyklicznym modelem produkcji i konsumpcji. Wprowadzenie gospodarki zrównoważonej ma pozwolić na redukcję zapotrzebowania na surowce, a także limitowanie wytwarzania odpadów, czego głównym celem jest ochrona i zachowanie środowiska naturalnego [6-11].

Torfowiska są ekosystemami pełniącymi bardzo ważną rolę w środowisku. Wszelkie sposoby ich zagospodarowania powinny być prowadzone w sposób zrównoważony, a korzyści ekonomiczne z eksploatacji złóż torfu nie mogą być jedynym, uwzględnianym wskaźnikiem. Ekspansywna i nieracjonalna działalność może prowadzić do ich erozji,

osuszania, a nawet pożarów. Hodowla zwierząt czy też uprawa roślin mogą powodować, że obszary te utracą swoje szczególne znaczenie środowiskowe [12]. Podobnie, w przypadku złóż węgla brunatnego konieczne jest wypracowanie konsensusu pomiędzy przedsiębiorstwami, organizacjami reprezentującymi rolników oraz działaczami prośrodowiskowymi [13].

W realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych” uwzględniono aktualne tendencje dotyczące ochrony torfowisk i złóż węgla brunatnego oraz zasady Zrównoważonego Rozwoju, Gospodarki Zasobooszczędnej i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Do badań przewidziano wykorzystanie niskowartościowych materiałów węglonośnych z krajowych złóż torfu i węgla brunatnego lub strumieni odpadowych powstających przy eksploatacji tych złóż zawierających materiały węglonośne.

Skład fizykochemiczny torfów oraz węgli brunatnych uzależniony jest od rodzaju pierwotnej materii organicznej, lokalizacji, parametrów procesów torfienia i karbonizacji, a także występujących warunków środowiskowych. Ich bardzo istotnym i cennym składnikiem są substancje humusowe oraz mineralne, powstające w procesach humifikacji i mineralizacji.

Kwasy huminowe stanowią jedną z frakcji substancji humusowych zawartych w torfach i węglach brunatnych. Jest to grupa związków ulegających ekstrakcji do roztworów o odczynie alkalicznym i strącająca się po ich zakwaszeniu [14]. Tematyka rozprawy doktorskiej zakłada wyodrębnienie frakcji kwasów huminowych z badanych surowców. Kwasy te charakteryzują się różnorodnością w budowie strukturalnej i zawartości grup funkcyjnych. Wykazują one wiele właściwości ważnych w rolnictwie, kosmetyce czy medycynie. W niniejszej pracy założono zastosowanie ich jako komponentów w preparatach rolniczych. Wpływają one na właściwości fizykochemiczne i biologiczne gleb, zwiększają pojemność wodną, pojemność wymiany kationów, poprawiają warunki termiczne, korzystnie oddziałują na aktywność mikroorganizmów glebowych.

Otrzymywanie kwasów huminowych jest procesem skomplikowanym i wieloetapowym. Realizowana tematyka jest kontynuacją i rozwinięciem prac prowadzonych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej [15-22]. W rozprawie doktorskiej założono wyodrębnienie kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w opracowanym i zmodyfikowanym procesie

ekstrakcji alkalicznej oraz zagospodarowanie pozostałości poprocesowych w technologii produkcji biowęgla.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Substancje humusowe i ich klasyfikacja

Terminem substancje humusowe (SH) określa się całe spektrum heterogenicznych struktur organicznych. Są to złożone substancje powstające w trakcie rozkładu oraz przemian martwej materii organicznej pochodzenia roślinnego lub też zwierzęcego. Proces ich tworzenia w środowisku naturalnym nazywany jest humifikacją [23]. Substancje humusowe stanowią istotną część materii organicznej gleb, chociaż występują też bardzo licznie w osadach i wodach [24]. Znaczne ilości substancji humusowych zawarte są w kopalinach takich jak: torf, leonardyt oraz węgiel brunatny [25].

W glebach martwa materia organiczna może ulegać dwóm podstawowym rodzajom przemian o charakterze biochemicznym i mikrobiologicznym tj. mineralizacji lub humifikacji. Pierwszy z nich polega na rozkładzie szczątków roślinnych i zwierzęcych do prostych związków, jak np. CO₂, czy H₂O. W odróżnieniu od mineralizacji, humifikacja jest procesem przekształcania obumarłej materii organicznej w substancje humusowe, wynikającym szczególnie z aktywności określonych organizmów glebowych [26].

W gleboznawstwie w ujęciu klasycznym substancje humusowe określane są jako swoiste substancje próchniczne gleb. Zakłada się, że specyficzność tych substancji wynika z ich budowy, która nie jest typowa dla innych, dobrze znanych substancji organicznych. Z kolei nieswoiste substancje próchniczne można dość łatwo zaklasyfikować do rozpoznanych materiałów, jak chociażby lignina czy aminokwasy. Ogół substancji próchnicznych wraz z nieprzekształconymi szczątkami roślinnymi i zwierzęcymi wchodzi w skład substancji organicznej gleby, która wraz z organizmami żywymi butującymi w glebie (edafonem) tworzy materię organiczną gleb [26].

W klasyfikacji substancji humusowych można zastosować różne kryteria podziału. Jednakże jednym z najpopularniejszych i często stosowanym jest podział substancji humusowych, opierający się na różnicach w rozpuszczalności konkretnych frakcji. Różnice te są wykorzystywane podczas ich frakcjonowania. Bazując na kryterium rozpuszczalności można wyróżnić [23, 27-29]:

- kwasy humusowe — są rozpuszczalne w wodnych roztworach i dzielą się na dwie frakcje:
 - kwasy fulwowe (KF) — rozpuszczalne w roztworach wodnych w całym zakresie pH,

- kwasy huminowe (KH) — cechujące się brakiem rozpuszczalności w wodnych roztworach o silnie kwasowym odczynie;
- huminy (H) — stanowiące frakcję nierozpuszczalną.

2.1.1. Powstawanie i budowa substancji humusowych

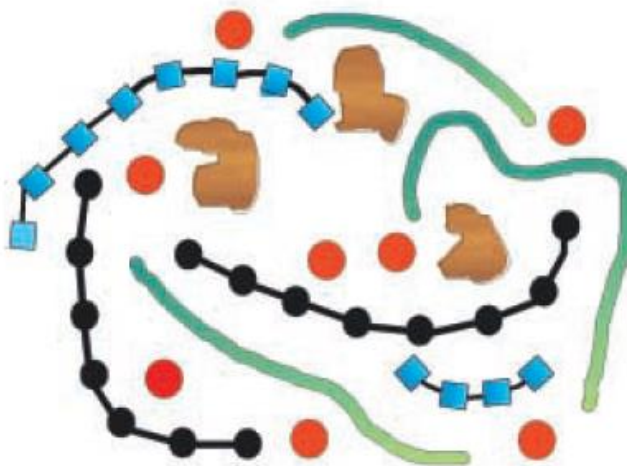
Przez lata badacze podejmowali wiele prób dokładnego zidentyfikowania procesów zachodzących podczas humifikacji, w wyniku których powstawały substancje humusowe. Zaproponowano kilka prawdopodobnych koncepcji przemian, w tym polifenolową, ligninową oraz kondensacji cukrów i amin. Spośród wymienionych, duże poparcie wśród naukowców zyskały modele, które uwzględniają powstawanie chinonów w trakcie mikrobiologicznego przekształcenia resztek roślinnych. Są to koncepcja ligninowa i polifenolowa. Zgodnie z pierwszą z nich lignina zawarta w obumarłych tkankach organizmów roślinnych ulega rozkładowi. Produktami tego rozpadu są m.in. aldehydy i kwasy fenolowe, przekształcające się następnie w chinony. Chinony polimeryzując, tworzą kwasy huminowe, z których powstają kwasy fulwowe. Druga koncepcja zakłada tworzenie się polifenoli, z materii nie będącej ligniną np. celulozy. Transformacja polifenoli w chinony jest spowodowana ich enzymatycznym utlenieniem. Ostatni etap przemian stanowi przekształcenie chinonów w struktury humusowe, podobnie jak w teorii ligninowej [24, 30].

Znane są dwie najpopularniejsze teorie dotyczące struktury substancji humusowych. Jedna z nich zakłada, że są to substancje o polimerycznej budowie strukturalnej. Druga opisuje substancje humusowe jako supramolekularne asocjaty małowcząsteczkowych związków [25, 31].

Pierwsza z teorii uznawana jest za podejście klasyczne (tradycyjne). Opisuje ona substancje humusowe jako makromolekularne związki polimeryczne, cechujące się polidispersyjnością [24-25]. Ich powstanie jest wynikiem polimeryzacji i polikondensacji prostszych związków otrzymywanych w trakcie rozkładu martwej materii organicznej. Średnie masy cząsteczkowe takich substancji są wysokie i mieszczą się w zakresie od 20 000 do 50 000 Da. Należy jednak podkreślić, że w zależności od źródła literaturowego masy cząsteczkowe podawane są z dużą rozbieżnością i mogą przyjmować wartości spoza przedstawionego przedziału. Przykładowo, w niektórych publikacjach jako górna granica masy podawana jest nawet wartość około 1 000 000 Da [32]. Budowa strukturalna substancji humusowych może zależeć m.in. od siły jonowej lub pH roztworu. Zwiększona siła jonowa bądź obniżone pH skutkują orientowaniem się polimerycznych molekuł

w zwinięte struktury przypominające cewki. W środowisku o odpowiednio mniejszej sile jonowej i wyższym pH cząsteczki substancji humusowych przyjmują luźniejszy, bardziej liniowy układ [27]. Molekuły substancji humusowych w centralnej części swoich struktur zawierają jądra aromatyczne, natomiast fragmenty alifatyczne znajdują się głównie na ich obrzeżach [26, 32].

Druga z teorii dotyczy supramolekularnych asocjatów substancji humusowych. W przeciwieństwie do teorii makromolekularnej zakłada ona, że struktury tych substancji organicznych składają się z różnorodnych małowcząstkowych związków, które utrzymywane są w postaci asocjatów przez wiązania wodorowe oraz hydrofobowe oddziaływania dyspersyjne. Przykładowa, hipotetyczna budowa supramolekularnego asocjatu substancji humusowych została przedstawiona na Rys. 1. Obecność kationów metali (oznaczonych na rysunku czerwonym kolorem) wpływa korzystnie na tworzenie się opisywanych agregatów i ich stabilność. W strukturach tych mogą być zawarte np. ugrupowania ligninowe o charakterze aromatycznym (na rysunku kolor brązowy), polipeptydy (kolor niebieski), ugrupowania o charakterze alifatycznym (kolor zielony) oraz cukry złożone (kolor czarny) [31].

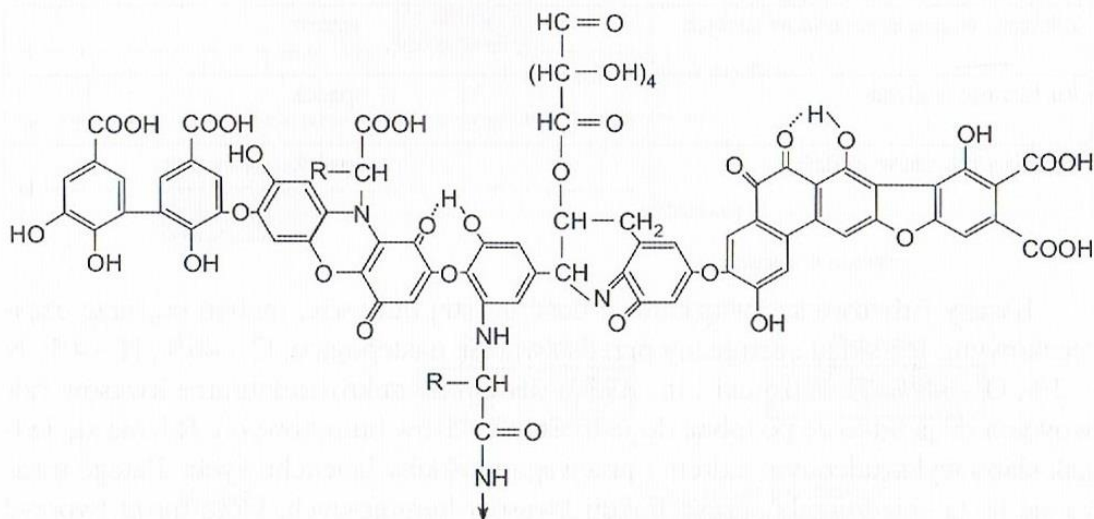


Rys. 1. Hipotetyczna budowa supramolekularnego asocjatu substancji humusowych (kolor czerwony: kationy metali; kolor brązowy: aromatyczne ugrupowania ligninowe; kolor niebieski: polipeptydy; kolor zielony: łańcuchy alifatyczne; kolor czarny: cukry złożone) [31]

Struktury supramolekularne mogą powstawać m.in. na skutek utleniania i depolimeryzacji biocząsteczek w obecności enzymów. Różne cząsteczki, powszechnie nawet nieuznawane za humusowe, które są zgrupowane lub silnie związane w takich

supramolekularnych strukturach i nie mogą być z nich usunięte bez spowodowania zmian właściwości tych asocjatów, są również zaliczane do substancji humusowych. Przykładem takich cząsteczek mogą być np. białka i tłuszcze. Asocjaty supramolekularne w warunkach malejącego pH mogą organizować się strukturalnie w micelle, we wnętrzu których znajdują się fragmenty hydrofobowe otoczone przez ugrupowania hydrofilowe. W przeciwieństwie do polimerycznej teorii budowy, według której cząsteczki humusowe ulegają rozciąganiu i zwijaniu, w teorii supramolekularnej zakłada się dezagregację i agregację struktur zbudowanych z małych cząsteczkowych związków. Różnorodne metody badań wykazały, że średnie masy cząsteczkowe molekuł budujących opisywane asocjaty humusowe mieszczą się w przedziale od około kilkuset do kilku tysięcy Da (przykładowo 200-2 500 Da) [27]. W przedstawionej teorii wskazuje się, że pozorna makrocząsteczkowa budowa substancji humusowych, prowadząca do przyjęcia założenia o ich polimerycznej budowie, wynika z tworzenia się supramolekularnych ugrupowań [25]. Budowa substancji humusowych może być również opisana poprzez model wiążący obie przedstawione powyżej teorie [32].

Substancje humusowe cechuje duża różnorodność, a ich struktura może być różna zależnie od miejsca ich powstawania. Wpływ na ich budowę i skład mają np. rodzaj materii organicznej będącej ich prekursorem czy też warunki klimatyczne, w których substancje te się formowały [24]. Opisywaną heterogeniczność tych substancji obserwuje się nawet w obrębie próbek pobranych z pobliskich miejsc, co jest charakterystyczne dla substancji humusowych i wpływa na brak możliwości zdefiniowania struktury molekularnej, takiej samej, dla wszystkich substancji humusowych. Podobnie, nie można określić jednej struktury dla poszczególnych frakcji. Jest to istotna różnica w porównaniu do wielu innych nieorganicznych i organicznych związków, których wzory sumaryczne oraz strukturalne są jednoznacznie ustalone i powszechnie znane [32-33]. Może to stanowić przyczynę występujących często w literaturze różnic w określaniu mas molekuł substancji humusowych. Badacze zajmujący się substancjami humusowymi podjęli próby zaproponowania ich hipotetycznych wzorów i modeli. W sposób poglądowy przedstawiają one skład i strukturę wybranych frakcji humusowych. Najpowszechniej znana i stosowana w opisach jest hipotetyczna struktura kwasów huminowych zaproponowana przez F. J. Stevenzona (została zamieszczona na Rys. 2). W modelu tym można zauważyć różne grupy funkcyjne, jak np. grupy karboksylowe i fenolowe. Ponadto widoczne są też mostki tlenowe i azotowe łączące ze sobą kolejne ugrupowania o charakterze aromatycznym [30].



Rys. 2. Hipotetyczny model kwasów huminowych zaproponowany przez F. J. Stevensona [30]

Mimo braku możliwości wyznaczenia jednego, ściśle określonego wzoru strukturalnego substancji humusowych można zaobserwować pewne podobieństwa. Są one charakterystyczne dla wszystkich cząsteczek humusowych, niezależnie od ich pochodzenia czy też przyjętej teorii dotyczącej ich budowy [24, 30, 32].

W składzie elementarnym substancji humusowych wyróżnić można kilka podstawowych pierwiastków. W największej ilości występuje węgiel i tlen oraz w mniejszej wodór i azot. Niewielki udział może stanowić siarka lub fosfor [24, 30]. Substancje humusowe cechują się dużą heterogenicznością. Zarówno według teorii makromolekularnej, jak i według teorii supramolekularnej w cząsteczkach substancji humusowych obecne są w rozmaitych ilościach różne grupy funkcyjne, takie jak np. grupy karboksylowe (-COOH) czy też hydroksylowe (-OH). Charakter kwasowy oraz polarność, jaką wykazują te ugrupowania, wpływa na właściwości opisywanych substancji. Przykładowo, od rodzaju i ilości grup funkcyjnych zależy zdolność frakcji humusowych do wiązania metali, jak też ich rozpuszczalność. Grupy fenolowe i karboksylowe warunkują kwasowy charakter substancji humusowych, a także układ przestrzenny ich cząsteczek [34]. Grupy funkcyjne wykazują zdolność do przenoszenia elektronów [35]. W strukturach substancji humusowych można wyróżnić zarówno obszary hydrofobowe i hydrofilowe, z czego może wynikać amfifilowość tych substancji. Ich struktury najczęściej wykazują amorficzność [32].

2.1.2. Charakterystyka frakcji humusowych

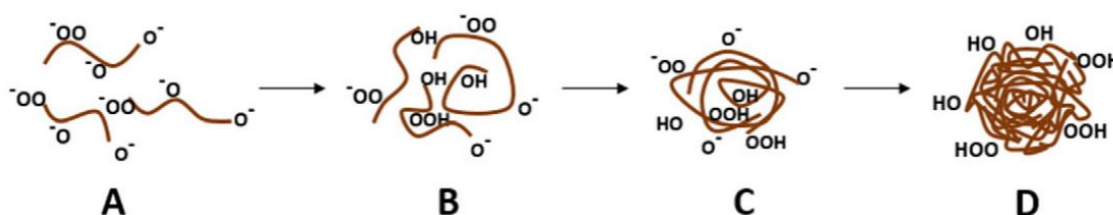
Podział substancji humusowych na podstawie ich rozpuszczalności uwzględnia trzy frakcje, czyli kwasy huminowe, kwasy fulwowe i huminy. Poniżej przedstawiono charakterystykę każdej z tych frakcji [23].

Kwasy fulwowe zwykle charakteryzowane są jako substancje humusowe o stosunkowo małej masie cząsteczkowej i większej kwasowości w porównaniu do pozostałych frakcji [24]. Zawierają one w swoich strukturach wiele hydroksylowych i karboksylowych grup funkcyjnych. Obecność tych ugrupowań determinuje dobrą rozpuszczalność kwasów fulwowych w roztworach wodnych, dzięki tworzeniu się wiązań wodorowych pomiędzy tymi grupami a cząsteczkami wody. Duży udział ugrupowań zawierających tlen obserwowany jest również w składzie elementarnym tej frakcji. Zawartość węgla szacuje się bowiem na 40-50%, zaś tlenu na 44-50% (w odniesieniu do stanu suchego bezpopiołowego, (ang. *dry ash-free*, daf). Frakcja kwasów fulwowych zawiera też znaczny udział fragmentów alifatycznych, wyższy niż w przypadku pozostałych frakcji [32]. Kwasom fulwowym przypisuje się (jaśniejsze w porównaniu do innych frakcji) zwykle żółte, pomarańczowe lub jasnobrązowe zabarwienie [28, 30].

Kwasy huminowe uznawane są za substancje o większej masie cząsteczkowej niż kwasy fulwowe. Ich struktury zawierają mniej karboksylowych grup funkcyjnych i łańcuchów alifatycznych, więcej natomiast ugrupowań typu chinonów. W ich składzie elementarnym zwiększona jest zawartość węgla, a obniżona zawartość tlenu w porównaniu do kwasów fulwowych, a udziały te wynoszą odpowiednio 50-60% oraz 30-35% (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy). Wyższa jest również aromatyczność kwasów huminowych względem fulwowych [24, 32-33]. Według teorii supramolekularnej kwasy huminowe są asocjatami małowcząsteczkowych związków utrzymywanymi dzięki oddziaływaniom pomiędzy dipolami. Z kolei według teorii makromolekularnej uznaje się, że kwasy te są frakcją o wyższym stopniu spolimeryzowania niż kwasy fulwowe. Kwasy huminowe zwykle cechuje też ciemniejsze zabarwienie — od brązowego, poprzez szary, aż do czarnego. Jak podają niektóre źródła, kwasy huminowe są najliczniejszą frakcją naturalnych substancji humusowych obecnych w glebach i stanowią od około 60 do nawet 80% wszystkich tych substancji [28, 30].

Molekuły kwasów huminowych zmieniają swoje przestrzenne ułożenie w zależności od odczynu środowiska. Zjawisko to powszechnie wykorzystywane jest podczas ich

separacji od pozostałych frakcji humusowych. Von Wandruszka przedstawił przemiany molekuł kwasów huminowych wraz z obniżaniem pH, co schematycznie ukazano na Rys. 3 [36]. W odczynie alkalicznym można zaobserwować dosyć luźne ułożenie cząsteczek tych kwasów, co warunkowane jest przez wzajemne odpychanie się zdeprotonowanych, ujemnie naładowanych grup funkcyjnych. Wskutek obniżania pH maleje liczba takich grup, ponieważ ulegają one protonacji. Dochodzi wtedy do agregacji wewnątrz molekuł kwasów huminowych. Charakterystyczne dla etapu jest rozmieszczenie obszarów hydrofilowych i hydrofobowych w cząsteczkach. Mianowicie pierwsze z nich lokalizują się na zewnątrz cząsteczek, podczas gdy te drugie tworzą wewnętrzne obszary hydrofobowe. Im mocniejszy staje się odczyn kwasowy środowiska, tym struktura opisywanych substancji humusowych staje się coraz bardziej zwarta. Następuje bowiem nie tylko agregacja wewnątrz cząsteczek, ale też pomiędzy cząsteczkami, co finalnie powoduje strącanie się żelu kwasów huminowych [37].



Rys. 3. Molekuły kwasów huminowych w środowisku o różnym odczynie (A: zasadowe pH, wzajemne odpychanie się ładunków; B: obniżanie pH, agregacja wewnątrz cząsteczki; C: dalsze obniżanie pH, agregacja między cząsteczkami; D: kwasowe pH, strącanie żelu kwasów huminowych) [36]

Huminy postrzegane są jako najbardziej złożona frakcja substancji humusowych. Przypisywany jest im charakter aromatyczny [33]. Tlen obecny jest w ich cząsteczkach głównie w ugrupowaniach karbonylowych. Huminy cechuje najniższa zawartość polarnych grup funkcyjnych w porównaniu do innych frakcji humusowych. Zakłada się również, że są one frakcją o wysokim stopniu zhumifikowania, a także najniższej rozpuszczalności. Przyjmuje się, że skład elementarny humin może być zbliżony do składu elementarnego kwasów huminowych [28, 30].

2.1.3. Właściwości i rola substancji humusowych

2.1.3.1. Wpływ substancji humusowych na glebę i uprawy roślinne

Rosnące wykorzystanie substancji humusowych w rolnictwie związane jest z kluczową rolą obecności tych substancji w glebach. Wykazują one liczne pozytywne oddziaływania na organizmy i środowisko glebowe. Wśród oddziaływań tych można wymienić korzystny wpływ substancji humusowych na fizykochemiczne parametry gleby, której istotną część (nawet do 80%) stanowić może materia organiczna w postaci substancji humusowych [38]. Dzięki wykazywanej przez te substancje zdolności do zatrzymywania wody zwiększa się pojemność wodna gruntów. Ograniczone natomiast zostaje jej odparowanie [39]. Zapewnia to większą dostępność wody dla roślin i chroni je przed stresem wywołanym suszą. Właściwość substancji humusowych związana z retencją wody determinowana jest m.in. przez ich porowatą strukturę oraz obecne w niej hydrofilowe grupy funkcyjne, jak np. grupy karboksylowe i hydroksylowe [29, 40-41].

Kolejną ważną cechą wybranych frakcji humusowych jest ich ciemne (zwykle brązowe oraz czarne) zabarwienie, które wpływa korzystnie na pochłanianie promieniowania słonecznego przez podłoże i mocniejsze ogrzewanie się gleby, a tym samym poprawę jej warunków termicznych [30, 41].

Obecność opisywanych substancji organicznych w glebach jest jednocześnie niezwykle istotna ze względu na to, że umożliwiają one tworzenie się pożądanej struktury gruzełkowej. W obecności substancji humusowych struktura gruntów zbitych może ulegać rozluźnieniu, natomiast gruntów piaszczystych agregacji [40, 42]. To z kolei warunkuje uzyskanie porowatego podłoża, cechującego się dobrą przepuszczalnością. Tworzenie agregatów glebowych polega na łączeniu się ziaren minerałów ilastych zawartych w gruncie z molekułami substancji humusowych. Zjawisko to określane jest też jako cementowanie. Substancje humusowe wpływają nie tylko na tworzenie się pożądanej struktury gleb, ale także na jej dalszą stabilność. Dzięki temu ograniczona zostaje erozja tych gruntów [29-30, 41, 43].

Substancje humusowe wpływają również pozytywnie na żyzność gleb, poprawiając ich całkowitą kationową pojemność sorpcyjną (ang. *Cation Exchange Capacity*, CEC) [38]. Pojemność ta definiowana jest jako całkowita ilość kationów zasadowych i kwasowych zaadsorbowana przez daną glebę [44]. Zgodnie z literaturą frakcje humusowe oddziałują na kationową pojemność sorpcyjną głównie poprzez dwa mechanizmy: dysocjację obecnych

w ich cząsteczkach grup fenolowych i karboksylowych, a także powiększanie powierzchni właściwej koloidów glebowych, w skład których wchodzi też związki mineralne. Przyjmuje się, że powinowactwo substancji humusowych względem kationów metali jest dodatnio skorelowane z rosnącą złożonością ich struktur oraz wzrastającą masą cząsteczkową. Obecność substancji humusowych wpływa zatem na zwiększanie ilości składników pokarmowych dostępnych w środowisku glebowym, co w konsekwencji może też wpływać pozytywnie na ich przyswajalność przez rośliny. Jednocześnie sorpcja kationów ogranicza straty tych składników spowodowane ich wymywaniem [29, 39].

Poza bardzo ważnym wpływem frakcji humusowych na pojemność sorpcyjną gleb, substancje te poprawiają dostępność składników odżywczych dla roślin. Opiswane jest ograniczanie zjawiska przemian tych składników mineralnych, dostarczanych chociażby w postaci nawozów, w formy nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne, a tym samym niedostępne dla upraw. Przykładem mogą być związki fosforu, które dzięki substancjom humusowym w podłożu cechują się lepszą rozpuszczalnością, a tym samym dostępnością dla roślin. Zakłada się, że jest to spowodowane przez tworzenie kompleksów kwasów huminowych z fosforanami i kationami metali, np. z jonami glinu [45]. Możliwe jest także zjawisko konkurencji substancji humusowych z jonami fosforanowymi(V) w wiązaniu wielowartościowych kationów metali, co ogranicza strącanie się fosforu w postaci nierozpuszczalnych soli fosforanów(V) [46]. Innym oddziaływaniem frakcji humusowych umożliwiającym zapewnienie uprawianym roślinom mikroskładników w postaci przyswajalnej jest udział tych frakcji w przemianach redoks. W przypadku żelaza substancje humusowe albo współuczestniczą w redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} przez mikroorganizmy, albo też bezpośrednio odpowiadają za taką redukcję, co warunkowane jest przez obecność chromoforów w strukturach humusowych [29-30].

Kwasy huminowe wykazują zdolność do tworzenia chelatów, w których pełnią rolę ligandów. Udział tych kwasów w chelatowaniu metali przypisywany jest m.in. ich grupom karboksylowym, ale wpływ mogą mieć też grupy fenolowe [38, 47]. Zjawisko chelatowania składników pokarmowych ułatwia ich przyswajanie przez organizmy roślinne [48].

Badania dowodzą, że zastosowanie kwasów huminowych może wspomagać uprawy wielu roślin, jak chociażby tytoniu czy pszenicy, wpływając na intensyfikację poboru makro- i mikroelementów poprzez mechanizmy opisane powyżej. Obserwowane jest także korzystne oddziaływanie na przyspieszony wzrost łodyg oraz korzeni. Jednocześnie substancje humusowe mogą ograniczać choroby roślin. W konsekwencji poprawia się

plonowanie, a także jakość i wartość uzyskanych produktów roślinnych [39-40, 49]. Substancje humusowe wykazują się również bioaktywnością, korzystnie oddziałując na kiełkowanie np. nasion bazylii. Najpewniej jest to związane ze specyficzną stabilnością ich struktur i obecnością w nich ugrupowań aromatycznych, w szczególności fenolowych [50]. Sole kwasów huminowych m.in. sole sodowe, wapniowe czy też amonowe wykazują pozytywne efekty w uprawie roślin, wspierając ich rozwój oraz poprawiając produktywność gleb [42]. Wskazuje się też, że substancje humusowe wspomagają rozwój roślin w warunkach narażenia ich na stres środowiskowy. Dzieje się tak poprzez zmniejszanie wpływu niekorzystnych warunków i umożliwianie korzystnego plonowania. Frakcje humusowe pełnią zatem funkcję biostymulatorów roślin [34, 43].

W rolnictwie coraz większą popularność zyskują nawozy o kontrolowanym uwalnianiu składników pokarmowych (ang. *Controlled-release fertilizer*, CRF). Zakłada się, że powinny one dostarczać roślinom składniki odżywcze zgodnie z ich aktualnym zapotrzebowaniem, co ogranicza straty tych składników w środowisku, chociażby wskutek ich wymywania. Kwasy huminowe wprowadzone do nawozu typu NPK o kontrolowanym uwalnianiu umożliwiły uzyskanie wyższych plonów kukurydzy, wpływając na zwiększenie masy 1000 ziaren. Lepsza była też jakość tych plonów. Poprawie uległa także efektywność wykorzystania azotu (ang. *nitrogen use efficiency*, NUE). Rezultaty takie mogły zostać osiągnięte dzięki wpływowi substancji humusowych na lepsze przyswajanie makroelementów przez rośliny. Zjawisko takie mogło być warunkowane przez kompleksujące i sorpcyjne właściwości kwasów huminowych, które to wynikają m.in. z ich złożonej struktury o dużej powierzchni oraz obecności licznych grup funkcyjnych [38].

Wskazuje się także na pozytywne oddziaływania pomiędzy substancjami humusowymi obecnymi w glebie, a wybranymi mikroorganizmami w niej żyjącymi. Może to mieć istotne znaczenie w kontekście przyswajalności składników odżywczych przez rośliny. Przykładowo opisywane frakcje organiczne wpływały korzystnie na rozwój populacji bakterii, które mają zdolność do rozpuszczania związków potasu w glebie, co skutkowało zwiększonym przyswajaniem tego makroelementu przez uprawiany bób [43].

Kolejną zaletą substancji humusowych w kontekście ich korzystnego wpływu na uprawianie roślin jest ich ochronna rola polegająca na hamowaniu rozwoju niektórych patogenów. Ogranicza to straty i poprawia jakość uzyskiwanych plonów. Substancje humusowe nie wykazują fitotoksyczności, którą cechować mogą się konwencjonalnie

stosowane chemiczne pestycydy. Dodatkowo substancje te wchodzą w skład naturalnej materii organicznej gleb, co niweluje problem z ich biodegradowalnością w gruntach, jak ma to miejsce w przypadku wykorzystania syntetycznych środków ochrony roślin [40].

2.1.3.2. Rola substancji humusowych w ochronie środowiska naturalnego

Właściwości substancji humusowych okazują się przydatne także w ochronie środowiska naturalnego. W tym aspekcie nawozy o kontrolowanym uwalnianiu (nawozy CRF) wykazują ważną cechę w porównaniu z nawozami konwencjonalnym — ich zastosowanie ma korzystny wpływ na ilość gazów cieplarnianych (ang. *greenhouse gases*, GHGs) uwalnianych z pól uprawnych. Różnorodne zabiegi agrotechniczne wykonywane w trakcie uprawy roślin, jak chociażby szeroko stosowane nawadnianie czy nawożenie, przyczyniają się do zwiększonej emisji takich gazów. W badaniach oceniono wpływ kwasów huminowych na uwalnianie GHGs. Dowiedziono, że dodatek tych substancji organicznych do nawozu CRF stosowanego w uprawie kukurydzy pozwolił zredukować emisję gazu cieplarnianego, jakim jest N_2O , w porównaniu z wykorzystaniem wyłącznie nawozu CRF. Prawdopodobną przyczyną takiego oddziaływania był m.in. stymulujący wpływ substancji humusowych na system korzeniowy roślin, co pozwalało na skuteczniejsze przyswajanie azotu z gleby, a tym samym ograniczenie jego emisji w postaci N_2O [38]. Substancje humusowe wykazują zdolności sorpcyjne, warunkowane m.in. dużą powierzchnią ich cząsteczek oraz energią powierzchniową. Kolejnym elementem wpływającym na zjawiska sorpcji związków i jonów przez substancje humusowe jest obecność w molekułach tych substancji licznych grup funkcyjnych. Potencjalnym kierunkiem wykorzystania tych właściwości jest np. aplikacja humianów potasu (otrzymanych z węgla brunatnego) w roztworach sorbujących gazy cieplarniane, a dokładniej CO_2 . Rozwiązanie takie wydaje się wyjątkowo interesujące ze względu na możliwość zagospodarowania zużytego płynu po sorpcji na potrzeby rolnictwa [51]. Fragmenty molekuł substancji humusowych, takie jak chinony i hydrochinony, mogą ulegać redukcji i utlenianiu, współuczestnicząc w procesach zużywania gazów cieplarnianych przez mikroorganizmy, a tym samym ograniczając emisję tych gazów do atmosfery [35].

Zdolność adsorpcji jonów metali przez substancje humusowe może być wykorzystana poprzez ich aplikację w produktach używanych do remediacji środowiska zanieczyszczonego przez pierwiastki, takie jak np. arsen czy kadm [52-53]. Badania dowodzą, że substancje humusowe warunkują również mobilność radionuklidów w środowisku poprzez tworzenie z nimi metaloorganicznych kompleksów [33]. Z kolei

zdolność tych związków do wymiany jonowej wykorzystuje się w przypadku immobilizacji rtęci czy też kadmu, stosując humiany wapnia [42].

Potencjalne jest również możliwe zastosowanie substancji humusowych jako środków wykorzystywanych w utylizacji odpadów. Adsorpcja przez kwasy huminowe różnorodnych organicznych cząsteczek, takich jak polarne pestycydy, mykotoksyny czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne często jest determinowana przez obecność aktywnych grup funkcyjnych w ich molekułach. Na zjawisko to mogą także wpływać oddziaływania elektrostatyczne i hydrofobowe. Właściwość ta może być wykorzystana do częściowej dezaktywacji takich związków bądź też oczyszczania z nich wody, gleb i ścieków [28, 41-42, 54-56].

Badania wskazują również, że substancje humusowe wykazują ochronne działanie względem niektórych mikroorganizmów poprzez zmniejszanie toksycznego wpływu związków chemicznych i metali na te organizmy. Co więcej kwasy huminowe mogą też przyspieszać mikrobiologiczny rozkład takich substancji syntetycznych. Mechanizm ten polega na zjawisku przenoszenia elektronów przez grupy chinonowe i fenolowe oraz ugrupowania zawierające siarkę i azot, które obecne są w strukturach kwasów huminowych [47].

2.1.3.3. Prozdrowotne właściwości substancji humusowych

Substancje humusowe wykazują także wiele cech determinujących ich wykorzystanie w celach prozdrowotnych. Od stuleci znane są zastosowania torfów mających lecznicze właściwości, które wynikają z dużej zawartości substancji czynnych (w tym także substancji humusowych). Torfy takie powszechnie znane są w Polsce pod nazwą borowiny. Ich zastosowanie w medycynie jest przedmiotem nauki nazywanej balneologią. Prozdrowotne właściwości borowiny wykorzystuje się w uzdrowiskach w trakcie peloidoterapii zwykle w postaci kąpeli borowinowych bądź okładów borowinowych, co ma na celu leczenie chorób reumatycznych i skórnych [42, 57-58].

W literaturze wyróżniane są też inne zastosowania kwasów huminowych oraz ich soli, takie jak wspomaganie problemów zdrowotnych dotyczących układu pokarmowego czy też chorób zapalnych. Dobrze znane są bowiem przeciwzapalne właściwości tych substancji [36, 59]. Badania wskazują też na przydatność kwasów huminowych w ochronie komórek skóry narażonych na zanieczyszczenia powietrza [60]. Podaje się, że substancje te mogą być stosowane w leczeniu zatruc metalami ciężkimi dzięki ich właściwościom

kompleksującym. Opisywane są również potencjalne możliwości aplikacji kwasów huminowych w leczeniu chorób nowotworowych [28, 61].

Kwasy humusowe wykazują właściwości przeciwutleniające, które pozwalają na ich ochronne działanie względem różnych komórek i cząsteczek. Właściwości te są skutkiem możliwości zakłócania oraz inhibicji przebiegu reakcji łańcuchowych z udziałem rodników i wychwytywania wolnych rodników. W badaniach określona została zależność ich przeciwutleniającego oddziaływania od budowy strukturalnej. Okazało się, że szczególną rolę pełnią grupy fenolowe oraz ugrupowania zawierające azot [28, 50, 62-63]. Poza tymi ugrupowaniami wpływ na właściwości antyoksydacyjne substancji humusowych mogą mieć również fragmenty strukturalne pochodzące od cukrów oraz inne grupy funkcyjne zawierające tlen jak np. grupy karboksylowe [64-65]. Właściwości przeciwutleniające mogą znaleźć zastosowanie w produktach przeciwstarzeniowych, w gojeniu ran, czy też produkcji leków [66]. Przewidywanym kierunkiem wykorzystania przeciwutleniających właściwości substancji humusowych jest także konserwowanie produktów spożywczych [36].

Badania potwierdzają też immunostymulujące i przeciwwirusowe działanie kwasów huminowych. Zostało ono dowiedzione np. względem ludzkiego wirusa niedoboru odporności czy też wirusa cytomegalii. Właściwość ta może być wykorzystana nie tylko w celach biomedycznych, ale też kosmetycznych. Co więcej substancje humusowe mogą również wykazywać właściwości przeciwbakteryjne względem pewnych szczepów drobnoustrojów [36, 50, 67].

Potencjalne możliwości zastosowania substancji humusowych jako składników formułacji kosmetycznych wynikają też z ich zdolności do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu bliskiego ultrafioletu oraz światła widzialnego. Właściwość ta może być wykorzystana w produkcji preparatów działających jak filtry przeciwsłoneczne, jak również spowalniających procesy starzenia się skóry [36].

Przeprowadzone zostały również badania w celu określenia potencjalnego wykorzystania substancji humusowych jako suplementów diety. Polegały one na tym, że przez 90 dni podawano szczurom przez sondę środek zawierający kwasy huminowe i fulwowe pochodzące z węgla brunatnego. Badania te udowodniły, że takie stosowanie substancji humusowych nie wykazywało toksyczności ogólnej lub też toksyczności dla poszczególnych narządów, jak również genotoksyczności, czyli nie powodowało uszkodzeń DNA komórek zwierząt. Wyniki te sugerowały możliwość prowadzenia dalszych badań nad zastosowaniem kwasów humusowych w preparatach

klasyfikowanych jako suplementy diety [68]. Należy jednak mieć na uwadze, że kompleksujące właściwości substancji humusowych przy długotrwałym stosowaniu prawdopodobnie mogą powodować wiązanie i niedobory pewnych pierwiastków, jak np. seleniu. Warto zatem kontrolować jego poziom w organizmie [28].

2.1.3.4. Substancje humusowe w chowie zwierząt

Opisane prozdrowotne właściwości substancji humusowych nie dotyczą wyłącznie ludzi. Mogą one być stosowane m.in. jako dodatki do pasz dla zwierząt. W badaniach wykazano, że możliwe jest zmniejszenie stresu u zwierząt, które karmione były kwasami huminowymi zawartymi w mieszankach paszowych. Zjawisko takie może być warunkowane antyoksydacyjnymi właściwościami tych organicznych substancji [28, 64]. Antyoksydacyjne właściwości wykazywane przez frakcje humusowe pozwalają również m.in. na uzyskiwanie mięsa drobiowego o lepszej jakości [69]. W chowie tuczników wykazano poprawę właściwości otrzymywanego mięsa, jak i zmniejszenie warstwy słoniny [70].

Doświadczenia przeprowadzone dla soli sodowych kwasów huminowych dowiodły, że wpływają one korzystnie na proces leczenia ran skórnych u szczurów, wspomagając gojenie się tkanek [67]. W późniejszych eksperymentach udowodniono skuteczność zastosowania kwasów huminowych w przyspieszaniu regenerowania się ran podniebienia u szczurów, a frakcja substancji humusowych okazała się w badaniach skuteczniejsza od związku, który powszechnie stosowany jest w leczeniu ran jamy ustnej, czyli glukonianu chlorheksydyny [71].

Badania opisują również możliwość częściowego zastąpienia w produkcji zwierzęcej konwencjonalnie stosowanych antybiotyków przez użycie kwasów huminowych. Potwierdzono też pozytywny wpływ wykorzystania substancji humusowych m.in. w chowie drobiu. Zaobserwowano zwiększenie ilości paszy zjadanej przez brojlery oraz efektywność jej wykorzystania, co prawdopodobnie może być efektem zjawiska kompleksowania składników odżywczych przez frakcje humusowe i tym samym poprawy ich przyswajania przez zwierzęta. W przypadku kur niosek zauważona została natomiast większa liczba i masa znoszonych przez nie jaj [72].

Substancje humusowe oddziałują na zwierzęta poprzez wspomaganie pracy ich układu pokarmowego, chociażby dzięki buforowym właściwościom tych substancji, polegającym na możliwości dysocjacji protonów z grup funkcyjnych [41]. Wpływ na pozytywne oddziaływania mogą też mieć sorpcyjne właściwości frakcji humusowych.

Ważne znaczenie można również przypisać wzmocnieniu układu odpornościowego zwierząt, a także przeciwdziałaniu pewnym drobnoustrojom wywołującym choroby [69].

2.1.3.5. Właściwości substancji humusowych wykorzystywane w innych dziedzinach gospodarki

Perspektywicznie sorpcyjne właściwości kwasów huminowych i humianów sodu mogą być wykorzystane w zastosowaniu tych substancji jako sorbentów oraz dodatków do sorbentów na bazie $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Materiały te mogłyby być wykorzystywane w procesach odazotowania oraz odsiarczania gazów spalinowych, bądź też usuwania z nich śladowych ilości metali ciężkich [73-74].

Kwasy huminowe wykazujące właściwości antyoksydacyjne mogą również być wykorzystywane w technice jako przeciwutleniacze olejów i paliw płynnych [66]. Z kolei specyficzne zabarwienie substancji humusowych powodowało ich liczne zastosowania jako barwników dla wielu materiałów. Używano ich do nadawania koloru wyrobom ceramicznym, drewnianym, a także skórzanym i tworzywom sztucznym [24]. Co więcej substancje te pełnią rolę modyfikatorów właściwości materiałów takich jak chociażby beton, papier czy też pianki poliuretanowe [42].

Warto podkreślić, że substancje humusowe mogą cechować się pewną różnorodnością pod względem wykazywanych właściwości. Różnice takie mogą być obserwowane również w obrębie tej samej frakcji i mogą być wynikiem np. zastosowanej metody otrzymywania substancji humusowych z surowców. Dlatego też właściwości substancji humusowych warto określać w odniesieniu do konkretnej próbki tych substancji [36, 75].

2.2. Ekstrakcyjne metody otrzymywania substancji humusowych

Substancje humusowe mogą występować w glebach, wodach, jak również surowcach takich jak torf czy węgiel brunatny. Wyizolowanie ich z tych źródeł wymaga odpowiednio dobranego sposobu ich pozyskiwania. Popularnym rozwiązaniem jest ekstrakcja. Według Stevensona powinna ona spełniać następujące wymagania (określone w odniesieniu do gleb), by mogła być uznana za najbardziej odpowiednią metodę [30]:

- możliwe jest jej zastosowanie do różnorodnych próbek glebowych;
- w jej trakcie pozyskiwane są jedynie substancje humusowe, bez wszelakich zanieczyszczeń nieorganicznych obecnych w gruntach;

- wyekstrahowane frakcje humusowe nie ulegają przemianom w trakcie ich izolacji;
- umożliwia pełną ekstrakcję substancji humusowych zawartych w próbce, czyli reprezentujących całe frakcje o szerokim spektrum mas cząsteczkowych.

Dobrze znaną i często stosowaną metodą otrzymywania substancji humusowych z gleb oraz naturalnych surowców węglonośnych, takich jak torf czy też węgiel brunatny, jest ich alkaliczna ekstrakcja. W wariacie konwencjonalnym proces ten najogólniej polega na mechanicznym mieszaniu organicznego surowca z ekstrahentem oraz wykorzystaniu różnic w rozpuszczalności konkretnych frakcji humusowych w roztworach o odmiennym pH. W pierwszym etapie zwykle wytrząsa się surowiec z ekstrahentem. Ciecz ekstrahującą mogą stanowić roztwory takich związków jak np. NaOH czy Na₂CO₃. Mieszanie sprawia, że do roztworu przechodzą rozpuszczalne kwasy humusowe, huminy zaś pozostają w poprocesowej pozostałości surowca. Kolejnym etapem jest zmiana odczynu ekstraktu humusowego na silnie kwasowy, co umożliwia rozdzielenie kwasów humusowych na dwie frakcje. W roztworach o niskim pH kwasy huminowe strącają się w postaci żelu, podczas gdy kwasy fulwowe pozostają nadal rozpuszczone w ekstrakcie [23-24].

2.2.1. Ekstrakcja substancji humusowych według metody przedstawionej przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych

Istnieją różne warianty konwencjonalnej ekstrakcji alkalicznej, nazywanej też ekstrakcją tradycyjną, w której surowcem jest materiał w postaci stałej. Jednym z nich jest metoda, którą przedstawia Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (ang. *International Humic Substances Society*, IHSS). Organizacja ta została ustanowiona w 1981 roku w Denver w Stanach Zjednoczonych. Na chwilę obecną jest ona czołowym stowarzyszeniem w dziedzinie substancji humusowych. Zrzesza kilkuset naukowców zajmujących się badaniami nad tymi substancjami i naturalnie występującą materią organiczną oraz edukacją społeczną dotyczącą danej tematyki [23].

Metodyka przedstawiana przez IHSS to tzw. metoda hybrydowa dotycząca izolacji substancji humusowych z materiałów stałych (w dużej mierze próbek glebowych). Została ona przyjęta z rozwiązania opisanego przez Swifta w 1996 roku i jest opisywana jako satysfakcjonujące oraz stosunkowo proste rozwiązanie. Procedurę można podzielić na 4 główne etapy: przygotowanie surowca, ekstrakcja kwasów humusowych, oczyszczanie uzyskanej frakcji kwasów huminowych oraz oczyszczanie frakcji kwasów fulwowych [23].

Proces rozpoczyna się od przygotowania do ekstrakcji próbki stałego surowca. Jeśli obecne są w niej fragmenty roślin, jak np. korzenie, to konieczne jest ich usunięcie. Następnie przesiewa się suchą próbkę, aby uzyskać uziarnienie 2 mm. Później następuje usuwanie kationów wielowartościowych oraz węglanów (dekalcyfikacja surowca). Najpierw regulowane jest pH surowca w temperaturze pokojowej poprzez dodanie 1 M roztworu HCl, aż do uzyskania pH w przedziale od 1 do 2. Kolejno wprowadza się 0,1 M roztwór HCl, doprowadzając zawiesinę do stosunku 1 g suchego surowca na 10 cm³ dodanych roztworów kwasu. Całość jest mieszana przez 1 h, po czym rozdziela się ją (za pomocą wirowania z niską prędkością bądź dekantacji) na wstępnie przygotowany surowiec oraz supernatant. Otrzymany supernatant jest uznawany za pierwszy ekstrakt kwasów fulwowych i kierowany do etapu ich izolacji z wykorzystaniem kolumn wypełnionych żywicą XAD-8. Przygotowany surowiec jest zobojętniany do pH wynoszącego 7 przez dodawanie 1 M roztworu NaOH [23, 76-77].

Kolejną częścią jest właściwa ekstrakcja kwasów humusowych z surowca, co prowadzi do otrzymania dwóch frakcji: kwasów huminowych oraz kwasów fulwowych. W atmosferze azotu do surowca dodaje się 0,1 M roztwór NaOH, aż do uzyskania stosunku masy surowca do objętości ekstrahenta równego 1 g do 10 cm³. Surowiec poddawany jest alkalicznej ekstrakcji substancji humusowych (a dokładniej kwasów humusowych) w atmosferze azotu poprzez wytrząsanie co najmniej w czasie 4 h. Następnie zawiesinę pozostawia się na kilkanaście godzin, aby uległa sedymentacji, po czym oddziela się ekstrakt kwasów humusowych, czyli supernatant, od pozostałości surowca przez wirowanie lub dekantację. Ekstrakt miesza się i zakwasza z użyciem 6 M roztworu HCl do pH równego 1 celem strącenia żelu kwasów huminowych, po czym pozostawia się go na 12 do 16 h. Po upływie tego czasu rozdziela się ekstrakt przez wirowanie na kwasy huminowe oraz supernatant zawierający kwasy fulwowe (drugi ekstrakt kwasów fulwowych), który także jest kierowany do etapu izolacji z wykorzystaniem kolumn wypełnionych żywicą XAD-8 [23, 78].

Po ekstrakcji następuje oczyszczanie kwasów huminowych z zawartych w nich substancji mineralnych oraz innych zanieczyszczeń. Polega to na ponownym rozpuszczeniu uzyskanego żelu kwasów huminowych w możliwie najmniejszej objętości 0,1 M roztworu KOH w atmosferze azotu. Cała ilość pozyskanej frakcji kwasów huminowych przechodzi do fazy ciekłej. Kolejno dodawany jest stały KCl, aż do uzyskania stężenia jonów K⁺ równego 0,3 M. Po tym całość poddaje się wirowaniu (tym razem z dużą prędkością), co

umożliwia oddzielenie zanieczyszczeń w postaci ciał stałych zawieszonych w mieszaninie. Odseparowany roztwór kwasów huminowych poddaje się ponownie zakwaszeniu 6 M roztworem HCl do pH równego 1 przy ciągłym mieszaniu. Zawiesina pozostawiana jest do odstania przez 12 do 16 h, dzięki czemu możliwe jest ponowne, całkowite strącenie się kwasów huminowych, po czym zawiesinę poddaje się wirowaniu, co umożliwi oddzielenie kwasów huminowych od roztworu. Uzyskany supernatant odrzuca się. Z kolei żel kwasów huminowych poddawany jest działaniu mieszaniny roztworów HCl i HF o stężeniach odpowiednio 0,1 M oraz 0,3 M. Całość wytrząsa się w temperaturze pokojowej przez co najmniej kilka godzin. Oddziaływanie mieszaniną HCl/HF ma na celu obniżenie zawartości popiołu w frakcji kwasów huminowych poniżej wartości 1% mas. i powtarza się je, aż do uzyskania pożądanej wartości, po czym kwasy huminowe oddziela się poprzez wirowanie i kieruje do ostatniego etapu ich oczyszczania. Polega on na usunięciu jonów Cl^- z kwasów huminowych z wykorzystaniem dializy wobec wody destylowanej. Brak obecności jonów chlorkowych stwierdza się, wykonując test wody dializacyjnej z użyciem azotanu(V) srebra. Finalnie oczyszczoną frakcję kwasów huminowych poddaje się suszeniu poprzez liofilizację [23, 78].

Supernatanty uzyskane podczas przygotowania surowca oraz ekstrakcji kwasów humusowych (odpowiednio pierwszy i drugi ekstrakt kwasów fulwowych) poddawane są oczyszczeniu z wykorzystaniem kolumn wypełnionych żywicą XAD-8. Umożliwia to izolację hydrofobowych kwasów fulwowych. Żywica XAD-8 to makroporowaty, niejonowy adsorbent, będący polimerem estru metakrylanu metylu. W przypadku niedostępności tego materiału sorpcyjnego możliwe jest użycie innych, jak chociażby żywicy Polyclar, którą otrzymuje się w procesie polimeryzacji winylopirolidonu. Po uprzednim odpowiednim oczyszczeniu żywicy wypełnia się nią kolumnę. Następnie przez kolumnę tę przepuszczany jest pierwszy ekstrakt substancji humusowych. Przyjmuje się, że na każdy 1 g zastosowanej suchej próbki surowca powinno przypadać $0,15 \text{ cm}^3$ żywicy w kolumnie, natomiast w ciągu 1 h powinna przez kolumnę przepływać objętość cieczy równa 15 objętościom złoża żywicy w kolumnie. W trakcie przepływu ekstraktu kwasów fulwowych przez złożo ulegają one adsorpcji na żywicy. Strumień wypływający z kolumny odrzuca się, po czym kolumnę przepłukuje się wodą destylowaną (w ilości 0,65 objętości kolumny). Aby wymyć kwasy fulwowe zaadsorbowane na kolumnie przepłukuje się ją 0,1 M roztworem NaOH, a następnie wodą destylowaną w ilości odpowiednio 1 oraz od 2 do 3 objętości kolumny. Uzyskany eluat niezwłocznie zakwasza się do pH równego 1, stosując 6 M roztwór HCl, po czym dodaje się stężony HF aż do uzyskania stężenia HF wynoszącego 0,3 M. Dla drugiego

ekstraktu kwasów fulwowych stosuje się procedurą podobną jak dla ekstraktu pierwszego. Jedyną różnicą jest objętość żywicy przypadająca na ilość ekstraktu wprowadzanego do kolumny (1 cm³ żywicy na 1 g suchej próbki). Po zakwaszeniu eluatów uzyskanych z obu ekstraktów kwasów fulwowych należy eluaty te ze sobą zmieszać, po czym ponownie wprowadzić na kolumnę wypełnioną żywicą XAD-8 (wymagana jest objętość kolumny odpowiadająca 0,2 objętości próbki). Później kolumnę przepłukuje się wodą destylowaną i wymywa zaadsorbowane kwasy fulwowe 0,1 M roztworem NaOH i wodą destylowaną. Kolejnym etapem procedury izolacji frakcji fulwowej jest przeprowadzenie wymytych z kolumn soli tych kwasów w postaci kwasową, do czego stosowane są kolumny z wypełnieniem z żywicy kationowymiennej nasyconej kationami wodorowymi. Uzyskane kwasy fulwowe poddaje się na końcu procedurze liofilizacji [23, 78].

2.2.2. Modyfikacje procedur ekstrakcji substancji humusowych

Metoda izolacji opisana przez IHSS wyznacza pewien standard w alkalicznej ekstrakcji kwasów humusowych. Jakkolwiek w literaturze poświęconej tematyce substancji humusowych opisane zostały również zmodyfikowane warianty tej procedury. Przykładem może być metoda NAGOYA opracowana na Nagoya University w Japonii. Różni się ona od metody IHSS chociażby wyższym stosunkiem ekstrahenta do surowca. Podczas gdy w metodyce IHSS wynosi on 10 cm³ ekstrahenta do 1 g surowca, to w metodzie NAGOYA jest on określany w odniesieniu do zawartości węgla organicznego w surowcu i wynosi 300 cm³ ekstrahenta do 1 g węgla organicznego zawartego w próbce. Ponadto w procedurze NAGOYA zarówno hydrofobowe kwasy fulwowe adsorbowane na żywicy, jak i związki nie ulegające adsorpcji są uznawane za kwasy fulwowe [78].

Stosowane są także modyfikacje konwencjonalnej ekstrakcji alkalicznej. Mogą one polegać na wspomaganiu ekstrakcji poprzez zastosowanie oddziaływania mikrofalami (ang. *microwave-assisted extraction*, MAE) lub ultradźwiękami (ang. *ultrasound-assisted extraction*, UAE) zamiast tradycyjnie wykorzystywanego mieszania mechanicznego. Wyniki badań wskazują, że ekstrakcje wspomagane procesami fizycznymi cechują się zwykle wyższymi wydajnościami ekstrakcji kwasów humusowych w porównaniu do procesu prowadzonego w wariacie konwencjonalnym. Dodatkowo procesy wspomagane ultradźwiękami umożliwiają izolowanie substancji z wykorzystaniem nietoksycznych roztworów, które mogą też być zaliczane do „zielonych rozpuszczalników”. Jest to szczególnie ważny aspekt zarówno w kontekście bezpieczeństwa pracowników

prowadzących ekstrakcję, jak również rosnącego zainteresowania konsumentów produktami otrzymanymi z możliwie najmniejszym użyciem chemikaliów. Przy zastosowaniu mikrofal w ekstrakcji substancji humusowych wskazuje się ponadto na brak tlenowej degradacji frakcji w trakcie procesu. Co więcej różne metody wspomagania sprawiają, że prowadzenie ekstrakcji związków wrażliwych (choćby na wysoką temperaturę) w łagodnych warunkach osiąga satysfakcjonującą wydajność. Jednocześnie jako zaletę wskazuje się istotne skrócenie czasu trwania procesu [77, 79-81].

2.3. Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania substancji humusowych

Liczne prace naukowe dowodzą, że substancje humusowe mogą być pozyskiwane z wielu bardzo różnorodnych materiałów. W badaniach jako źródła kwasów humusowych wymieniane są m.in. gleby, osady denne, a także powszechnie wykorzystywane torf, węgiel brunatny czy też leonardyt [82]. Podejmowane są także próby otrzymywania tych substancji (lub substancji im podobnych) z innych materiałów jak chociażby odpadowa biomasa i komposty różnego pochodzenia [40, 50, 60].

Martwa materia organiczna ulega zróżnicowanym przemianom o charakterze chemicznym, mikrobiologicznym i fizycznym. W ich wyniku może ona przekształcać się w prekursorzy węgla oraz różne grupy węgli. Reprezentują one produkty kolejnych stadiów postępującego procesu uwęglania. Proces ten nazywany jest też karbonizacją. Polega on na zwiększaniu się w materiale zawartości węgla pierwiastkowego. Zarówno torf, jak i węgiel brunatny klasyfikowane są w szeregu powstających w tym procesie kaustobiolitów stałych [83].

W uproszczeniu zjawisko tworzenia się pokładów torfowych i węglowych rozpoczyna się od nagromadzenia obumarłej materii organicznej (zwykle szczątków roślinnych). W warunkach odpowiedniego dostępu do tlenu i wilgotności z pozostałości tych przez szereg przemian wytworzone zostają pokłady torfu. Następnie, gdy powstałe już torfowisko zostanie przykryte przez warstwy osadów, wzrasta ciśnienie oraz temperatura, które oddziałując na pokłady torfu, powodują jego przemiany w kolejne grupy węgli. Początkowo tworzy się węgiel brunatny. Następnie wskutek gromadzenia się coraz większych warstw nadkładu przekształca się on w węgiel kamienny. Ten z kolei może ulec przemianie w węgiel antracytowy np. w wyniku procesów górotwórczych. Leonardyt zaś uznawany jest w zależności od źródła za utleniony węgiel brunatny, stadium pośrednie

pomiędzy torfem a węglem brunatnym bądź mineraloid towarzyszący złożom węgla brunatnego [75, 84-86]. Schematycznie genetyczny szereg uwęglenia martwej materii organicznej został przedstawiony na Rys. 4.



Rys. 4. Genetyczny szereg uwęglenia martwej materii organicznej (opracowanie własne na podstawie [75, 85])

2.3.1. Torf

Torf zaliczany jest do skał osadowych o pochodzeniu organicznym. Tworzy się on w wyniku procesów częściowego rozkładu, jakim ulegają obumarłe tkanki organizmów żywych — zwykle są to fragmenty roślin. Gdy duże ilości takiej materii organicznej nagromadzą się w środowisku o limitowanym dostępie tlenu oraz znacznej wilgotności, zachodzi wówczas proces ich przemiany w torf nazywany torfieniem. W rozpadzie materii organicznej uczestniczą liczne organizmy żywe, np. mikroorganizmy czy też roślinność [12, 57, 87].

Pod względem składu torf zawiera około 40-60% mas. węgla, 20-40% mas. tlenu, 4-6% mas. wodoru oraz 0-5% mas. azotu. Niektóre źródła podają, że torf powinien zawierać minimum 30% martwej materii organicznej (w przeliczeniu na suchą masę) [88]. Jest on palnym materiałem o ciemnym zabarwieniu, zwykle brązowym lub czarnym. Przeważnie zawiera też dużą ilość wody ze względu na znaczną zdolność do jej wiązania. Ponadto torf cechuje kationowa pojemność sorpcyjna warunkowana przez zawartość substancji humusowych. Z reguły odczyn torfu jest kwasowy i mieści się w przedziale 4-7. Pokłady tego surowca różnią się właściwościami fizykochemicznymi w zależności od ich lokalizacji. Parametrami determinującymi takie różnice są m.in. wilgotność i temperatura otoczenia wpływające na klimat, czy też rodzaj materii organicznej, która ulega akumulacji i przemianie w torf, a także obecność substancji mineralnych [87].

2.3.1.1. Klasyfikacja torfu

Istnieją różne kryteria podziału torfów, chociażby ze względu na ich właściwości fizykochemiczne, stopień dekompozycji, czy pochodzenie. W ocenie stopnia rozkładu materii organicznej tworzącej torf stosowana jest często skala von Posta. Wyróżnia ona 10 stopni — od H₁ do H₁₀. Ocenie podlegają w niej m.in. stopień humifikacji oraz skład materii roślinnej. Kolejnym znanym podziałem torfów jest klasyfikacja oparta na podstawie normy opracowanej przez Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ang. *ASTM International*, ASTM), który można powiązać ze skalą von Posta. Norma ASTM dzieli surowce te na jedynie 3 klasy i są to [26, 87]:

- torfy włókniste (w skali von Posta: H₁-H₄; stopień rozkładu materii organicznej poniżej 40%),
- torfy pseudowłókniste (w skali von Posta: H₅-H₇; stopień rozkładu materii organicznej od 40 do 70%),
- torfy amorficzne (w skali von Posta: H₈-H₁₀; stopień rozkładu materii organicznej powyżej 70%).

W zależności od stopnia rozkładu szczątków organicznych, a często też od wieku, torf może wykazywać mniej lub bardziej włóknistą strukturę typową dla resztek roślinnych. Zawartość tych włókien stanowi podstawę przedstawionego podziału według ASTM. Przyjmuje się, że im materia organiczna jest bardziej rozłożona, a torf starszy, tym mniej włókien zawiera. Najmniejszym stopniem dekompozycji materii organicznej cechują się torfy włókniste, w których zawartość włókien wynosi ponad dwie trzecie. Mają one silnie kwasowy odczyn. Torfy pseudowłókniste są klasą o średnim stopniu rozkładu resztek organicznych oraz zawartości włókien między jedną a dwoma trzecimi. Z kolei torfy amorficzne tworzy najbardziej rozłożona materia organiczna i mniej niż jedną trzecią stanowią włókna, zawiera on też mniejsze ilości wody [87].

Torfy pod względem pochodzenia dzielone są na trzy typy. Typy te cechują się odmiennymi właściwościami, ponieważ tworzą się one w innych warunkach. Można zatem wyróżnić [26, 57]:

- torfy wysokie,
- torfy przejściowe,
- torfy niskie.

Torfy wysokie tworzą się na terenach nazywanych torfowiskami wysokimi, podczas gdy torfy niskie pochodzą odpowiednio z torfowisk niskich. W zależności od regionu świata

czy też dyscypliny naukowej definicje torfu i torfowiska mogą się różnić [89]. Najogólniej jednak torfowiskami są określane obszary, na których następuje naturalne gromadzenie się torfu. Warunkiem koniecznym do utworzenia się pokładów torfu jest większa szybkość akumulacji materii organicznej w porównaniu do szybkości jej dekompozycji. W rozróżnieniu wymienionych rodzajów torfów brane pod uwagę są parametry takie jak: rodzaj materii organicznej, która uległa przemianie w torf, miejsce jej gromadzenia się czy też warunki hydrologiczne danej lokalizacji. Wyraźne różnice obserwowane są dla torfów wysokich oraz niskich. Torfy przejściowe wykazują cechy charakterystyczne zarówno dla torfów wysokich, jak i dla niskich. W Tab. 1 przedstawiono porównanie dwóch typów torfowisk — wysokich i niskich, wykorzystując podstawowe kryteria ich podziału [12, 26, 57].

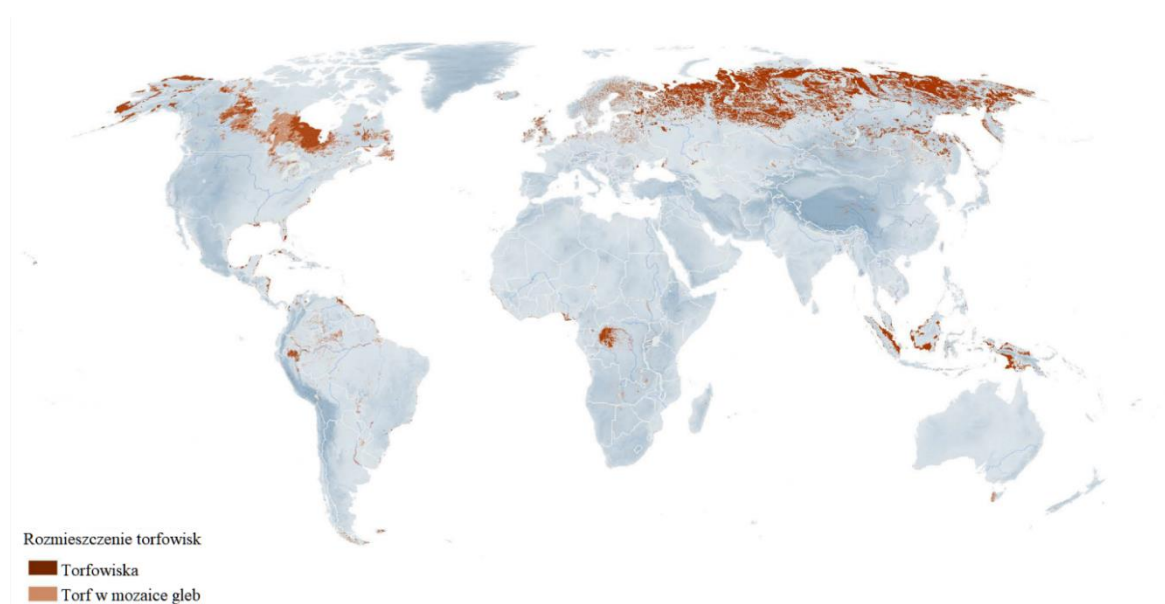
Tab. 1. Porównanie torfowisk typu wysokiego i niskiego (opracowanie własne na podstawie [26, 57])

Kryterium podziału	Torfowisko wysokie	Torfowisko niskie
Miejsce tworzenia się torfowiska	miejsca położone na wyższej wysokości niż tereny do nich przyległe; wododziały	zagłębienia terenu; doliny rzek; linie przybrzeżne jezior
Sposób zasilania w wodę	opady atmosferyczne	dopływ wód gruntowych i powierzchniowych
Dostępność składników pokarmowych	małe ilości składników pokarmowych	duże ilości składników pokarmowych
Kwasowość torfu	wyższa	niższa

2.3.1.2. Światowe i europejskie zasoby torfu

Szacuje się, że sumaryczna powierzchnia torfowisk na Ziemi może wynosić w przybliżeniu 4,88 mln km² (488 mln ha). Wartość ta odpowiada tylko niespełna 3-4% globalnej powierzchni wszystkich lądów. Raporty naukowców zajmujących się badaniem tych ekosystemów podają, że są one identyfikowane na terenach zaliczanych do wszystkich

kontynentów. Można zauważyć, że ich znaczna większość zlokalizowana jest na półkuli północnej, gdzie ich kształtowaniu się sprzyjały niezbyt wysokie temperatury i względnie płaskie ukształtowanie terenu. Przeważająca część wszystkich torfowisk znajduje się w Azji (około 33%), a także w Ameryce Północnej (około 32%) [12]. Rozmieszczenie torfowisk i torfu w glebach na Ziemi przedstawiono na Rys. 5.



Rys. 5. Rozmieszczenie torfowisk i torfu w glebach na Ziemi [12]

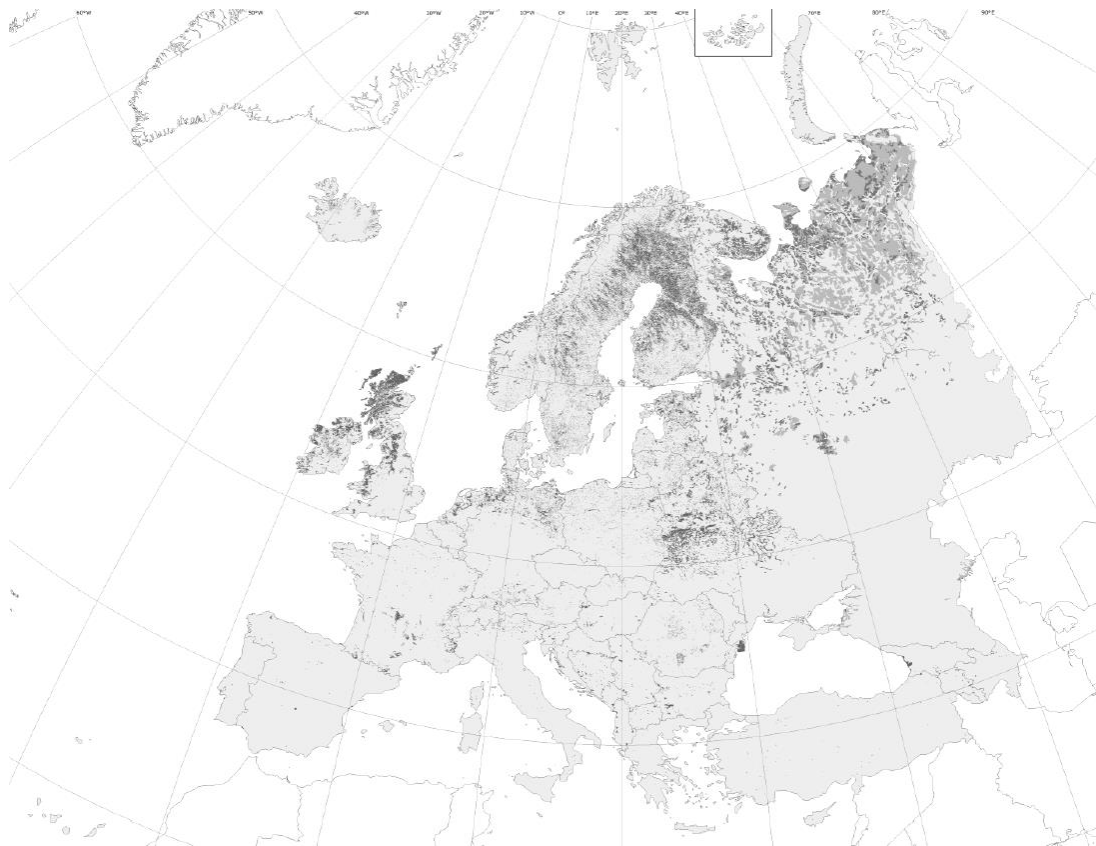
W 10 krajach zlokalizowanych jest ponad 80% całkowitej powierzchni światowych torfowisk, czyli około 4,01 mln km² (według danych z 2022 roku). Kraje, dla których oszacowano największą sumaryczną powierzchnię torfowisk przedstawiono w Tab. 2 w kolejności malejącej przybliżonej sumarycznej powierzchni torfowisk. Na pierwszym miejscu zestawienia znajduje się Federacja Rosyjska, gdzie obszary zajmowane przez torfowiska wynoszą w przybliżeniu 1,39 mln km², co stanowi ponad jedną trzecią całkowitej powierzchni torfowisk przypadającej na wymienione 10 państw, a jednocześnie niespełna 29% światowej powierzchni tych terenów. Kolejnymi krajami są Kanada i Stany Zjednoczone, przy czym w trzecim państwie wymienionym w tabeli powierzchnia torfowisk jest już około trzykrotnie niższa niż w drugim. W zestawieniu tym znalazły się też kraje Ameryki Południowej, Afryki oraz te zlokalizowane w Azji i Europie [12].

Tab. 2. Kraje o największej sumarycznej powierzchni torfowisk na świecie (według danych z 2022 roku) [12]

Lp.	Kraj	Przybliżona sumaryczna powierzchnia torfowisk [mln km²]
1.	Federacja Rosyjska	1,39
2.	Kanada	1,19
3.	Stany Zjednoczone	0,39
4.	Brazylia	0,26
5.	Indonezja	0,21
6.	Demokratyczna Republika Konga	0,18
7.	Chiny	0,13
8.	Kongo	0,10
9.	Finlandia	0,08
10.	Peru	0,08

Powierzchnia torfowisk w Europie szacowana jest na około 0,59 mln km², co odpowiada 12% wszystkich torfowisk na Ziemi. W skali kontynentu zajmują one w przybliżeniu 6% jego powierzchni, a większość z nich znajduje się na obszarach położonych w jego północnej części. Dysproporcja w lokalizacji torfowisk pomiędzy północą a południem determinowana była warunkami atmosferycznymi, które mają znaczącą rolę w powstawaniu takich obszarów. W północnych rejonach kontynentu temperatury były niższe niż w południowych, natomiast opady deszczu z reguły wyższe. W Europie, podobnie jak w skali świata, czołowe miejsce pod względem całkowitej powierzchni torfowisk zajmuje Federacja Rosyjska, w której europejskiej części zlokalizowano niespełna 0,21 mln km² opisywanych obszarów. Mniejsze powierzchnie torfowisk udokumentowano dla Finlandii, Szwecji i Norwegii, były to w przybliżeniu odpowiednio: 0,08 mln km², 0,07 mln km² oraz 0,05 mln km². Ostatnim z 5 państw o największej powierzchni badanych terenów jest Białoruś, dla której wartość ta wynosi

ponad 0,03 mln km². Na Rys. 6 przedstawiono mapę Europy z zaznaczonym położeniem torfowisk [88].



Rys. 6. Rozmieszczenie torfowisk w Europie [88]

Zagospodarowanie torfowisk w Europie na dużą skalę obejmuje szeroko pojęte rolnictwo, które jest najbardziej rozpowszechnionym typem działalności człowieka na tych obszarach. Można wymienić w tym uprawy roślin w celu produkcji żywności i pasz oraz hodowlę zwierząt. Kolejnym kierunkiem wykorzystania torfowisk jest także ich zalesianie w celu pozyskania drewna. Torf jest również wydobywany ze złóż i wykorzystywany jako surowiec na potrzeby energetyczne lub ogrodnicze, a wiele terenów po jego eksploatacji poddawane jest rolniczemu zagospodarowaniu. Można jednak obserwować tendencję spadkową dla zastosowania torfu jako paliwa. Wymienione powyżej kierunki działalności zwykle opierają się na osuszaniu torfowisk. Szacuje się, że torfowiska takie stanowią około 3% areałów rolnych w Unii Europejskiej [12].

2.3.1.3. Zasoby oraz zagospodarowanie złóż torfu w Polsce

Według stanu na 31 grudnia 2023 roku oszacowano, że torfowiska o powierzchni przekraczającej 0,01 km² (1 ha) sumarycznie zajmują około 4% powierzchni naszego kraju,

co odpowiada około 13 tys. km² torfowisk, a ich liczebność wynosi około 52 tys. torfowisk. Dominującym typem torfowisk w Polsce są torfowiska typu niskiego. Stanowią one bowiem więcej niż 92% wszystkich krajowych torfowisk, podczas gdy torfowiska przejściowe i wysokie mają udziały o wartościach odpowiednio około 3% i niespełna 5%. Lubelszczyzna oraz północno-zachodnia i północna część Polski są terenami, gdzie zlokalizowana jest większość krajowych złóż torfu. Lokalizację głównych torfowisk w Polsce przedstawiono na Rys. 7 [57, 90].



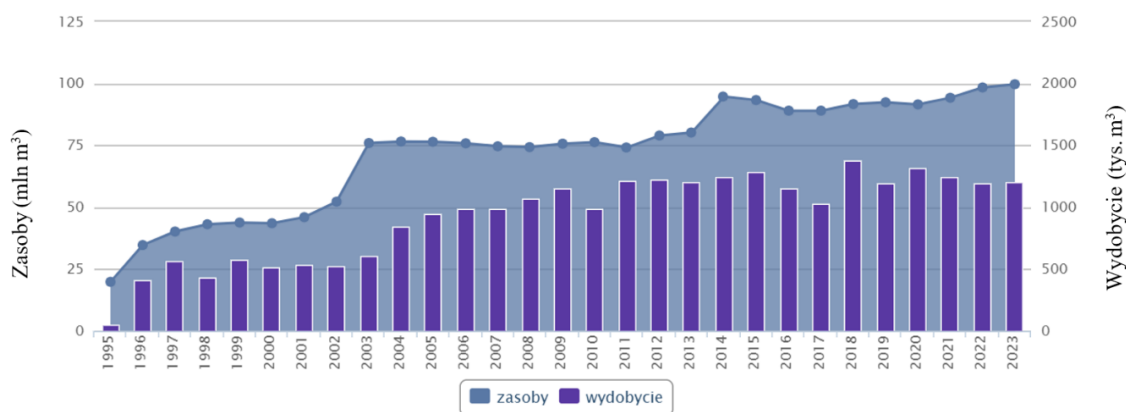
Rys. 7. Rozmieszczenie głównych torfowisk w Polsce [90]

Obszary torfowisk w Polsce są wykorzystywane jako łąki, pola uprawne i tereny leśne. Z kolei krajowe torfy wydobywane ze złóż wykorzystywane są głównie w szeroko rozumianym leśnictwie i rolnictwie, stąd też nazywane są odpowiednio torfami leśnymi oraz torfami rolniczymi. Pierwszy rodzaj torfów nazywany jest borowiną i wykorzystuje się go w postaci kąpeli borowinowych, czy też okładów z borowiny. Na rynku dostępne są też kosmetyki na jego bazie. Natomiast drugi rodzaj torfów, dzięki korzystnemu wpływowi ich zastosowania na glebę, wykorzystywany jest m.in. przez: rolników, ogrodników, czy też sadowników. Na bazie torfów rolniczych wytwarzane są produkty przeznaczone do komercyjnego zastosowania, do których zaliczane są np. bardzo popularne podłoża torfowe i torfy ogrodnicze. Wcześniejsze wykorzystanie krajowego torfu jako surowca energetycznego stanowiącego opał zostało już zaniechane [57].

Krajowe zasoby torfu na dzień 31 grudnia 2023 roku zakwalifikowano jako 324 złoża, z najmniejszym liczebnym udziałem złóż zagospodarowanych, których liczność wynosiła 71. W tym 52 złoża to złoża zakładów czynnych, natomiast 19 pozostałych wykorzystywane jest jedynie okresowo. Największą część wszystkich złóż stanowiły zasoby niezagospodarowane w 151 złożach. Znaczna była również liczba złóż już niewykorzystywanych — to 102 złoża. Ogółem zasoby te obejmują prawie 100 mln m³ torfu uznawanego za zasoby geologiczne bilansowe. Prawie 90% z nich zaliczane było do torfów o przeznaczeniu rolniczym, resztę stanowiły torfy, które mogły być wykorzystywane w lecznictwie. Zasoby prognostyczne torfu w 2018 roku oszacowano natomiast na ponad 335 mln m³ [57].

Mimo pozornie niezbyt wysokiego udziału złóż zagospodarowanych w całkowitej liczbie polskich złóż torfu, cechuje je dość znaczne nagromadzenie zasobów tego surowca. Okazuje się bowiem, że wszystkie eksploatowane w 2023 roku złoża zawierały zasoby bilansowe torfu szacowane na więcej niż 41 mln m³, co stanowiło ponad 41% tych krajowych zasobów. Jako zasoby przemysłowe z kolei klasyfikowano około 32 mln m³ torfu. Wydobyte torfu w roku 2023 osiągnęło wartość ponad 1 200 tys. m³, z czego przeważający był udział torfu przeznaczonego do zastosowań rolniczych, który wynosił ponad 99% całkowitego wydobycia [13, 57].

Rys. 8 obrazuje krajowe wydobycie i zasoby bilansowe torfu w latach 1995-2023. Ilość zasobów klasyfikowanych jako bilansowe ogółem zwiększyła się w trakcie tego okresu, chociaż można zaobserwować występowanie przedziałów czasu, gdy wartość ta się względnie stabilizowała lub też malała. Z kolei ilość wydobywanej kopaliny od 1995 do 2023 roku również znacząco wzrosła, ale wartość ta cechowała się większą zmiennością w rozpatrywanym przedziale czasu. Od 2020 do 2022 roku obserwowany był spadek wydobycia torfu, natomiast w roku 2023 odnotowano ponownie wzrost o niespełna 1% w stosunku do roku poprzedniego [13, 57].



Rys. 8. Zasoby bilansowe i wydobycie torfu w Polsce w latach 1995-2023 [13]

Ze względu na fakt, że eksploatację surowca określono dla 52 czynnie wykorzystywanych złóż na terenie całej Polski, w Tab. 3 przedstawiono zbiorczo krajowe wydobycie torfu dla konkretnych województw w kolejności malejącej. Można zaobserwować, że w 2023 roku eksploatacja była prowadzona w 12 z 16 polskich województw. Najwyższe wydobycie, przekraczające 20% udziału w całkowitym krajowym wydobyciu, odnotowano w województwach zachodniopomorskim oraz lubelskim. Z kolei najniższe wartości osiągnięto dla województw śląskiego i małopolskiego. Ogółem natomiast torf w większości pozyskiwany był w północnej i wschodniej części kraju [57].

Tab. 3. Całkowite wydobycie torfu w poszczególnych województwach Polski w 2023 roku (opracowanie własne na podstawie [57])

Lp.	Województwo	Wydobycie [tys. m³]	Udział w krajowym wydobyciu [%]
1.	zachodniopomorskie	269,66	22,46
2.	lubelskie	251,57	20,96
3.	mazowieckie	203,69	16,97
4.	warmińsko-mazurskie	135,51	11,29
5.	wielkopolskie	112,35	9,36
6.	lubuskie	89,19	7,43
7.	podlaskie	73,12	6,09
8.	pomorskie	56,75	4,73
9.	podkarpackie	3,49	0,29
10.	kujawsko-pomorskie	2,57	0,21
11.	małopolskie	1,50	0,12
12.	śląskie	1,09	0,09
13.	dolnośląskie	brak wydobycia	-
14.	łódzkie	brak wydobycia	-
15.	opolskie	brak wydobycia	-
16.	świętokrzyskie	brak wydobycia	-
RAZEM		1 200,49	100,00

2.3.2. Węgiel brunatny

Węgiel brunatny, podobnie jak torf, jest naturalnym kaustobiolitem. W genetycznym szeregu uwęglania martwej materii organicznej znajduje się pomiędzy torfem a węglem kamiennym. Zwykle węgiel brunatny cechuje ciemne brunatne zabarwienie. Jakkolwiek skała ta może mieć kolor od jasnobrązowego aż do czarnego [75, 83].

Dla zasobów węgla brunatnego obserwowane mogą być duże różnice zarówno pod względem właściwości fizycznych, jak i chemicznych. Rozbieżności w tych właściwościach pozwoliły na podział węgla brunatnych na co najmniej kilka odmian. Wyróżnia się [75, 83]:

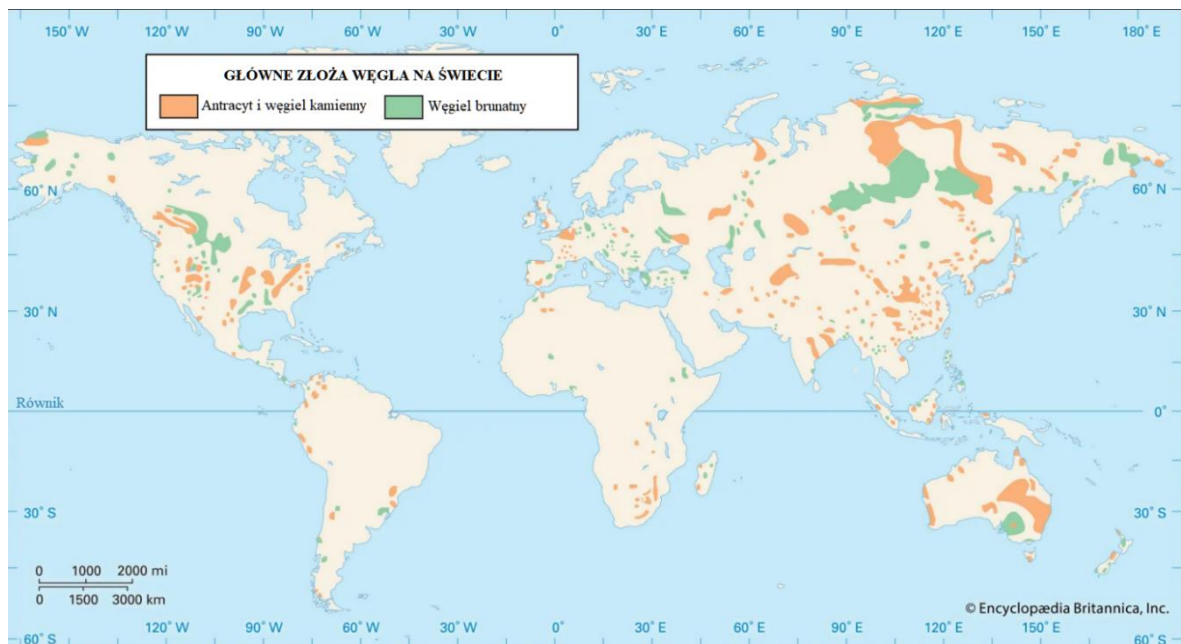
- węgiel miękki (o niskim stopniu uwęglania), do którego zalicza się:
 - węgiel ziemisty,
 - węgiel łupkowy,
 - węgiel ksylitowy (lignit);
- węgiel twardy (o wyższym stopniu uwęglania), do którego klasyfikowane są:
 - węgiel matowy,
 - węgiel błyszczący.

Poza wymienionymi odmianami rozróżnia się też inne, jak np. węgle pakowe. Jednym z parametrów dywersyfikujących węgle brunatne może być zawartość wody. Przykładowo stanowi ona od 40 do 60% węgla ziemistych, natomiast w przypadku innej odmiany węgla, czyli węgla pakowych wartość ta jest znacznie niższa i wynosi od 6 do 17%. Podobnie skład węgla brunatnych może różnić się pomiędzy wybranymi odmianami. Udział masowy węgla pierwiastkowego może wahać się w granicach od 60 do ponad 80% mas., podczas gdy dla wodoru będzie to od około 4,6 do nawet 13% mas., a dla tlenu od 8 do 30% mas. Od 0,4 do 2,5% mas. węgla brunatnego odpowiada azotowi zawartemu w substancji organicznej, natomiast dla siarki w ugrupowaniach organicznych może to być od 0,2 do nawet 8% mas. [75].

2.3.2.1. Światowe i europejskie zasoby węgla brunatnego

Według danych przedstawionych przez Federalny Instytut Nauk Geologicznych i Zasobów Naturalnych (niem. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*, BGR) zasoby węgla brunatnego na świecie w 2022 roku zostały oszacowane na około 3 670 mld Mg (zasoby przypuszczalne) [91-92]. Rys. 9 przedstawia rozmieszczenie głównych złóż węgla na świecie, w tym także głównych złóż węgla brunatnego. Jak można

zauważyć, największe światowe złoża węgla brunatnego zlokalizowane są w Azji, Ameryce Północnej oraz Australii [93].



Rys. 9. Główne złoża węgla na świecie z uwzględnieniem złóż węgla brunatnego [93]

Większość globalnych zasobów (zasobów przypuszczalnych) węgla brunatnego zlokalizowana jest w Stanach Zjednoczonych, Federacji Rosyjskiej oraz Australii i jest to ponad 63% wszystkich zasobów. Inne największe zasoby tej kopaliny znajdują się w krajach azjatyckich oraz Polsce i Kanadzie. W Tab. 4 przedstawiono 10 krajów o największych w skali świata zasobach węgla brunatnego według stanu z 2022 roku. Pozostałe kraje poza czołową 10 posiadają w sumie około 4,2% światowych zasobów [91-92].

Tab. 4. Globalne zasoby węgla brunatnego w 2022 roku (zasoby przypuszczalne) [91]

Lp.	Kraj	Zasoby węgla brunatnego [mld Mg]
1.	Stany Zjednoczone	1 368,12
2.	Federacja Rosyjska	541,35
3.	Australia	407,43
4.	Chiny	323,85
5.	Polska	222,39
6.	Wietnam	199,88
7.	Pakistan	176,74
8.	Mongolia	119,43
9.	Kanada	118,27
10.	Indie	38,83
11.	Pozostałe kraje	153,77
RAZEM		3 670,06

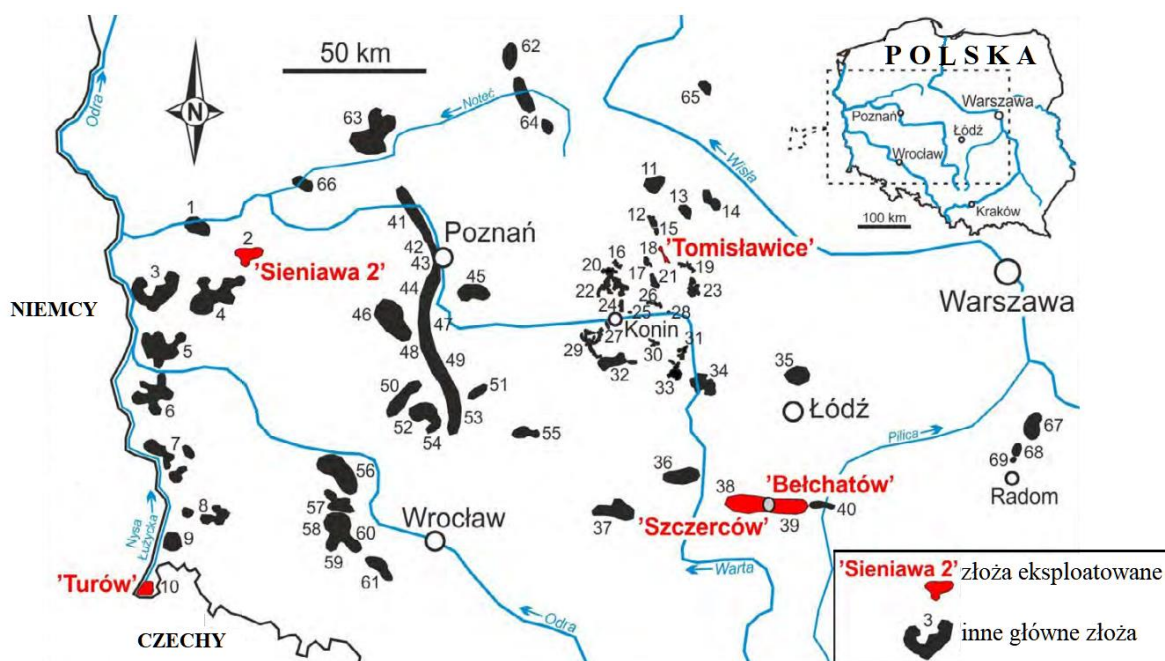
Stan zasobów (zasobów przypuszczalnych) węgla brunatnego w Europie (bez uwzględnienia Federacji Rosyjskiej) w 2022 roku oszacowano na ponad 325 mld Mg, co odpowiadało prawie 8,9% światowych zasobów. Największe pokłady tej kopaliny znajdują się w Polsce (około 222,39 mld Mg), Niemczech (36,50 mld Mg), Serbii (13,07 mld Mg), Rumunii (9,64 mld Mg) oraz Kosowie (9,26 mld Mg). Pod względem wydobycia węgla brunatnego przodowały Niemcy, Polska, Bułgaria, Czechy i Rumunia. Zazwyczaj węgiel brunatny jest wykorzystywany na potrzeby produkcji energii elektrycznej w krajach Unii Europejskiej. Jednak ze względu na wykorzystanie innych źródeł energii, użycie węgla brunatnego stanowiło jedynie 8% całkowitej produkcji energii elektrycznej w Europie w 2022 roku [91, 94].

2.3.2.2. Zasoby oraz zagospodarowanie złóż węgla brunatnego w Polsce

Klasyfikacja złóż węgla brunatnego w Polsce różni się od systemu międzynarodowego, według którego w 2022 roku krajowe zasoby węgla brunatnego (zasoby przypuszczalne) były oszacowane na ponad 222 mld Mg i stanowiły około 6,1% zasobów globalnych. Zgodnie z tym Polska zajmowała 5 miejsce wśród krajów

o największych zasobach opisywanej kopaliny. Dla przedstawienia stanu zgodnego z polską systematyką w dalszej części opisującej krajowe złoża węgla brunatnego wykorzystano głównie dane opracowane przez Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy. Informacje te są dostępne w raporcie *Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2023 r.* (pod red. M. Szuflicki, A. Malon i M. Tymiński) oraz na stronie internetowej tego Instytutu [13, 57, 91].

W Polsce według stanu z 31 grudnia 2023 roku udokumentowanych było 91 złóż węgla brunatnego, z których 5 było czynnie wykorzystywanych przez zakłady, a 73 klasyfikowano jako niezagospodarowane. Pozostałe 13 to złoża, których eksploatacja została zaprzestana. W sumie w złożach tych nagromadzone były ponad 23 mld Mg węgla brunatnego zaklasyfikowanego jako geologiczne zasoby bilansowe. Ich znacząca część była uznawana za węgle przeznaczone do celów energetycznych, które to stanowiły ponad 99,99% krajowych zasobów bilansowych. Polskie perspektywiczne zasoby węgla brunatnego według danych z 2018 roku oszacowano na ponad 18 mld Mg [57]. Na Rys. 10 przedstawiono lokalizację głównych krajowych złóż tej kopaliny na koniec 2023 roku. Większość zasobów węgla brunatnego znajduje się w środkowo-zachodniej części Polski. Ich powierzchnia to sumarycznie około 70 tys. km² [95].

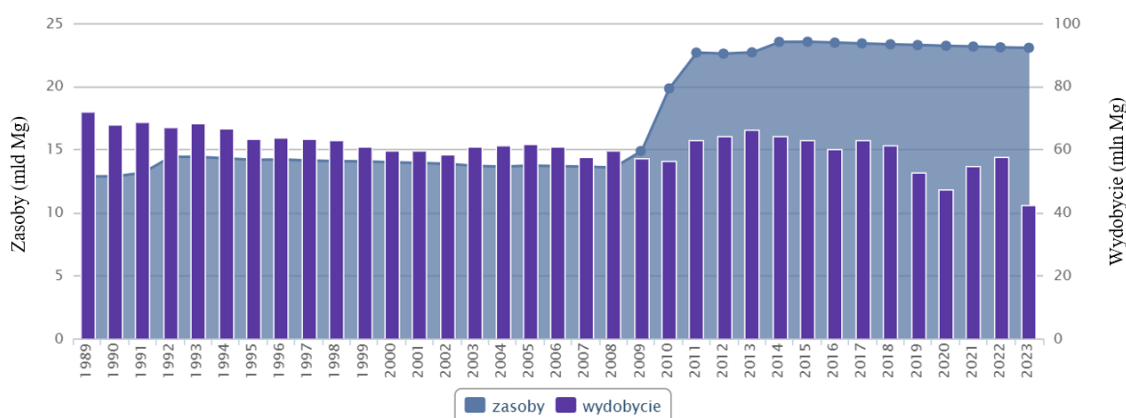


Rys. 10. Główne złoża węgla brunatnego w Polsce według stanu na koniec 2023 roku [95]

Według danych z 2023 roku niespełna 4,1% polskich zasobów bilansowych, czyli ponad 936 mln Mg węgla brunatnego, zaliczano do złóż zagospodarowanych. Zasoby

przemysłowe stanowiły natomiast niespełna 774 mln Mg surowca. Z kolei wydobycie węgla brunatnego osiągnęło wtedy sumaryczną wartość ponad 42 tys. Mg [57]. Warto zwrócić uwagę na pozycję Polski w rankingu krajów europejskich i światowych wydobywających największe ilości węgla brunatnego. Według danych z 2020 roku zajmowała ona wtedy odpowiednio 4 oraz 6 miejsce [95].

Na Rys. 11 przedstawiono zasoby bilansowe węgla brunatnego w Polsce w latach 1989-2023 oraz jego wydobycie. Można zauważyć, że zasoby tej kopaliny klasyfikowane jako bilansowe od 1992 do 2008 roku sukcesywnie zmniejszały się, następnie znacząco wzrosły aż do 2014 roku. Od tego momentu aż do 2023 roku, ponownie odnotowano nieznaczne obniżenie się ich wielkości. Analizując z kolei wydobycie tego surowca, można stwierdzić, że w ciągu ponad 30 lat wartość wydobycia obniżała się, chociaż w każdym dziesięcioleciu obserwowalne są również lata, gdy następował wzrost wydobycia. Jakkolwiek wydobycie węgla brunatnego w 2023 roku znowu znacząco zmalało i stanowiło niespełna 60% wydobycia z 1989 roku oraz było o ponad jedną czwartą niższe niż w 2022 roku [57].



Rys. 11. Zasoby bilansowe i wydobycie węgla brunatnego w Polsce w latach 1989-2023 [13]

W trakcie 2023 roku węgiel brunatny w Polsce był wydobywany sumarycznie z 6 złóż, z czego 5 stanowiło złoża zakładów czynnych według stanu na koniec tego roku (co można zobaczyć również na Rys. 10). W Tab. 5 przedstawiono jego krajowe wydobycie w 2023 roku z podziałem na poszczególne eksploatowane złoża uszeregowane według województw, w których są zlokalizowane. Można zauważyć, że w województwie łódzkim pozyskuje się największą masę kopaliny, znacznie przewyższającą pozostałe województwa

i wynoszącą ponad 77% krajowego wydobycia. Na kolejnych pozycjach znajdują się województwa dolnośląskie oraz wielkopolskie, a najmniejsze wydobycie w 2023 roku odnotowano w województwie lubuskim [57].

Tab. 5. Wydobycie węgla brunatnego z polskich złóż w 2023 roku [57]

Lp.	Nazwa złoża	Województwo	Powiat	Wydobycie [tys. Mg]	Udział w krajowym wydobyciu [%]
1.	Bełchatów-pole Szczerców	łódzkie	bełchatowski, pajęczański	30 867	72,61
2.	Bełchatów-pole Bełchatów	łódzkie	bełchatowski	2 139	5,03
3.	Turów	dolnośląskie	zgorzelecki	7 799	18,35
4.	Tomisławice	wielkopolskie	koniński, radziejowski	477	1,12
5.	Pątnów IV ^{*)}	wielkopolskie	koniński	467	1,10
6.	Sieniawa 2	lubuskie	sulęciński, świebodziński	763	1,79
RAZEM				42 512	100,00

^{*)} W trakcie 2023 roku zakończono wydobycie z tego złoża, stąd według stanu na 31 grudnia 2023 roku czynnie wykorzystywane było już tylko 5 złóż

Węgiel brunatny w Polsce w końcu 2023 roku wydobywany był z 5 złóż w czterech kopalniach. W województwie łódzkim była to kopalnia Bełchatów, w województwie dolnośląskim kopalnia Turów, w województwie wielkopolskim kopalnia Konin, zaś w lubuskim kopalnia Sieniawa [57]. W każdej z kopalni surowiec pozyskiwany był metodą odkrywkową. Dominującym kierunkiem wykorzystania polskich zasobów węgla brunatnego jest produkcja energii elektrycznej. Według danych z 2022 roku użycie tego

surowca odpowiadało za prawie 27% całkowitej ilości wygenerowanej energii elektrycznej w kraju i stanowiło drugie co do wielkości, po węglu kamiennym, źródło tej energii [95].

2.4. Analiza patentowa metod otrzymywania substancji humusowych

Duża liczba patentów i zgłoszeń patentowych dotyczących metod izolacji substancji humusowych przedstawia sposoby otrzymywania tych substancji lub produktów je zawierających na potrzeby ich dalszego wykorzystania w celach rolniczych, np. jako preparaty przeznaczone do nawożenia lub polepszania właściwości gleby. W wykonanym przeglądzie znalazły się również opisy pozyskiwania frakcji humusowych, które mogą być zastosowane w działach gospodarki innych niż rolnictwo.

Ekstrakcja alkaliczna jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod izolacji substancji humusowych z materiałów węglonośnych, jak torf bądź węgiel brunatny. Stosunkowo nieskomplikowany wariant tego procesu został przedstawiony w zgłoszeniu patentowym JP 2005/089615. Celem tego rozwiązania jest uzyskanie ciekłego ekstraktu kwasów huminowych. Jako surowiec do procesu stosuje się torf, do którego dodawana jest woda i roztwór o odczynie zasadowym. Składniki dozuje się w proporcji masowej torfu do roztworu alkalicznego do wody wynoszącej przykładowo 30:3:100. Całość jest mieszana w temperaturze otoczenia przez maksymalnie 40 min, a następnie rozdzielana na ciekły ekstrakt kwasów humusowych oraz stałą pozostałość wyjściowego materiału organicznego. Jako roztwór alkaliczny stosowane mogą być na przykład roztwory NaOH lub KOH. Uzyskany ekstrakt zawiera do 8% kwasów huminowych i może być stosowany do nawożenia oraz jako środek polepszający właściwości gleby [96].

Sposób pozyskiwania kwasów huminowych z węgla brunatnego w procesie ekstrakcji alkalicznej jest również przedmiotem rozwiązania opisanego w patencie PL 216479. Surowiec organiczny może zawierać maksymalnie 10% mas. wody. Jest on najpierw rozdrabniany do rozmiarów ziaren od 0,05 mm do 0,5 mm, a następnie poddawany działaniu ekstrahenta. Jako ciecz ekstrahująca stosowane mogą być oddzielnie lub w postaci mieszaniny roztwory KOH, NaOH oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do ekstrahenta dodawane są oddzielnie lub jako mieszaniny $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ i $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ pełniące rolę czynników kompleksujących kationy wielowartościowe, co może zwiększyć ilość możliwych do wyizolowania substancji humusowych. Ekstrakcja prowadzona jest pod ciśnieniem atmosferycznym, w temperaturze od 0 do 90°C i może trwać od 0,5 do 8 h. Później od osadu odseparowuje się uzyskany ekstrakt substancji humusowych, który kolejno zakwasza się

roztworem H_2SO_4 , co ma na celu strącenie kwasów huminowych. Kwasy te zostają następnie wyizolowane i mogą być wykorzystane w formulacjach nawozowych. Natomiast z pozostałego ekstraktu usuwa się siarczan(VI) z wykorzystaniem $Ca(OH)_2$ lub CaO dozowanych w nadmiarze w stosunku do wcześniej użytej ilości roztworu H_2SO_4 . Tak oczyszczony z siarczanów(VI) ekstrakt, stanowiący mieszaninę rozpuszczalnych nadal substancji humusowych oraz cieczy ekstrahującej, jest zwracany do procesu i może być ponownie wykorzystany jako ekstrahent. Rozwiązanie to pozwala na oszczędne gospodarowanie ekstrahentem w obiegu zamkniętym. Technologiczna realizacja opisanego procesu otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego jest stosunkowo łatwa i przedstawiony sposób może być wykorzystany także w skali przemysłowej [15].

W patencie EP 3135655 autorzy zaprezentowali swoje rozwiązanie przemysłowe, które zamiast otrzymywania jednego rodzaju produktu umożliwia wytwarzanie ich większej liczby. Opracowanie to zakłada produkcję zarówno nawozów, jak i preparatów aktywnych biologicznie. Takie produkty humusowe zawierać mogą kwasy huminowe bądź fulwowe oraz ich sole. Przewiduje się także możliwość izolacji frakcji humusowych lub zaniechanie ich oddzielania od surowca poprocesowego. Wykorzystywanym materiałem organicznym mogą być głównie węgiel brunatny i leonardyt. Rozwiązanie przewiduje elastyczne kombinacje różnych procesów technologicznych, w tym też alkalicznej ekstrakcji substancji humusowych, w zależności od właściwości surowca oraz kategorii wytwarzanego produktu. Poza nawozami i preparatami humusowymi, uzyskiwane są także brykiety opałowe, które stanowią sposób zagospodarowania wykorzystanego już surowca, co umożliwia m.in. produkcję energii cieplnej na potrzeby prowadzonych w instalacji procesów technologicznych. Zaletą przedstawionego wynalazku jest również możliwość redukcji zużycia energii, odczynników czy też wody [97].

Węgiel brunatny stanowi również surowiec w procesie otrzymywania substancji humusowych opisanym w patencie PL 234524. Przedstawiony sposób opisuje proces przemysłowy realizowany wieloetapowo. Uzyskane w jego trakcie frakcje humusowe mogą mieć postać 4 różnych produktów, które przeznaczone są do rolniczego zastosowania w nawożeniu. Mielenie węgla do pożądanego uziarnienia, korzystnie do 0,2 mm, następuje dopiero w pierwszym etapie ekstrakcji. Substancje humusowe są izolowane z materiału węglowego z wykorzystaniem roztworu $NaOH$, KOH lub $NH_3 \cdot H_2O$ lub też ich mieszanin, co trwa minimum 1 h. Surowiec poprocesowy oddziela się od cieczy zawierającej substancje humusowe i poddaje się go ponownie ekstrakcji w drugim etapie. Patent ten wyróżnia się

tym, że pozostałość surowca stanowi produkt do potencjalnego wykorzystania w energetyce. Ponadto oddzielony ekstrakt humusowy może być zatężony techniką membranową, stosując dodatkowo zawrót permeatu do pierwszej ekstrakcji. Z kolei retentat poddawany może być też neutralizacji z użyciem H_2SO_4 , a następnie jest on suszony w maksymalnie $60^\circ C$ [98].

Prostszy, jednoetapowy sposób pozyskiwania kwasów humusowych z węgla brunatnego, a szczególnie z leonardytu, został opisany przez twórców zgłoszenia patentowego PL 441251. Podobnie jak w innych patentach proces opiera się na ekstrakcji alkalicznej, a odpowiednie uziarnienie surowca również uzyskuje się poprzez jego rozdrabnianie, w tym przypadku na mokro. To co z kolei jest przedstawiane jako istotna zaleta rozwiązania, to uzyskiwanie produktu cechującego się wysoką zawartością soli kwasów humusowych w procesie wymagającym niższych nakładów energii i generującym prawie zerową ilość ciekłych odpadów. Surowiec organiczny może zawierać w stanie roboczym nawet do 55% wilgotności. Jest on mieszany z roztworem o odczynie zasadowym w stosunku od 1:2 do 1:5 (stosunek suchej masy surowca do ekstrahenta). Ekstrakcję można prowadzić w zakresie temperatur od 30 do $60^\circ C$, jednak korzystna jest temperatura $55^\circ C$. Wykorzystując wirowanie bądź filtrację, oddziela się stałe pozostałości od ekstraktu humusowego, który następnie jest chłodzony do $20^\circ C$. Produkt cechuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie i ma postać żelowatego ciała stałego [99].

Metoda ekstrakcji kwasów huminowych cechująca się wysoką efektywnością została opisana w dokumencie patentowym CN 111675813. Odróżnia się ona tym, że uprzednio wysuszony węgiel brunatny miesza się z reagentem alkalicznym w postaci stałej w stosunku 1:0,1 do 2, po czym mieszanina ta poddawana jest mieleniu do rozmiarów ziaren od 180 do $240 \mu m$. Jako reagenty alkaliczne wykorzystane mogą być samodzielnie lub jako dowolne mieszaniny: wodorotlenki (potasu, sodu, wapnia lub glinu), wodorowęglany (potasu lub sodu), węglany (potasu lub sodu), krzemian sodu oraz wodorofosforany(V) (dipotasu lub disodu). Woda natomiast dodawana jest, w ilości od 5 do 100 razy wyższej niż użyta masa surowca, dopiero w kolejnym etapie. Od tego punktu proces przypomina już tradycyjnie wykorzystywane rozwiązania ekstrakcji alkalicznej. Następuje wtedy mieszanie, oddzielanie fazy stałej od ciekłej oraz zakwaszenie ekstraktu kwasów humusowych kwasem mineralnym bądź organicznym celem strącenia kwasów huminowych. Uzyskany żel separuje się od roztworu poprzez filtrację, po czym jest on suszony i otrzymuje się produkt końcowy. Wśród zalet takiego rozwiązania poza wysoką wydajnością ekstrakcji, twórcy podkreślają też jego prostotę, niskie koszty oraz wiele możliwości zastosowania [100].

Poza konwencjonalną metodą alkalicznej ekstrakcji substancji humusowych wykorzystującą mieszanie mechaniczne w literaturze patentowej opisane są też rozwiązania stosujące inne metody wspomaganie procesu wymiany masy. Opis patentowy RU 2473527 przedstawia sposób wykorzystania węgla brunatnego do izolacji kwasów huminowych dedykowanych do zastosowań rolniczych, prośrodkowych, a nawet kosmetycznych i medycznych. Surowiec wstępnie rozdrobniony do rozmiaru mikroziaren miesza się z alkalicznym roztworem ekstrahenta i poddaje się ekstrakcji frakcji humusowych poprzez mechaniczne mieszanie, ale też sonikację, czyli oddziaływanie na mieszaninę ultradźwiękami przez czas od 7 do 15 min. Po oddzieleniu ciekłego ekstraktu humusowego od fazy stałej, jest on poddawany zakwaszeniu z użyciem HCl. Ostatecznie po trwającej co najmniej 24 h sedymentacji, podczas której zmieniane jest też sukcesywnie pH ekstraktu, uzyskuje się z niego wodę oraz żelowy koncentrat kwasów huminowych [101].

Surowce wykorzystywane do ekstrakcji substancji humusowych mogą być wcześniej poddane także procesom aktywacji. Istotą opisu patentowego PL 241814 jest z kolei metoda umożliwiającą uzyskanie funkcjonalnych produktów zawierających substancje humusowe oraz pierwszorzędowe składniki odżywcze (N, P, K). Frakcje humusowe pozyskiwane są z surowców węglonośnych poprzez ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami podobnie jak w patencie RU 2473527. Otrzymane preparaty dedykowane są m.in. do zastosowań: rolniczych, spożywczych, medycznych i farmaceutycznych. Pożądanym wyjściowym materiałem organicznym może być torf, węgiel brunatny lub kamienny, bądź też leonardyt korzystnie o uziarnieniu 15 mm. Najpierw jednak surowiec taki jest aktywowany poprzez dwuetapowe poddanie go działaniu roztworów kwasów mineralnych — HNO_3 albo H_3PO_4 . Cel pierwszego etapu stanowi osiągnięcie pH mieszaniny poniżej 3 z wykorzystaniem roztworu kwasu o wyższym stężeniu. Natomiast w etapie drugim uzyskuje się finalny stosunek surowca do roztworów kwasów w przedziale 1:5 do 1:15 poprzez zastosowanie roztworu kwasu o niższym stężeniu. W trakcie aktywacji możliwe też jest mielenie surowca na mokro, jeśli jest to wymagane. Później przeprowadza się zobojętnianie mieszaniny kwasów oraz materiału węglowego z zastosowaniem roztworów $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bądź KOH. Kolejnym etapem jest właściwa ekstrakcja substancji humusowych. Jako ekstrahent wykorzystuje się również roztwory KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, które najlepiej dozować aż do uzyskania pH mieszaniny ekstrakcyjnej od 10 do 13,5. Wykorzystanie sonikacji w tym rozwiązaniu dotyczyć może zarówno ekstrakcji substancji humusowych, jak i aktywacji surowca, bądź też tylko jednego z wymienionych procesów, które zwykle prowadzi się przez czas od 5 do 60 min. Korzystnym rozwiązaniem jest generowanie ultradźwięków o mocy do

300 W oraz częstotliwości od 25 do 60 kHz. Otrzymany ekstrakt kwasów humusowych, po uprzednim oddzieleniu od pozostałości surowca, poddaje się zakwaszeniu roztworem HNO_3 bądź H_3PO_4 , wskutek czego z zadowalającą efektywnością otrzymywane są frakcje kwasów fulwowych i kwasów huminowych oraz soli tych kwasów, dodatkowo wzbogaconych w wymienione wcześniej makroelementy. Ponadto wykorzystanie ultradźwięków pozwala na prowadzenie ekstrakcji w niższych temperaturach oraz na znaczne skrócenie czasu jej trwania w odróżnieniu od procesu konwencjonalnego, jak chociażby ten przedstawiony w patencie PL 216479 [16].

Twórcy zgłoszenia patentowego PL 440946 również zastosowali w swoim rozwiązaniu aktywację surowca węglowego, jakim może być torf, węgiel brunatny bądź kamienny o rozmiarze ziaren najlepiej do 20 mm. Różnica w stosunku do patentu PL 241814 polega na tym, iż możliwe jest użycie kwasów HNO_3 , H_3PO_4 i HCl oddzielnie lub też zmieszanych ze sobą oraz że równoległe z aktywacją materiału wejściowego zachodzi też jego utlenianie dzięki doprowadzeniu powietrza bądź mieszaniny ozonu z powietrzem. Zjawiska te zachodzą przy pH niższym niż 4 i trwają od 10 min do 6 h. Kolejno w etapie neutralizacji można zastosować roztwory $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KOH , ale też NaOH . Ekstrakcja jest procesem przebiegającym w środowisku o odczynie zasadowym (pH wyższe niż 10) w czasie od 0,5 do 12 h, któremu towarzyszy doprowadzanie powietrza lub też jego mieszaniny z ozonem celem utleniania lub aktywacji. Stosowane jest również wspomaganie ultradźwiękami o mocy do $10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, nie tylko w trakcie ekstrakcji, ale też podczas aktywacji surowca. Kwasy huminowe oddziela się od kwasów fulwowych poprzez zakwaszenie ekstraktu kwasem HNO_3 , H_3PO_4 bądź HCl , dopuszczalne jest też wykorzystanie mieszaniny tych kwasów. Możliwe jest także pominięcie tego rozdziału. Produkt końcowy stanowią kwasy humusowe (zarówno frakcja kwasów fulwowych, jak i kwasów huminowych lub też obie te frakcje), które są utlenione, a także stabilizowane przez enzym — celulazę dodawaną w etapie końcowym i determinującą według twórców poprawę ich stabilności oraz biodostępności. Uzyskane frakcje humusowe również mogą zawierać makroelementy i przeznaczone są do zastosowań rolniczych jako polepszacze gleby [102].

Jeszcze inny typ rozwiązania został ujawniony w zgłoszeniu patentowym WO 2018/073463. Poza wykorzystaniem sonikacji i utleniania, zastosowane zostało również promieniowanie ultrafioletowe (ang. *ultraviolet*, UV). Korzystnie organicznym materiałem wykorzystywanym do procesu jest węgiel brunatny. Ideę przedstawionego

sposobu stanowi natomiast ultradźwiękowe rozdrabnianie surowca na mokro, który to w kolejnym etapie podlega oddziaływaniu czynnika utleniającego oraz promieniowania UV. Początkowo węgiel mieli się w wodzie do uziarnienia od 10 do 100 μm , generując ultradźwięki o minimalnej częstotliwości 10 kHz, co pozwala na wykorzystanie efektu tworzenia się porowatej struktury surowca wywołanego przez zjawisko kawitacji. Następnie wprowadzany jest roztwór utleniacza w stosunku węgla do roztworu od 1:1 do 1:1,5, utleniaczem jest H_2O_2 o stężeniu co najmniej 30%. Na powstałą mieszaninę oddziałuje się promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali od 80 do 350 nm przez czas od 4 do 6 h. Zaproponowana metoda umożliwia otrzymanie wyższej wydajności pozyskiwania kwasów huminowych, co twórcy przypisują skuteczniejszej ekstrakcji dzięki uzyskaniu porowatej struktury węgla w procesie rozdrabniania ultradźwiękowego [103].

Rozwiązanie przedstawione w opisie patentowym RU 2790724 pozwala na zwiększenie liczby potencjalnych zastosowań uzyskanych frakcji humusowych wykazujących się właściwościami biostymulującymi. Mogą one być wykorzystane do nawożenia, stymulowania roślin czy produkcji pasz. Dodatkowo są przeznaczone także do przemysłu spożywczego, kosmetycznego, czy nawet medycznego. Zostało to osiągnięte poprzez opracowanie sposobu otrzymywania produktów humusowych o wyższej niż wcześniej czystości, a także obniżeniu temperatury procesu. Rozwiązanie wykorzystuje torf, który przed procesem poddawany jest wstępnej obróbce. W procesie wytwarza się mieszaninę surowca i oczyszczonej wody o temperaturze od 50 do 55°C. Mieszanina ta poddawana jest następnie m.in. dezynfekcji, aktywacji kawitacyjnej oraz ponownemu oczyszczaniu. Kolejno poddaje się ją działaniu czynnika alkalicznego (KOH) i homogenizacji, dodaje się koagulant, po czym rozdziela na dwie frakcje produktów: ciecz oraz gęstą pastę. Pasta stanowi już gotowy produkt, a ciecz jest jeszcze wzbogacana dodatkiem chociażby składników odżywczych [104].

Poza ważnymi kwestiami dotyczącymi wydajności procesu ekstrakcji substancji humusowych, a także jakości i czystości uzyskanych frakcji, znaczenie mają również środowiskowe aspekty prowadzenia procesu. Opracowywane są zatem rozwiązania, gdzie mogą być wykorzystywane materiały uznawane za odpadowe bądź nieużyteczne w innych dziedzinach przemysłu. Poszukiwane są również takie metody realizacji procesu, w których zredukowane jest zużycie odczynników chemicznych. Obie te tendencje zostały uwzględnione w sposobie otrzymywania nawozu z kwasami huminowymi przedstawionym w opisie patentowym KR 102093800. W rozwiązaniu tym zaproponowano wykorzystanie

skały płonnej z eksploatacji pokładów węglowych jakimi mogą być torf, węgiel brunatny lub kamienny, czy antracyt. Sproszkowany surowiec i woda o wysokiej zawartości tlenu wprowadzane są do zbiornika. Całość utrzymuje się w temperaturze od 25 do 35°C nawet przez 30 dni oraz miesza codziennie minimum jeden raz. Według twórców patentu w tym czasie zachodzi naturalny proces utleniania surowca oraz rozpuszczania i agregacji substancji humusowych. Następnie surowiec zawierający aglomeraty kwasów humusowych doprowadza się do reaktora, do którego dozuje się również wapno lub proszek magnezu oraz wodę, intensywnie miesza zawartość i ogrzewa do co najmniej 70°C (maksymalnie do 100°C) przez 2 do 4 h. Sole kwasów huminowych ulegają rozpuszczeniu i oddzieleniu. Tak wyekstrahowany nawóz humusowy oddziela się następnie przez wirowanie. W procedurze tej wyeliminowane zostało też wykorzystanie alkalicznych roztworów ekstrahentów [105].

Opis patentowy PL 242443 przedstawia natomiast sposób pozyskiwania kwasów fulwowych z wykorzystaniem metod mechanochemicznych. Wynalazek stanowi usprawnienie rozwiązań znanych ze stanu techniki celem uzyskania produktu o wysokiej zawartości frakcji kwasów fulwowych. Wyjściowy materiał organiczny stanowi torf, cechujący się wysokim stopniem rozkładu. Surowiec ten dyspergowany jest w katolicyce chlorku sodu i poddawany działaniu ultradźwięków o częstotliwości od 20 do 90 kHz oraz natężeniu nawet do 200 W·cm⁻². Uzyskane w opatentowanym procesie kwasy fulwowe mogą mieć przeznaczenie nawozowe, paszowe i kosmetyczne [106].

Innym zaproponowanym rozwiązaniem ekstrakcji kwasów fulwowych jest sposób opisany w zgłoszeniu JP 2004/269484. Przedstawiona metoda opiera się na poddawaniu surowca organicznego działaniu wody o wysokiej temperaturze oraz pod wysokim ciśnieniem. Według twórcy skutkuje to wydajniejszym otrzymywaniem frakcji kwasów fulwowych w porównaniu do rozwiązań prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym. Co więcej uzyskane kwasy humusowe wykazują się szczególnie korzystną aktywnością względem roślin. Interesującym aspektem rozwiązania jest również wykorzystanie jako surowca sproszkowanego torfu bądź węgla niskiej jakości, co umożliwia jego zagospodarowanie. Proces rozpoczyna się od rozdrobnienia i suszenia surowca pod obniżonym ciśnieniem przez 24 h. Potem zachodzi etap utlenienia i częściowego rozkładu materiału wyjściowego, które następuje w wyniku poddania go oddziaływaniu gorącego powietrza w warunkach wysokiego ciśnienia. Później zachodzi ekstrakcja kwasów fulwowych, w której stosuje się pod wysokim ciśnieniem gorącą wodę. Otrzymany ekstrakt kwasów fulwowych jest następnie wyprowadzany z instalacji jako produkt procesu [107].

W przeglądzie patentowym skupiono się głównie na opisach umożliwiających wyizolowanie substancji humusowych jako odrębnych produktów końcowych oddzielonych od pozostałości surowcowej w trakcie procesu. Poza takimi wynalazkami istnieją też rozwiązania polegające na uzyskaniu preparatów zawierających frakcje humusowe, które nie są wyodrębniane po procesie ekstrakcji. Przykładem jednego z takich rozwiązań jest przedmiot opisu patentowego PL 234654 stanowiący metodę otrzymywania nawozu wapniowego w formie zawiesinowej, zawierającego substancje humusowe. Jako zalety wynalazku przedstawia się niskie koszty procesu i jego znaczną prostotę oraz możliwość dalszego wykorzystania właściwości surowca organicznego, stanowiącego źródło frakcji humusowych. Korzyści te wynikają z faktu, że cały proces polega wyłącznie na wprowadzeniu składników i ich mechanicznym wymieszaniu w reaktorze, a uzyskana w ten sposób zawiesina stanowi produkt końcowy. Węgiel brunatny o rozmiarze ziaren mniejszym niż 3 mm mieszany jest z wodą w stosunku od 1:1,2 do 1:5 w temperaturze otoczenia. Następnie dodawane są oddzielnie lub zmieszane $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KOH oraz NaOH. Mieszanie prowadzi się przez 30 do 60 min. Kolejno wprowadzane są jeszcze węgiel wapnia (opcjonalnie też węgiel magnezu), minerał ilasty stabilizujący zawiesinę i następuje homogenizacja produktu [108]. Innym przykładem może być opis patentu EP 3448831, w którym ujawniono metodę produkcji nawozu organicznego, który korzystnie zawiera znaczny udział substancji humusowych. Stosowany jest także węgiel brunatny, może być nierozdrobniony, natomiast najlepiej gdy ma postać pylistą tj. uziarnienie od 200 do 300 μm . W trakcie procesu poddaje się go w pierwszym etapie dyspersji i działaniu roztworu amoniaku o korzystnym stężeniu od 2 do 10% mas. przez czas do 6 h oraz w etapie drugim utlenianiu dzięki działaniu czynnika zawierającego tlen w warunkach temperatury niższej niż 100°C przez czas do 5 h. Następne etapy to: suszenie korzystnie w temperaturze powyżej 70°C i chłodzenie uzyskanej zawiesiny, która stanowi produkt końcowy. W tych dwóch ostatnich etapach można również modyfikować właściwości nawozu poprzez wprowadzanie do niego wybranych domieszek. Szczególny dla tego sposobu jest ciągły tryb pracy instalacji. Możliwy jest także odzysk roztworu amoniaku oraz dozowanie w razie potrzeby dodatkowych gazów jak CO_2 [109].

W literaturze patentowej znaleźć można również rozwiązania wykorzystujące substancje humusowe do produkcji preparatów humusowych. Przykładowo w opisie patentowym PL 221828 ujawniony został sposób produkcji formulacji humusowej, która poza wykorzystaniem do odżywania wielu roślin uprawnych i ozdobnych w rolnictwie, może też być używana w leśnictwie oraz sadownictwie. Szczególną właściwością

otrzymywanego preparatu ma być lepsze w porównaniu do innych nawozowych produktów humusowych stymulowanie rozwoju korzeni roślin, a także ich wzrostu. Wynalazek ten wyróżnia się zawartością makrocząsteczek chitozanu, które razem z kwasami humusowymi mają warunkować deklarowane korzystne oddziaływanie preparatu na roślinność. Substancje humusowe stosowane w patencie pozyskiwane są z torfu, węgla brunatnego lub jednej z jego odmian, czyli ksylitu [110]. Wynalazki dotyczące produktów na bazie substancji humusowych stanowią popularny przedmiot literatury patentowej. Czasem ujawniany jest materiał wyjściowy, z którego wyizolowano substancje humusowe, tak jak w przypadku patentu PL 241757, gdzie do produkowanego nawozu mineralnego może być dodany roztwór kwasów huminowych z węgla brunatnego [111]. Podobnie w patencie PL 107698 nawóz mikroelementowy uzyskuje się poprzez zmieszanie roztworów nieorganicznych soli mikroelementów z żelazem kwasów huminowych i wysuszenie powstałego produktu do pożądanej zawartości wody. Użyte kwasy humusowe zostały otrzymane z węgla brunatnego w procesie ekstrakcji alkalicznej [112]. Należy jednak zauważyć, że w przypadku dokumentów patentowych podawanie informacji o surowcu, z którego wyizolowano substancje humusowe, nie jest jednak praktyką stosowaną przez wszystkich twórców.

2.5. Rynek produktów zawierających substancje humusowe

Rynek substancji humusowych obecnie stanowi bardzo dynamicznie rozwijający się obszar gospodarki. Wśród przyczyn takiego szybkiego wzrostu można wymienić kilka czynników. Jednym z nich jest rosnące zapotrzebowanie na żywność wynikające z przyrostu populacji na świecie. Jednocześnie w pewnych regionach można obserwować obniżanie powierzchni obszarów przeznaczonych lub nadających się do rolniczego zagospodarowania oraz zmniejszenie naturalnej żyzności gruntów uprawnych. Generuje to konieczność poprawy wydajności prowadzonej działalności rolniczej. Kolejnym aspektem może być też coraz większy popyt na produkty naturalne i ekologiczne, które mogą być otrzymywane dzięki zastąpieniu konwencjonalnie stosowanych związków chemicznych przez frakcje humusowe. Jest to jedna z ważnych przyczyn rozwoju rolnictwa organicznego. Wymaganie takie nie dotyczy jednak wyłącznie produktów spożywczych, ale też preparatów przeznaczonych do innych zastosowań, np. kosmetycznych. Istotny jest też fakt, że substancje humusowe w trakcie ich stosowania wykazują często wszechstronne pozytywne oddziaływania, co zostało dokładniej opisane w podrozdziale 2.1.3. Przykładowo ich użycie

w rolnictwie może korzystnie wpływać zarówno na chemiczne, jak i fizyczne, a także mikrobiologiczne właściwości gleb. Opisane czynniki generują wysokie zapotrzebowanie na preparaty humusowe w rolnictwie, farmacji, remediacji środowiska jak też w innych zastosowaniach przemysłowych [113-117].

Według raportów branżowych rynek produktów zawierających kwasy huminowe został oszacowany w roku 2023 na wartość mieszczącą się w przedziale od około 631 do 854 mln dolarów amerykańskich (ang. *United States dollar, USD*). Zgodnie z przewidywaniami w roku 2031 jego wartość może już wynieść 1 723 mln USD. Natomiast rynek preparatów humusowych klasyfikowanych jako biostymulatory w 2022 roku został oszacowany na 686 mln USD. Jego wartość ma wzrosnąć w ciągu 5 lat, czyli do 2027 roku, do 1 184 mln USD. Według niektórych raportów branżowych największy udział w światowym rynku kwasów humusowych w 2023 roku miał rynek europejski, w innych raportach jako największy podaje się rynek północnoamerykański. Najszybszy rozwój prognozowano dla rynku Azji i Pacyfiku. Przykłady najbardziej znaczących przedsiębiorstw na rynku substancji humusowych wymienione zostały w Tab. 6 [113-117].

Tab. 6. Wybrane najbardziej znaczące przedsiębiorstwa funkcjonujące na rynku substancji humusowych (opracowanie własne na podstawie [114-117])

Obszar rynku	Przedsiębiorstwo
Europa	Biolchim SPA; Cifo Srl; Damysa; Humintech GmbH; Jiloca Industrial, S.A.; Merck KGaA; Yara International ASA
Azja i Pacyfik	Agbest Technology Co., Limited; Aries Agro Limited; Changsha Xian Shan Yuan Agriculture and Technology Co., Ltd; Manidharma Biotech Private Limited; National Pesticides & Chemicals; Nutri-Tech Solutions Pty. Ltd.; Saint Humic Acid; Sikko Industries Ltd.; TAGROW CO., LTD.
Ameryka Północna i Południowa	Agriculture Solutions Inc.; ARCTECH Inc.; Black Earth Humic LP; Everwood Farm; Faust Bio-Agricultural Services, Inc; Grow More, Inc.; HGS BioScience; Nature's Lawn & Garden, Inc.; NPK Industries; Organic Approach LLC; The Andersons Inc.; Valagro USA Inc.; Wilbur-Ellis Company; WinField United
Środkowy Wschód i Afryka	Haifa Group

2.5.1. Zastosowania preparatów humusowych

Produkty humusowe znajdują największe zastosowanie w rolnictwie. Wśród upraw, dla których stosowane mogą być substancje humusowe, można wymienić np.: warzywa, owoce, zboża, jak też rośliny ozdobne i trawy. Wykorzystywane są wtedy m.in. jako biostymulatory (opryski stosowane dolistnie, preparaty wprowadzane do gleb, jak też wykorzystywane do obróbki nasion), składniki nawozów, kondycjonery gleb. Preparaty humusowe zwykle mogą być zaklasyfikowane do trzech rodzajów, w zależności od tego, jaką frakcją lub formę substancji humusowych zawierają. Wśród tych typów można wyróżnić produkty na bazie kwasów huminowych, kwasów fulwowych lub soli kwasów humusowych (najczęściej humianów potasu). Z kolei pod względem stanu skupienia dzieli się je zwykle na produkty ciekłe i stałe (w tym proszki oraz granulaty). Kierunek wykorzystania preparatów humusowych może wpływać na ich preferowaną postać. Przykładowo dla biostymulatorów humusowych obserwować można zapotrzebowanie na postać płynną, która umożliwia ich łatwą aplikację jako oprysków dolistnych. Jednak w przypadku całego rynku kwasów huminowych to postać sproszkowana przeważa pod względem całkowitego wykorzystania [113-117].

Wśród firm zaliczanych do rynku europejskiego i oferujących preparaty dla rolniczych zastosowań dla roślin można wymienić kilka o największym w skali światowej znaczeniu na rynku biostymulatorów. Dwie zlokalizowane są w Niemczech: Humintech GmbH, a także Bayer AG. Kolejna to Biolchim SPA z Włoch. Natomiast firmy Koppert B.V. oraz Borregaard znajdują się odpowiednio w Królestwie Niderlandów i Norwegii. Innymi dominującymi firmami spoza Europy są: FMC Corporation i Valagro USA Inc. ze Stanów Zjednoczonych, Haifa Group z Izraela oraz UPL Ltd. i Sikko Industries Ltd. z Indii [113]. W Tab. 7 przedstawiono przykłady preparatów humusowych oferowanych przez wymienione wyżej przedsiębiorstwa i przeznaczonych dla upraw roślinnych w rolnictwie. Dla każdego preparatu podano deklarowane przez producenta (bądź dystrybutora) informacje handlowe dotyczące substancji humusowych zawartych w preparacie. Opisano też postać fizyczną wyrobu. Można zauważyć, że produkty te różnią się zarówno pod względem frakcji humusowej w nich zawartej, jak też pod względem stanu skupienia. Przedstawione preparaty sprzedawane są w postaci ciekłej, jak też stałej jako proszki i granulaty. W składzie tych produktów deklarowana jest obecność kwasów fulwowych lub kwasów huminowych, a także ich soli. Zawartość frakcji humusowych waha

się w szerokim zakresie od 1% do nawet 95%. Podsumowując, rynek preparatów humusowych cechuje się dużym zróżnicowaniem w oferowanych produktach [118-127].

Tab. 7. Przykładowe produkty humusowe przeznaczone do zastosowania w rolnictwie w uprawie roślin (opracowanie własne na podstawie [118-127])

Producent (dystrybutor)	Nazwa produktu	Substancje humusowe zawarte w produkcie	Postać fizyczna wyrobu
Bayer AG	Ambition®	kwasy fulwowe	ciecz
Biolchim SPA	FULVUMIN	kwasy fulwowe	ciecz
	NOV@® GR	kwasy fulwowe i huminowe	granulat
	PHOSKAL NP	kwasy huminowe	granulat
Borregaard	BorreGRO® HA-1	humiany potasu	proszek
FMC Corporation	Furagro® GR	12% kwasów huminowych	drobny granulat
	Nutromax® GR	kwasy huminowe	drobny granulat
Haifa Group	HaifaStim™ Humic	10% mas. kwasów huminowych 6% mas. kwasów fulwowych	ciecz
	HaifaStim™ HumiK 21	14% kwasów huminowych 7% kwasów fulwowych	ciecz
	HaifaStim™ VIM S	60% kwasów humusowych	ciało stałe
Humintech GmbH	POWHUMUS® WSG 85	55-60% kwasów huminowych 4-5% kwasów fulwowych humiany potasu	ciało stałe
	FULVAGRA® Liquid 25	12% kwasów fulwowych 1% kwasów huminowych	ciecz
	PERLHUMUS® Granules	34% kwasów huminowych 4-5% kwasów fulwowych	granulat
Koppert B.V.	Vidi Fol (Fortafol)	1% kwasów fulwowych	ciecz

Tab. 7 (ciąg dalszy). Przykładowe produkty humusowe przeznaczone do zastosowania w rolnictwie w uprawie roślin (opracowanie własne na podstawie [118-127])

Producent (dystrybutor)	Nazwa produktu	Substancje humusowe zawarte w produkcie	Postać fizyczna wyrobu
Sikko Industries Ltd.	Humic Fertilizer	kwasy huminowe	proszek
	Signatic	kwasy fulwowe	ciecz
	Humisik- 95%	95% kwasów huminowych	ciecz
UPL Ltd.	HUMIPLEX 50G	50% mas. kwasów huminowych	granulat
	K-tionic	25% kompleksów fulwowych	ciecz
	PILATUS	3% mas. kwasów fulwowych	ciecz
Valagro USA Inc.	VIVA	kwasy huminowe	ciecz

Rynek preparatów na bazie substancji humusowych przeznaczonych do zastosowań rolniczych nie ogranicza się wyłącznie do upraw roślinnych (zboź, warzyw, owoców itp.). Produkty humusowe wykorzystywane są również w produkcji zwierzęcej, przeważnie jako pasze lub dodatki paszowe. Jednym z przedsiębiorstw oferujących takie wyroby jest Denkavit Netherlands BV z Królestwa Niderlandów. Dystrybuowany przez tę firmę produkt Humigut (wyprodukowany przez GITES GmbH z Niemczech) zawiera kwasy huminowe pochodzące z leonardytu i ma postać proszku. Jest to wyrób cechujący się wyjątkową uniwersalnością, ponieważ może być zastosowany nie tylko w chowie każdego gatunku zwierząt, ale też bez ograniczeń co do wieku osobników [128]. Innym przykładowym produktem wytworzonym przez GITES GmbH jest równie uniwersalny w zastosowaniu WL21® FEED, będący ciekłym preparatem na bazie kwasów huminowych. Jak wskazuje producent główne oddziaływanie substancji humusowych zawartych w tych wyrobach polega na poprawie działania układu pokarmowego zwierząt [129]. Natomiast działająca w Federacji Rosyjskiej firma Life Force Group LLC produkuje sproszkowany dodatek paszowy Reasil® Humic Health, który poza zastosowaniem w chowie zwierząt gospodarskich, przeznaczony jest również do akwakultury. W wyrobie tym obecne są dwie frakcje humusowe: kwasy huminowe i kwasy fulwowe w ilości odpowiednio 70-80% i 10-15% suchej masy. Zgodnie z deklaracją sprzedawcy wyrób ten oddziałuje korzystnie na układ pokarmowy, jak też układ rozrodczy i odporność zwierząt na stres. W ofercie tego

przedsiębiorstwa znajduje się też płynny Reasil® HumicVet, będący materiałem paszowym. W 1 litrze tej cieczy zawarte jest 100 gramów substancji humusowych [130].

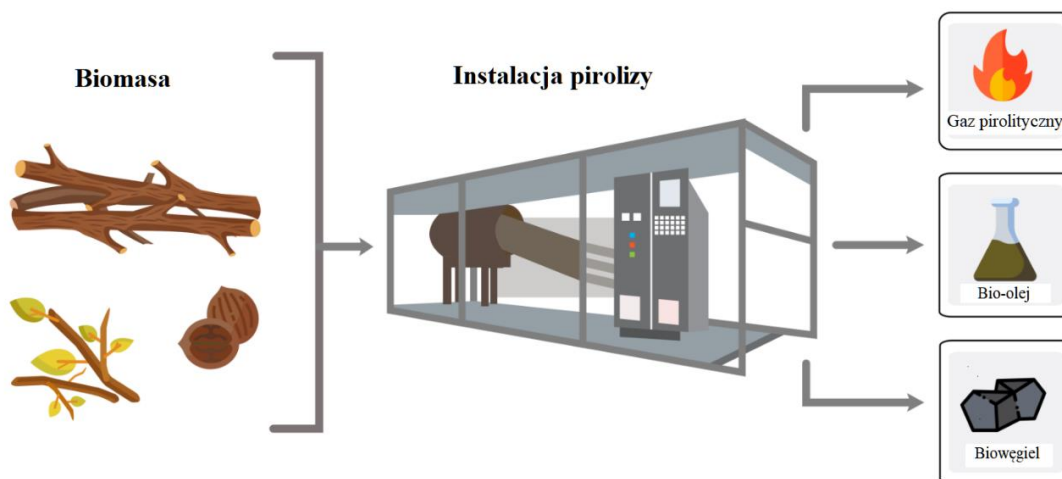
Oprócz preparatów dedykowanych do karmienia frakcje humusowe wykorzystywane są także w produkcji zwierzęcej jako wyroby modyfikujące ściółki. Dla przykładu wspomniana wcześniej firma Life Force Group LLC dystrybuuje produkt o nazwie Reasil® HumiClean przeznaczony do wykorzystania m.in. w kurnikach, chlewniach i oborach. Umożliwia on poprawę warunków higienicznych w tych obiektach, co wpływa też korzystnie na zdrowie zwierząt. Kolejną ważną zaletą tego produktu jest zmniejszenie emisji gazów cieplarnianych. Według informacji handlowych około 30-40% w tym wyrobie stanowią substancje humusowe [130]. Niemieckie przedsiębiorstwo Humintech GmbH także ma w swojej ofercie wyroby łączące zastosowania na potrzeby rolnictwa i środowiska. Są to produkty z serii HUMODOR® (dostępne w postaci stałej i ciekłej), które wprowadzane do gnojowicy bądź obornika mogą redukować emisję gazów cieplarnianych i uciążliwych odorów. Efekt ten uzyskuje się dzięki ich sorpcji przez substancje humusowe zawarte w tych preparatach. Zgodnie z deklaracją producenta preparaty te są koncentratem kwasów huminowych lub też zawiesiną kwasów huminowych, fulwowych oraz humianów potasu [123].

Poza dominującym wykorzystaniem substancji humusowych na potrzeby rolnictwa (rozumianego jako produkcja roślinna i zwierzęca), warto zaznaczyć, że raportowane są też odmienne kierunki użycia tych substancji. Są one składnikami preparatów stosowanych m.in. na potrzeby remediacji środowiska, farmacji, kosmetyki czy też wielu innych dziedzin przemysłu. Przykładem mogą być produkty oferowane przez Life Force Group LLC zawierające substancje humusowe, które mogą być stosowane np. do usuwania z gleb zanieczyszczeń, takich jak chociażby metale ciężkie i oleje. Grupa ta sprzedaje też preparaty humusowe stosowane do płynów wiertniczych [130]. Produkty na potrzeby przemysłowe oferuje też m.in. firma Humintech GmbH. Poza zastosowaniami do płuczek wiertniczych na stronie internetowej przedsiębiorstwa wymienione są inne kierunki wykorzystania np. w produkcji pigmentów, papieru, jak też cementu [123]. Z kolei Saint Humic Acid może być przykładem firmy dostarczającej nie tylko wyroby dla rolnictwa i ochrony środowiska, ale też produkty, które mogą być stosowane w ochronie ludzkiego zdrowia, jak oferowane przez nią farmaceutyczne kwasy huminowe [131]. Przykładowym europejskim przedsiębiorstwem jest Humic Solution. Ma ono w swojej ofercie suplementy diety z serii PURE&HUMIC w postaci kapsułek zawierających 400 mg kwasów huminowych oraz w postaci płynnej

zawierającej 25 000 mg kwasów humusowych (huminowych oraz fulwowych). Ich inne wyroby to proszek lub kapsułki z serii FAUNA MANA, w kompozycji których zastosowano kwasy humusowe, ashwagandhę i grzyby [132].

2.6. Biowęgiel — właściwości, sposób otrzymywania i zastosowania

Coraz większa liczba prac naukowych zajmuje się badaniami dotyczącymi biowęgla i możliwości jego aplikacji. Jest to stały materiał węglowy, otrzymywany w procesie pirolizy. Proces ten polega na termicznej konwersji surowca, zwykle prowadzonej w temperaturze w zakresie od 200 do 800°C, przy niepełnym lub zupełnym braku dostępu do utleniacza (często tlenu). Surowcami do produkcji biowęgla mogą być różnorodne rodzaje biomasy, jak chociażby słoma zbóż, trawy czy pestki owoców [55]. Produkcja biowęgla umożliwia też zagospodarowanie innych materiałów pochodzenia organicznego, które są odpadami bądź pozostałościami z działalności człowieka, np. kory z leśnictwa lub resztek z przetwórstwa drobiu [133-134]. Schematyczne przedstawienie otrzymywania biowęgla w procesie pirolizy zostało pokazane na Rys. 12. Z biomasy poddanej takiej termicznej konwersji otrzymywane mogą być produkty końcowe w trzech stanach skupienia: gazowym (gaz pirolityczny), ciekłym (bio-olej) oraz stałym (biowęgiel) [135-136].



Rys. 12. Schemat otrzymywania biowęgla w procesie pirolizy [137]

Biowęgiel cechuje się zwykle hydrofobowością [55]. Po procesie pirolizy może też wykazywać mniej lub bardziej zasadowy odczyn. Charakterystyczna dla tego materiału jest jego porowata struktura oraz duża powierzchnia przypadająca na jednostkę objętości.

Determinuje to jego szczególnie istotną pojemność wymiany kationów i pojemność sorpcyjną. Wskazane jest również, aby materiał ten zawierał możliwie jedynie małe ilości substancji, takich jak żywice czy smoły. Ilość i właściwości otrzymanego biowęgla mogą różnić się w zależności od temperaturowych parametrów prowadzenia pirolizy, takich jak temperatura procesu i szybkość nagrzewania materiału organicznego [134]. Drugim istotnym czynnikiem determinującym jego cechy jest rodzaj zastosowanego surowca. Wpływa to na możliwości dalszej aplikacji danego biowęgla [133, 135].

2.6.1. Zastosowanie biowęgla

Rolnictwo stanowi jeden z działów gospodarki, w którym biowęgiel znalazł liczne zastosowanie jako środek polepszający glebę, który może też być stosowany wraz z nawozami. Popularne wykorzystanie biowęgla jest warunkowane m.in. przez jego znaczną powierzchnię i porowatość, a co z tego wynika jego właściwości sorpcyjne i pojemność wymiany kationów. Umożliwiają one retencję wody oraz składników odżywczych, które następnie są wykorzystywane przez rośliny. Wspomaga to ich wzrost i rozwój, poprawia plonowanie, a jednocześnie ogranicza straty makro- i mikroelementów [135, 138-139]. Ponadto sam biowęgiel również może zawierać pewne ilości składników odżywczych, pochodzących z biomasy zastosowanej do pirolizy. Obserwowany jest także korzystny wpływ zastosowania biowęgla na rozwój korzeni roślin. W początkowym stadium po jego dogłębowej aplikacji możliwa jest obserwacja negatywnego oddziaływania na rośliny, jednak jest to efekt przemijający i dłuższa obecność biowęgla w gruncie zwykle poprawia jego właściwości [140].

Poza korzystnym wpływem na rośliny, dodatek biowęgla do gleb wpływa pozytywnie także na żyjące w nich mikroorganizmy, które mogą na przykład osiedlać się w jego porach. Dlatego też zarówno obecność makro-, jak i mikroporów w strukturze biowęgla jest często pożądaną właściwością. Wpływ na organizmy glebowe przekłada się także na uprawiane rośliny, ponieważ mikroorganizmy te oddziałują m.in. na procesy przyswajania składników odżywczych przez systemy korzeniowe roślin [134, 141]. Pozytywne oddziaływanie biowęgla może też wynikać z faktu, że obserwowane jest podobieństwo pomiędzy organicznym węglem zawartym w glebach i w opisywanym materiale. Biowęgiel może także stanowić dodatek do kompostowania, poprawiając właściwości uzyskanego kompostu i korzystnie oddziałując na sam proces kompostowania [140]. Innym z zastosowań biowęgla jest jego wykorzystywanie jako dodatku do gruntów

uprawnych w celu redukcji ilość emitowanych z nich gazów cieplarnianych [38]. Przeróbka biomasy w biowęgiel wykorzystywany dogłębowo umożliwia ograniczenie emisji związków węgla poprzez jego sekwestrację [133]. W tym przypadku produkcja biowęgla jest uważana za technologię usuwania CO₂, który to jest zużywany przez rośliny w trakcie fotosyntezy, a następnie są one wykorzystywane jako surowiec do pirolizy [137, 142].

Opisywany materiał używany jest często przez rolników w produkcji zwierzęcej jako dodatek do ściółki, gdzie pełni rolę sorbentu gazów, co zmniejsza ich emisję do atmosfery oraz redukuje uciążliwość związaną z odorami. Biowęgiel zastosowany w postaci dodatku do pasz oddziałuje korzystnie na zwierzęta, poprawiając spożycie przez nie paszy. Obserwowany jest także efekt regulowania pracy ich układu pokarmowego oraz obniżania liczby przypadków alergii. Materiał ten wykorzystywany jest także w produkcji kiszzonek, którymi następnie karmione są zwierzęta. Właściwości sorpcyjne biowęgla pozwalają też na jego aplikację w chowie ryb celem oczyszczania wody [135, 140].

Biowęgiel wykorzystywany jest jako sorbent nie tylko w celach rolniczych. Badania dowodzą, że może on być przydatny w remediacji środowiska zanieczyszczonego przez niejonowe środki ochrony roślin, ponieważ wykazuje zdolność do ich sorpcji, tym samym ograniczając ich dostępność. Mechanizm sorpcji przypuszczalnie polega na utworzeniu wiązań hydrofobowych pomiędzy cząsteczkami sorbentu i pestycydu [55]. Kolejne próśrodowiskowe zastosowanie biowęgla związane jest z jego ograniczającym wpływem na pobieranie przez organizmy roślinne pierwiastków takich jak Cd, Cr, As czy też Pb [134, 143]. Jest on również wykorzystywany do oczyszczania wody i ścieków [137, 140-141].

Kolejną zaletą w związaną z produkcją biowęgla jest możliwość wykorzystania w procesie pirolizy odnawialnego surowca — biomasy, czyli materiałów pochodzenia biologicznego. Zwykle proces ten pozwala także na wygenerowanie energii i uzyskanie produktów gazowych oraz ciekłych, które mogą być dalej zagospodarowane [133, 139]. Biowęgiel, podobnie jak biomasa oraz gaz i olej pirolityczny, może być zastosowany jako paliwo alternatywne do paliw kopalnych, którego spalanie umożliwia produkcję energii cieplnej bądź elektrycznej [135, 137, 144].

Dodatek biowęgla wykorzystywany jest także w innych sektorach gospodarki. Jednym z nich może być zastosowanie w przemyśle włókienniczym. W specjalistycznej odzieży funkcyjnej dodatek biowęgla odpowiadać może za sorpcję nieprzyjemnych zapachów, czy też potu [135]. Kolejnym kierunkiem jego wykorzystania jest budownictwo, gdzie pełni on rolę materiału izolacyjnego oraz regulującego poziom wilgotności [137].

Wpływają na to jego zdolności do pochłaniania wody oraz niska przewodność cieplna. Stosowany jest m.in. jako składnik tynków określanych jako oddychające. Może również być używany w mieszankach stanowiących zamienniki styropianu popularnie stosowanego do ocieplania budynków. Ze względu na zabarwienie biowęglu wykorzystuje się także w farbach i barwnikach. Materiał ten stosowany jest też w innych dziedzinach, jak np. kosmetyka i medycyna [140].

2.7. Podsumowanie części literaturowej

Wykonany w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przegląd publikacji naukowych, dokumentacji patentowej i raportów rynkowych umożliwił określenie istotnych kierunków prowadzenia badań naukowych dotyczących substancji humusowych. Szczególne właściwości kwasów huminowych wpływają na liczne możliwości ich rolniczego wykorzystania. Korzystne oddziaływanie frakcji humusowych na glebę i uprawy roślinne przyczynia się do wzrostu jakości, jak i ilości otrzymywanych plonów. Intensywnie rozwijający się rynek kwasów huminowych i fulwowych potwierdza ich ważną rolę oraz wskazuje, że dalsze badania nad otrzymywaniem kwasów huminowych oraz preparatów na ich bazie są jak najbardziej uzasadnione. Naturalnymi materiałami węglonośnymi wykorzystywanymi do otrzymywania kwasów huminowych są głównie torf, węgiel brunatny oraz leonardyty. Ze względu na dostępność krajowych złóż torfu i węgla brunatnego oraz możliwość ich wykorzystania jako surowiec na skalę przemysłową to właśnie te dwa materiały zostały wytypowane do badań nad opracowaniem metody otrzymywania kwasów huminowych i biowęgli oraz ich zastosowania jako komponenty rolniczych produktów użytecznych. Przegląd aktualnych technik izolowania frakcji humusowych umożliwił wytypowanie ekstrakcji alkalicznej jako optymalnej metody ich pozyskiwania. Dostępne publikacje i dokumenty patentowe wskazują, że sposób i warunki prowadzenia procesu mogą wpływać na wydajność otrzymywania kwasów huminowych, jak też ich potencjalne dalsze zastosowania. Badania modyfikacji procesów ekstrakcji i otrzymywania kwasów huminowych oraz optymalizacja warunków technologicznych procesu są istotnymi zagadnieniami badawczymi niniejszej rozprawy doktorskiej.

W przedstawionych rozwiązaniach poza frakcjami huminowymi i fulwowymi otrzymywane są też pozostałości poekstrakcyjne ze stosowanych surowców. Zagospodarowanie takich pozostałości poprocesowych wydaje się szczególnie ważne w kontekście aspektów środowiskowych i założeń idei takich jak Zrównoważony Rozwój.

W części literaturowej rozpatrzono właściwości i wykorzystanie biowęgla jako potencjalnego kierunku zagospodarowania pozostałości z surowców węglonośnych po ekstrakcji substancji humusowych.

3. CEL I ZAKRES PRACY

Głównym celem rozprawy doktorskiej pt. „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych” jest opracowanie nowatorskiej metody otrzymywania z krajowych surowców węglonośnych kwasów huminowych i biowęgla o właściwościach umożliwiających ich wykorzystanie jako komponentów w rolniczych produktach użytecznych. W opracowaniu wzięto pod uwagę zarówno względy ekonomiczne i gospodarcze, jak też dotyczące ochrony środowiska. Tematyka rozprawy doktorskiej wpisuje się w wielu aspektach w aktualne cele założone w Zrównoważonym Rozwoju oraz programach Gospodarka o Obiegu Zamkniętym czy Gospodarka Zasobooszczędna [1, 6, 10-11]. Opierając się na doniesieniach literaturowych i patentowych opisanych w rozdziale 2. rozprawy doktorskiej oraz uwzględniając założenia Zrównoważonego Rozwoju, do pracy wytypowano jako surowce torf i węgiel brunatny ze złóż krajowych oraz pozostałości po procesie alkalicznej ekstrakcji kwasów huminowych.

Rozprawa doktorska jest kontynuacją prac prowadzonych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej [15, 17-22]. W ramach realizacji prac zostanie opracowana zmodyfikowana i uproszczona metoda otrzymywania kwasów huminowych opierająca się na ekstrakcji alkalicznej roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uwzględniająca metodykę stosowaną przez IHSS oraz metodę opisaną w patencie PL 241814 [16, 23]. Pozostałość po procesach ekstrakcji kwasów huminowych zostanie wykorzystana do otrzymywania materiałów biowęglowych, które następnie mogą być zastosowane w technologiach produktów użytecznych. Otrzymane jako produkt główny kwasy huminowe mogą być wykorzystane w kompozycjach rolniczych preparatów humusowych lub np. po oczyszczeniu w preparatach kosmetycznych.

W ramach zakresu niniejszej rozprawy doktorskiej „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych” założono:

1. Opracowanie przeglądu literaturowego i patentowego
2. Opracowanie metodyki badawczej
3. Opracowanie analityki badawczej
4. Badania wybranych materiałów węglonośnych jako surowców do otrzymywania substancji humusowych

5. Badania nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego przy zastosowaniu wybranych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających
6. Badania wpływu parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesach ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4
7. Badania nad możliwością zagospodarowania pozostałości materiałów węglonośnych otrzymanych w zmodyfikowanej metodzie ekstrakcji kwasów huminowych jako substratów w technologiach biowęgla

Wymiernym efektem badań będzie opracowanie wstępnej, uproszczonej koncepcji otrzymywania zmodyfikowaną metodą kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej, jak też charakterystyki potencjalnych produktów uzyskiwanych zgodnie z zaproponowaną koncepcją.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Metodyka badawcza

Badania nad wykorzystaniem naturalnych materiałów węglonośnych zostały wykonane w skali laboratoryjnej. Obejmowały one wykonanie procesów ekstrakcji kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego (przygotowanych według opisu z podrozdziału 4.4.3.1) oraz zagospodarowanie pozostałości poprocesowych w postaci biowęgla. Jako surowiec podstawowy do procesów ekstrakcji zastosowano reprezentatywne próbki torfu z rejonu Żuław Wiślanych oraz węgla brunatnego z Zagłębia Bełchatowskiego.

W badaniach wykorzystano następującą aparaturę:

- analizator elementarny, producent Elementar, model Vario EL Cube;
- młynek drobnomielący, producent IKA, model MF 10;
- pH-metr, producent Chemland, model PL-700PVS;
- piec muflowy, producent Czylok, model FCF-12 SHM;
- piec retortowy, producent Czylok, model PRC 168x380/80;
- suszarka, producent POL-EKO, model SL 115;
- spektrometr FTIR, producent Bruker, model Vertex 70;
- spektrometr NMR, producent Bruker, model Avance III HD 600 MHz;
- titrator automatyczny, producent Metrohm, model Titrino SM 702;
- waga analityczna, producent Radwag, model AS 310.X2;
- waga techniczna, producent Radwag, model PS 6100.X2.M;
- wirówka, producent MPW, model 352R;
- wytrząsarka z łaźnią wodną, producent Elpin-Plus, model Typ 357.

W pracach badawczych wykorzystywano, jako główne, następujące odczynniki:

- kwas chlorowodorowy, wzór sumaryczny HCl, czystość cz.d.a., producent Chempur, numer CAS 7647-01-0;
- kwas fosforowy(V) (85% mas.), wzór sumaryczny H₃PO₄, czystość cz.d.a., producent POCH S.A., numer CAS 7664-38-2;
- roztwór amoniaku (25% mas.), wzór sumaryczny NH₃·H₂O, czystość cz.d.a., producent POCH S.A., numer CAS 1336-21-6;
- wodorotlenek sodu, wzór sumaryczny NaOH, czystość cz.d.a., producent Chempur, numer CAS 1310-73-02.

4.2. Analityka badawcza

Do oceny fizykochemicznej surowców, półproduktów, produktów wykorzystano metody analityczne stosowane w badaniach materiałów węglonośnych, substancji humusowych oraz biowęgla.

4.2.1. Oznaczenie zawartości wilgoci

Zawartość wilgoci oznaczono na podstawie adaptacji normy PN-EN ISO 21660-3:2021. Metoda polega na wysuszeniu próbki w obecności powietrza w temperaturze $105\pm 2^{\circ}\text{C}$ i wagowym oznaczeniu ubytku masy (różnica mas próbki przed i po suszeniu). Ubytek masy odpowiada wilgoci usuniętej z próbki. Próbkę wygrzewano w suszarce w cyklach trwających 1 h aż do uzyskania stałej masy [145].

Zawartość wilgoci (M) w próbce obliczano zgodnie ze wzorem:

$$M = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 [\% \text{ mas.}] \quad (1)$$

gdzie:

m_1 — masa pustego naczynka, g;

m_2 — masa naczynka z badaną próbką przed suszeniem, g;

m_3 — masa naczynka z badaną próbką po wysuszeniu, g.

4.2.2. Oznaczenie zawartości popiołu

Zawartość popiołu oznaczono, bazując na normie PN-ISO 1171:2002. Procedura polega na dwuetapowym spalaniu i wygrzaniu próbki w obecności powietrza w temperaturze $815\pm 10^{\circ}\text{C}$ i wagowym oznaczeniu masy popiołu, czyli pozostałości uzyskanej po spopieleniu próbki. Próbkę umieszczoną w porcelanowym naczynku ogrzewano w piecu przez 1 h aż do osiągnięcia temperatury 500°C . Następnie wygrzewano ją w tej temperaturze przez 0,5 h (w przypadku torfu) lub 1 h (w przypadku węgla brunatnego). Kontynuowano ogrzewanie próbki do temperatury $815\pm 10^{\circ}\text{C}$, po czym wygrzewano ją w tych warunkach przez minimum 1 h [146].

Zawartość popiołu (A) w próbce obliczano według wzoru:

$$A = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100 [\% \text{ mas.}] \quad (2)$$

gdzie:

m_1 — masa pustego naczynka, g;

m_2 — masa naczynka z badaną próbką, g;

m_3 — masa naczynka z pozostałością po spopieleniu próbki, g.

4.2.3. Oznaczenie kwasów huminowych

Kwasy huminowe oznaczano metodą wagową, bazującą na normie ISO 19822:2018 [147]. Oznaczenie dotyczyło próbek kwasów huminowych wyizolowanych z alkalicznych ekstraktów torfu i węgla brunatnego. Analiza składa się z dwóch etapów: suszenia żelu kwasów huminowych i ich spalania.

Odsączony żel kwasów huminowych suszono w tyglach w temperaturze $62 \pm 3^\circ\text{C}$ do stałej masy. Następnie próbki spalano w piecu muflowym w czasie 4 h w temperaturze 500°C . Spopielenie powtarzano do uzyskania stałej masy (prażenie w kolejnych powtórzeniach trwało około 0,5 h). Masę kwasów huminowych [g] obliczono jako różnicę pomiędzy masą wysuszonych w temperaturze $62 \pm 3^\circ\text{C}$ próbek a masą popiołu po spalaniu w temperaturze 500°C . Próbki ważono z dokładnością do 0,0001 g, a stałą masę przyjmowano, gdy różnice pomiędzy kolejnymi ważeniami były mniejsze niż 0,001 g [147].

Masę kwasów huminowych (m_{KH}) obliczono zgodnie ze wzorem:

$$m_{KH} = m_1 - m_2 [\text{g}] \quad (3)$$

gdzie:

m_{KH} — masa kwasów huminowych, g;

m_1 — masa wyekstrahowanej frakcji kwasów huminowych po suszeniu, g;

m_2 — masa popiołu po spalaniu wyekstrahowanej frakcji kwasów huminowych, g.

4.2.4. Oznaczenie zawartości pierwiastków C, H, N, S, O

Analiza elementarna C, H, N i S została wykonana z użyciem analizatora elementarnego Vario EL Cube firmy Elementar. Analiza ta polega na spalaniu badanej próbki w wysokich temperaturach w obecności tlenu. Produkty spalania ulegają adsorpcji

na specjalnych kolumnach, a następnie desorbują i są oznaczane przez detektor [148]. Jako substancję wzorcową zastosowano acetanilid. Każda z próbek została spalona trzykrotnie, a przedstawione wyniki dla danej próbki stanowią średnią arytmetyczną z poszczególnych powtórzeń.

Zawartość węgla, wodoru, azotu i siarki w badanych próbkach wyrażono jako ich procentowe masowe udziały w próbkach w stanie suchym bezpopiołowym. Oznaczono je odpowiednio symbolami: %C, %H, %N, %S (w celu odróżnienia ich od zawartości tych pierwiastków wyrażonych jako procentowe udziały atomowe oznaczone symbolami: C, H, N, S). Zawartość tlenu (%O) w próbce w stanie suchym, bezpopiołowym obliczono z różnicy zgodnie z poniższym wzorem:

$$\%O = 100\% - \%C - \%H - \%N - \%S [\% \text{ mas.}] \quad (4)$$

gdzie:

%C — zawartość węgla w badanej próbce, % mas.;

%H — zawartość wodoru w badanej próbce, % mas.;

%N — zawartość azotu w badanej próbce, % mas.;

%S — zawartość siarki w badanej próbce, % mas.

Atomowy skład elementarny próbek wyznaczono, przeliczając procentowe masowe udziały poszczególnych pierwiastków w próbkach w stanie suchym bezpopiołowym na procentowe udziały atomowe tych pierwiastków w próbkach w stanie suchym bezpopiołowym, które wyrażono w procentach atomowych (% at.).

Zawartość węgla (C) w próbce wyznaczono na podstawie wzoru:

$$C = \frac{\frac{\%C}{12,011}}{\frac{\%C}{12,011} + \frac{\%H}{1,008} + \frac{\%N}{14,007} + \frac{\%S}{32,065} + \frac{\%O}{15,999}} \cdot 100 [\% \text{ at.}] \quad (5)$$

Zawartość wodoru (H) w próbce obliczono zgodnie ze wzorem:

$$H = \frac{\frac{\%H}{1,008}}{\frac{\%C}{12,011} + \frac{\%H}{1,008} + \frac{\%N}{14,007} + \frac{\%S}{32,065} + \frac{\%O}{15,999}} \cdot 100 [\% \text{ at.}] \quad (6)$$

Zawartość azotu (N) w próbce wyznaczono według wzoru:

$$N = \frac{\frac{\%N}{14,007}}{\frac{\%C}{12,011} + \frac{\%H}{1,008} + \frac{\%N}{14,007} + \frac{\%S}{32,065} + \frac{\%O}{15,999}} \cdot 100 [\% \text{ at.}] \quad (7)$$

Zawartości siarki (S) w próbce obliczono zgodnie ze wzorem:

$$S = \frac{\frac{\%S}{32,065}}{\frac{\%C}{12,011} + \frac{\%H}{1,008} + \frac{\%N}{14,007} + \frac{\%S}{32,065} + \frac{\%O}{15,999}} \cdot 100 [\% \text{ at.}] \quad (8)$$

Zawartość tlenu (O) w próbce obliczono według wzoru:

$$O = \frac{\frac{\%O}{15,999}}{\frac{\%C}{12,011} + \frac{\%H}{1,008} + \frac{\%N}{14,007} + \frac{\%S}{32,065} + \frac{\%O}{15,999}} \cdot 100 [\% \text{ at.}] \quad (9)$$

gdzie:

%C — zawartość węgla w badanej próbce, % mas.;

%H — zawartość wodoru w badanej próbce, % mas.;

%N — zawartość azotu w badanej próbce, % mas.;

%S — zawartość siarki w badanej próbce, % mas.;

%O — zawartość tlenu w badanej próbce, % mas.

Stosunki atomowe wybranych pierwiastków w próbkach obliczono zgodnie z wzorami przedstawionymi poniżej.

Stosunek atomowy węgla do azotu (C/N) jest wielkością bezwymiarową i został wyliczony na podstawie wzoru:

$$C/N = \frac{C}{N} [-] \quad (10)$$

Stosunek atomowy tlenu do węgla (O/C) jest wielkością bezwymiarową obliczoną zgodnie ze wzorem:

$$O/C = \frac{O}{C} [-] \quad (11)$$

Stosunek atomowy wodoru do węgla (H/C) wyrażony jako wielkość bezwymiarową wyznaczono według wzoru:

$$H/C = \frac{H}{C} [-] \quad (12)$$

gdzie:

C — zawartość węgla w badanej próbce, % at.;

N — zawartość azotu w badanej próbce, % at.;

O — zawartość tlenu w badanej próbce, % at.;

H — zawartość wodoru w badanej próbce, % at.

4.2.5. Procedura wykonania widm spektroskopowych magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR)

Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego izotopu węgla ^{13}C (ang. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*, ^{13}C NMR) umożliwia ocenę struktury próbek. Promieniowanie elektromagnetyczne generowane przez elektromagnes spektrometru jest pochłaniane przez jądra izotopu węgla ^{13}C . Absorpcja promieniowania jest rejestrowana i przetwarzana na widmo NMR. Na podstawie położenia pików w zarejestrowanym widmie wyznacza się obecność atomów węgla w połączeniach o różnym charakterze w obrębie badanych struktur organicznych [149]. Próbki analizowano z wykorzystaniem spektrometru NMR — model Avance III HD 600 MHz firmy Bruker. Dla uzyskanych próbek w postaci ciała stałego wykorzystana została technika polaryzacji krzyżowej z wirowaniem pod magicznym kątem (ang. *Cross Polarization Magic Angle Spinning*, CP MAS) [150].

Bezwymiarowe jednostki ppm (ang. *part per milion*, 10^{-6}) określają położenie kolejnych pasm w widmie ^{13}C NMR, czyli ich przesunięcie chemiczne (δ). Wzorcem użytym do badań jest tetrametylosilan (TMS), dla którego przyjmuje się wartość δ równą 0 ppm.

Widma CP MAS ^{13}C NMR wykorzystuje się do oceny jakościowej próbek, interpretując położenie kolejnych sygnałów rezonansowych w funkcji przesunięcia chemicznego. Na rysunkach przedstawiono uzyskane widma ^{13}C NMR dla kilku wybranych próbek, co pozwala na ich jakościową, porównawczą ocenę.

4.2.6. Procedura wykonania widm spektroskopowych osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR)

Spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared spectroscopy*, ATR-FTIR) wykorzystuje się do oceny obecności określonych grup funkcyjnych w próbkach. Wiązania pomiędzy atomami w cząsteczce drgają z określoną energią. Emitowane przez spektrometr promieniowanie podczerwone jest absorbowane przez wiązania przy różnych, specyficznych częstotliwościach, co zostaje przedstawione na widmie FTIR w postaci pasm absorpcyjnych [151]. Do przeprowadzenia analiz użyto spektrometru FTIR wyprodukowanego przez firmę Bruker — model Vertex 70. Widma

spektroskopowe zostały wykonane w funkcji liczby falowej, mieszczącej się w przedziale od 400 do 4000 cm^{-1} .

Wykonane widmo ATR-FTIR umożliwia jakościową ocenę próbki. Przedstawiono na nim zależność transmitancji próbki od liczby falowej. Na rysunkach prezentujących widma zestawiano kilka widm ATR-FTIR dla różnych próbek. Aby uniknąć wzajemnego nakładania się na siebie poszczególnych widm, na osi rzędnych przedstawiono transmitancję bez skali, co ułatwia jakościową ocenę próbek.

4.2.7. Procedura miareczkowania potencjometrycznego z wyznaczeniem powierzchniowego ładunku ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji

Miareczkowanie potencjometryczne wykorzystuje się do określenia powierzchniowego ładunku ujemnego próbki oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych. Wykorzystany wariant metody polega na miareczkowaniu próbki alkalicznym titrantem, co powoduje stopniową dysocjację kwasowych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni próbki i wzrost pH układu. Uzyskuje się krzywe miareczkowania, umożliwiające określenie obecności grup funkcyjnych, których dysocjacja generuje ujemny ładunek powierzchniowy próbki [152]. W procedurze miareczkowania potencjometrycznego próbek jako titrant stosowano roztwór NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, sporządzony na bazie roztworu NaCl (o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Miareczkowanie wykonywano z użyciem automatycznego titratora firmy Metrohm model Titrino SM 702. Pomiar prowadzono w zakresie pH od 3 do 10. Dla każdej z próbek wykonano trzy powtórzenia i uśredniono uzyskane wyniki.

Dla badanych próbek wyznaczono powierzchniowy ładunek ujemny i funkcję rozkładu pozornych stałych dysocjacji. Na potrzeby obliczeń przyjęto, że aktywność protonów na powierzchni odpowiada ich aktywności w roztworze. Ponadto założono, że maksymalny przyrost ładunku zmiennego koreluje z całkowitą ilością grup funkcyjnych.

4.3. Badania wybranych materiałów węglonośnych jako surowców do otrzymywania substancji humusowych

Na podstawie opracowanego przeglądu literaturowego i patentowego (rozdział 2) wynika, że kopalinami węglonośnymi najczęściej wykorzystywanymi do ekstrakcji substancji humusowych są leonardyty, węgiel brunatny i torf, a także niekiedy węgle

kamienne. Z uwagi na dostępność surowca do badań w rozprawie doktorskiej zastosowano torf i węgiel brunatny z krajowych złóż.

Znaczny udział krajowych zasobów torfu przeznaczony jest do zastosowań rolniczych. Racjonalne wydaje się więc wykorzystanie go do ekstrakcji kwasów huminowych, przeznaczonych do kompozycji preparatów mających zastosowanie w nawożeniu i poprawie właściwości gleb. Drugim surowcem wytypowanym do badań był węgiel brunatny, szczególnie często opisywany w dokumentacji patentowej. Jego pokłady w kraju przeznaczone są głównie do celów energetycznych [57]. Węgla brunatne o niskiej wartości opałowej, niewykorzystywane w celach energetycznych, mogą być użyte do otrzymywania preparatów humusowych. Rozwiązanie to pozwala na osiągnięcie korzyści ekonomicznych i środowiskowych zgodnych z ideami Zrównoważonego Rozwoju [79]. W niniejszej rozprawie doktorskiej wybrano dwa surowce do badań, co umożliwiło ich porównanie w kontekście przydatności w otrzymywaniu substancji humusowych.

Zastosowany w badaniach torf pochodził z polskiego regionu Żuław Wiślanych, usytuowanych w delcie Wisły. Obszar ten znajduje się na pograniczu województw warmińsko-mazurskiego i pomorskiego. Na tych terenach zlokalizowane jest wiele udokumentowanych złóż torfu o znaczących w skali kraju geologicznych zasobach bilansowych, stanowiących około 34% całkowitych zasobów. Natomiast węgiel brunatny pochodził ze złoża Bełchatów-pole Szczerców zlokalizowanego w województwie łódzkim, z którego eksploatacja w 2023 roku wynosiła prawie 73% całkowitego wydobycia w Polsce [57].

4.3.1. Oznaczanie wybranych właściwości fizykochemicznych wytypowanych próbek torfu i węgla brunatnego

Dla obu surowców węglonośnych wytypowanych do badań zostały przeprowadzone analizy ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. Próbkę torfu i węgla brunatnego bezpośrednio po dostarczeniu do laboratorium określano jako próbki w stanie roboczym.

4.3.1.1. Oznaczenie zawartości wilgoci i popiołu

Zawartość wilgoci oraz popiołu w badanych próbkach torfu i węgla brunatnego w stanie roboczym oznaczono zgodnie z procedurami przedstawionymi w podrozdziałach 4.2.1 i 4.2.2. Są to ważne parametry w kontekście oceny przydatności surowców w ekstrakcji frakcji humusowych oraz planowania rozwiązań technologicznych. Uzyskane wyniki zamieszczono w Tab. 8.

Tab. 8. Zawartość wilgoci i popiołu w badanych próbkach torfu i węgla brunatnego (w stanie roboczym i stanie suchym)

Nazwa surowca	Zawartość wilgoci w stanie roboczym (M ^r) [% mas.]	Zawartość popiołu w stanie roboczym (A ^r) [% mas.]	Zawartość popiołu w stanie suchym (A ^d) [% mas.]
Torf	72,39	8,63	31,26
Węgiel brunatny	39,92	11,87	19,76

^r — próbka w stanie roboczym

^d — próbka w stanie suchym (ang. *dry*, d)

Torf dostarczony do badań zawierał 72,39% mas. wilgoci oraz 8,63% mas. popiołu, natomiast węgiel brunatny 39,92% mas. wilgoci i 11,87% mas. popiołu. W przeliczeniu na stan suchy zawartość popiołu wynosiła odpowiednio 31,26% mas. w torfie, a w węglu brunatnym 19,76% mas.

4.3.1.2. Oznaczenie zawartości C, H, N, S, O

W celu ustalenia składu elementarnego badanych próbek wykonane zostały oznaczenia zawartości: węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu (według analityki opisanej w podrozdziale 4.2.4). Wyniki w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy dla torfu i węgla brunatnego zostały przedstawione w Tab. 9.

Tab. 9. Zawartość pierwiastków C, H, N, S i O w badanych próbkach torfu i węgla brunatnego (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy próbek)

Nazwa surowca	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość siarki	Zawartość tlenu
	(C) [% at.]	(H) [% at.]	(N) [% at.]	(S) [% at.]	(O) [% at.]
Torf	40,89	42,91	2,51	0,93	12,77
Węgiel brunatny	45,94	41,48	0,52	0,67	11,39
Nazwa surowca	(%C) [% mas.]	(%H) [% mas.]	(%N) [% mas.]	(%S) [% mas.]	(%O) [% mas.]
Torf	61,11	5,38	4,37	3,72	25,42
Węgiel brunatny	68,58	5,20	0,90	2,67	22,65

Składy badanych surowców wyrażono w odniesieniu do próbek w stanie suchym bezpopiołowym. W badanym torfie zawartość pierwiastków C, H, N, S, O wyrażona w % mas. wynosiła odpowiednio 61,11; 5,38; 4,37; 3,72 i 25,42% mas., co w przeliczeniu na % at. odpowiadało 40,89; 42,91; 2,51; 0,93 i 12,77% at. Dla węgla brunatnego zawartość masowa C, H, N, S, O wynosiła kolejno 68,58; 5,20; 0,90; 2,67 oraz 22,65% mas., natomiast zawartość atomowa odpowiednio 45,94; 41,48; 0,52; 0,67 i 11,39% at.

4.3.2. Wnioski

Zawartość wilgoci w torfie w stanie roboczym wynosiła 72,39% mas. i była nieznacznie niższa od zawartości podawanej w literaturze, mieszczącej się w przedziale 80-90% mas. Taka wilgotność może wskazywać na wysoki stopień rozkładu torfu [153]. Wyznaczona dla badanej próbki torfu zawartość popiołu była równa 8,63% mas. i mieściła

się w zakresie zawartości popiołu podawanym dla torfów (2-10% mas.) [154]. Badany torf można zaliczyć do torfów o średniej zawartości popiołu [155].

Wykorzystywany w badaniach węgiel brunatny w stanie roboczym zawierał 39,92% mas. wilgoci. Zawartość całkowitej wilgoci w węglu w stanie roboczym przeliczona na stan bezpopiołowy wynosiła 45,30% mas., co odpowiada węglom miękkim [75]. Udział popiołu w węglu brunatnym w stanie roboczym wynosił 11,87% mas., co mieściło się w zakresie charakterystycznym dla krajowych zasobów [156].

Składy elementarne badanych surowców były zbliżone do przeciętnych składów torfu i węgla brunatnego podawanych w literaturze [75, 87-88, 157]. W badanym torfie zawartość pierwiastków C, H, N, S, O w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy, wyrażona w % mas., wynosiła odpowiednio 61,11; 5,38; 4,37; 3,72 i 25,42% mas. Dla węgla brunatnego zawartość C, H, N, S, O w stanie suchym bezpopiołowym wynosiła 65,58; 5,20; 0,90; 2,67 i 22,65% mas.

4.4. Badania nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego przy zastosowaniu wybranych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających

Ideą prowadzenia prac badawczych było opracowanie nowej technologii kwasów huminowych. Wyodrębnione tą technologią z torfu i węgla brunatnego kwasy huminowe zostaną zastosowane jako komponenty preparatów rolniczych. Założono wykorzystanie substancji zawierających pierwszorzędowe składniki odżywcze: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 . W celu realizacji dokonanych założeń do opracowania modyfikacji wybrano metodykę IHSS i metodę opisaną w patencie PL 241814 [16, 23]. W niniejszej rozprawie doktorskiej badania otrzymywania kwasów huminowych obejmują proces ekstrakcji kwasów humusowych z torfu i węgla brunatnego oraz frakcjonowanie ekstraktu na kwasy huminowe i pozostałe produkty. Określenie kwasów huminowych stosuje się w odniesieniu do całej wyizolowanej z ekstraktu frakcji po zakwaszeniu.

Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych (IHSS) przedstawiło hybrydową metodę izolacji frakcji humusowych z próbek stałych (opisaną szczegółowo w podrozdziale 2.2.1). W metodyce tej jako ekstrahenty kwasów humusowych używane są roztwory NaOH, następnie kwasy huminowe są strącane z ekstraktu w postaci żelu przez dodatek roztworu HCl [23].

W polskim opisie patentowym PL 241814 (opisanym w podrozdziale 2.4), którego twórcami są pracownicy Katedry Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej, przedstawiono otrzymywanie funkcjonalnych produktów humusowych poprzez wspomaganą ultradźwiękami ekstrakcję substancji humusowych roztworami KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz wydzielenie kwasów huminowych roztworami HNO_3 lub H_3PO_4 [16].

4.4.1. Izolacja kwasów humusowych według metodyki IHSS

Przygotowanie surowca do ekstrakcji polega na usunięciu z niego ciał obcych (np. korzeni) i przesianiu do uziarnienia poniżej 2 mm. Kolejno przeprowadza się dekalcyfikację próbki poprzez jej mieszanie z roztworem HCl. Próbka po odwirowaniu i zubożeniu stanowi surowiec do ekstrakcji kwasów humusowych [23, 76-77].

Ekstrakcję kwasów humusowych prowadzi się w tak przygotowanej i zubożonej próbce poprzez zadanie rozcieńczonym roztworem NaOH w czasie 4 h. Uzyskany ekstrakt zawierający frakcję kwasów fulwowych oraz frakcję kwasów huminowych oddziela się od pozostałości surowca. Kwasy huminowe wyodrębnia się z ekstraktu poprzez zakwaszenie roztworem HCl, a następnie oddziela od kwasów fulwowych przez wirowanie [23, 78].

W metodyce zaproponowanej przez IHSS uwzględniono dwustopniowe oczyszczanie wyizolowanych kwasów huminowych. Frakcja ta jest ponownie rozpuszczana i odwirowuje się od niej stałe cząsteczki zanieczyszczeń. Kwasy huminowe strąca się ponownie i usuwa z nich zanieczyszczenia mineralne przez wytrząsanie z mieszaniną roztworów HCl i HF. Ostatecznie z odwirowanej frakcji usuwane są jony Cl^- z zastosowaniem dializy, po czym oczyszczone kwasy huminowe poddaje się liofilizacji [23, 78].

Ostatnim etapem metodyki IHSS jest wyizolowanie hydrofobowych kwasów fulwowych z ich ekstraktów otrzymywanych w poprzednich etapach procedury. W tym celu wykorzystuje się kolumny wypełnione odpowiednim adsorbentem — żywicą XAD-8. Kwasy fulwowe są eluowane z sorbentu roztworem NaOH i wodą, po czym następuje ich protonacja na żywicy nasyconej H^+ . Sprotonowane kwasy fulwowe poddaje się liofilizacji [23, 78].

4.4.2. Otrzymywanie kwasów humusowych według metody opisanej w patencie PL 241814

Istotą opisu patentowego PL 241814 jest metoda umożliwiająca uzyskanie frakcji humusowych z surowców węglonośnych poprzez ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami. Korzystne jest wykorzystanie jako surowca torfu, węgla brunatnego lub kamiennego, leonardytu o uziarnieniu 15 mm. Wyjściowy materiał organiczny poddawany jest aktywacji roztworami HNO_3 albo H_3PO_4 . Zobojętnianie prowadzi się z zastosowaniem roztworów $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub KOH [16].

Następnym etapem jest właściwa ekstrakcja kwasów humusowych, gdzie jako ekstrahent można stosować roztwory KOH lub $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ekstrakcja wspomaganą ultradźwiękami o mocy do 300 W oraz częstotliwości od 25 do 60 kHz trwa od 5 do 60 min. Ekstrakt frakcji kwasów fulwowych i huminowych oddziela się od pozostałości surowca i zakwasza roztworem HNO_3 lub H_3PO_4 , co umożliwia rozdzielenie frakcji kwasów huminowych od fulwowych [16].

4.4.3. Określenie wpływu wybranych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających na jakość kwasów huminowych

Wykorzystanie w otrzymywaniu kwasów humusowych roztworów NaOH i HCl zgodnie z metodyką IHSS może mieć niepożądany wpływ, ograniczający możliwości aplikacji frakcji humusowych oraz pozostałości poprocesowych w rolniczych produktach użytecznych. Zastosowanie roztworów NaOH i HCl może skutkować wprowadzaniem jonów Na^+ do otrzymywanych frakcji humusowych oraz pozostałości organicznej, jak też jonów Cl^- do kwasów huminowych i fulwowych. Rolnicze zastosowanie tak uzyskanych kwasów humusowych, czy też pozostałości surowca byłoby ograniczone ze względu na zawarte w nich jony (sodu i/lub chloru). Ich ewentualne dogłębne wykorzystanie powodowałoby np. zwiększenie stężenia kationów sodu w profilu glebowym, co może wpłynąć negatywnie na strukturę podłoża poprzez osłabienie lub zmniejszenie wiązań między substancją organiczną gleby i jej mineralnymi składnikami. Zmianie ulegać mogą też warunki hydrologiczne gleb. Grunty takie wykazywałyby mniejszą odporność na erozję oraz większą podatność na degradację substancji organicznej. Innym negatywnym skutkiem może być oddziaływanie wysokiej zawartości sodu na dostępność tlenu w glebie. Ograniczona ilość tlenu może wpływać na zaburzenie rozwoju korzeni roślin. Nadmierna ilość jonów sodu i chloru w glebie może hamować wzrost roślin, zaburzając dostępność

składników odżywczych. Zbyt wysokie zawartości Na^+ i Cl^- prawdopodobnie obniżają aktywność pożytecznych drobnoustrojów glebowych [158-162].

W opisie patentowym PL 241814 zaproponowano wykorzystanie roztworów zawierających pierwszorzędowe składniki odżywcze. W rozwiązaniu tym możliwe jest wzbogacenie frakcji humusowych i pozostałości surowca w składniki odżywcze dla roślin, takie jak azot, potas i fosfor [16].

W celu opracowania nowego sposobu otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego do celów rolniczych porównano dwa warianty: konwencjonalny na podstawie opisu Towarzystwa IHSS (wariant I) oraz nawozowy (wariant II). Wariant II określono jako nawozowy ze względu na wykorzystanie roztworów zawierających makroskładniki odżywcze, czyli azot i fosfor. W realizacji niniejszej części rozprawy doktorskiej założono schemat postępowania przedstawiony na Rys. 13. Parametry przyjęte dla wariantów I i II zamieszczono w Tab. 10.

4.4.3.1. Opracowanie procedury otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego

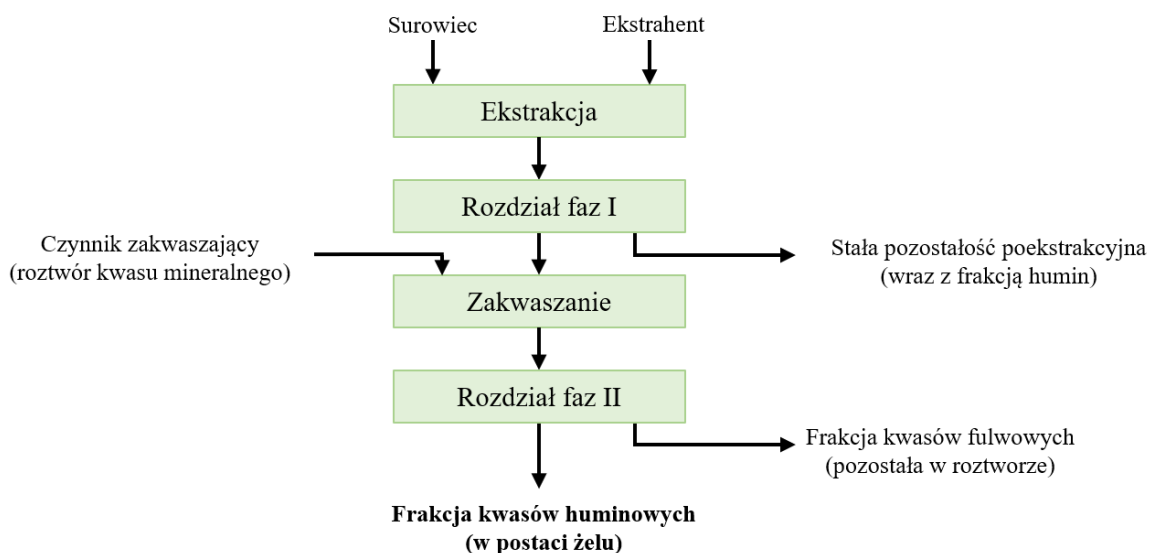
Zaproponowana w niniejszej rozprawie doktorskiej procedura otrzymywania kwasów huminowych z surowców organicznych bazowała na metodyce hybrydowej przedstawionej przez Międzynarodowe Towarzystwo Substancji Humusowych oraz metodzie opisanej w patencie PL 241814 [16, 23].

Przyjęta procedura pozyskiwania kwasów huminowych została schematycznie przedstawiona na Rys. 13. Z bezpośrednio dostarczonych (roboczych) próbek torfu i węgla brunatnego usunięto fragmenty gałęzi, korzeni oraz skał. Następnie, wstępnie rozdrobniono je przez rozkruszenie i suszono w warunkach atmosferycznych do stanu zbliżonego do stanu powietrzno-suchego i rozdrabniano do rozmiarów poniżej 1 mm w młynie MF 10 (producent IKA). Tak przygotowane próbki nazwano próbkami analitycznymi. Rozdrobnienie torfu i węgla brunatnego przed procesami ekstrakcji zwiększa powierzchnię kontaktu pomiędzy ziarnami surowca oraz ekstrahentem, co ułatwia proces wymiany masy. Poprawia to wydajność ekstrakcji kwasów huminowych z surowców.

Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji, w celach porównawczych, były takie same dla obu surowców. Naważkę około 70 g badanego surowca analitycznego, przygotowaną według zamieszczonego powyżej opisu, zadawano około 700 cm³ ekstrahenta. Zgodnie z przyjętym wariantem prowadzenia procesu ekstrakcji zastosowano 0,1 M roztwór NaOH

lub 0,1 M roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stosunek materiału organicznego do cieczy ekstrahującej wynosił odpowiednio 1 g do 10 cm^3 . Całość wytrząsano na wytrząsarce mechanicznej z łaźnią wodną przez 4 h w temperaturze 30°C. Ekstrakt kwasów humusowych (wyizolowane frakcje kwasów fulwowych i huminowych) oddzielano od stałej pozostałości poprocesowej (zawierającej nierozpuszczalne huminy). Do rozdziału faz I wykorzystano wirówkę laboratoryjną model 352R (producent MPW). Rozdział faz I przeprowadzono przy prędkości 3500 obrotów na 1 min w czasie 15 min. Fazę ciekłą oddzielano metodą dekantacji. Pozostałości cząstek stałych usuwano z ekstraktu, stosując filtrację próżniową przez twardy sączonek ilościowy.

W etapie zakwaszania strącano frakcję kwasów huminowych z ekstraktu kwasów humusowych 6 M roztworem HCl lub 6 M roztworem H_3PO_4 aż do osiągnięcia pH równego 1. W tym celu do ekstraktu małymi porcjami dodawano wodny roztwór kwasu mineralnego zgodnie z założonym wariantem procesu (Tab. 10). Następnie zakwaszony ekstrakt zostawiano na 12-16 h w temperaturze 7°C celem całkowitego strącenia się żelu kwasów huminowych. Wytrąconą frakcję kwasów huminowych oddzielono od frakcji kwasów fulwowych, stosując filtrację grawitacyjną z użyciem twardych sączków.



Rys. 13. Schemat przyjętej procedury otrzymywania kwasów huminowych

Tab. 10. Ekstrahenty oraz czynniki zakwaszające założone w doświadczeniach nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego

Wariant	Ekstrahent	Czynnik zakwaszający
I (według IHSS)	0,1 M roztwór NaOH	6 M roztwór HCl
II (nawozowy)	0,1 M roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6 M roztwór H_3PO_4

4.4.3.2. Jakościowa ocena możliwości otrzymywania kwasów huminowych

Kwasy huminowe otrzymane z torfu i węgla brunatnego zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.4.3.1 dla wariantów I i II (Tab. 10) po wysuszeniu zostały poddane ocenie jakościowej. W tym celu wykorzystano analizę elementarną CHNS, analizy spektroskopowe C^{13} NMR i ATR-FTIR. Analizy te zostały opisane odpowiednio w podrozdziałach: 4.2.4, 4.2.5 oraz 4.2.6. Wyniki analiz umożliwiają ocenę wpływu rodzaju surowca i zastosowanych ekstrahentów alkalicznych oraz czynników zakwaszających na skład elementarny, strukturę chemiczną i grupy funkcyjne uzyskanych kwasów huminowych.

Próbki kwasów huminowych poddane analizie jakościowej oznaczono w następujący sposób:

- KH-T-NaOH — kwasy huminowe otrzymane z torfu według I wariantu prowadzenia procesu,
- KH-T-NH₃ — kwasy huminowe otrzymane z torfu według II wariantu prowadzenia procesu,
- KH-WB-NaOH — kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego według I wariantu prowadzenia procesu,
- KH-WB-NH₃ — kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego według II wariantu prowadzenia procesu.

4.4.3.2.1. Oznaczenie zawartości C, H, N, S, O

Zawartość pierwiastków C, H, N, S, O w kwasach huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariantach procesu wyznaczono na podstawie analizy elementarnej CHNS wykonanej zgodnie z opisem w podrozdziale 4.2.4 z wykorzystaniem analizatora elementarnego Vario EL Cube (Elementar). Badane próbki spala się w warunkach tlenowych w wysokiej temperaturze i oznacza produkty spalania [148].

Dla próbek kwasów huminowych wyznaczono procentowe masowe udziały węgla, wodoru, azotu i siarki oraz z różnicy tlenu. Określono też atomowy skład elementarny badanych frakcji huminowych (również w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy). Uzyskane wyniki zestawiono w Tab. 11.

Tab. 11. Zawartość pierwiastków C, H, N, S i O w kwasach huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariantcie prowadzenia procesu ich otrzymywania

Próbka	Zawartość węgla	Zawartość wodoru	Zawartość azotu	Zawartość siarki	Zawartość tlenu
	(C)	(H)	(N)	(S)	(O)
	[% at.]	[% at.]	[% at.]	[% at.]	[% at.]
KH-T-NaOH	39,61	37,33	2,02	0,86	20,18
KH-T-NH3	38,90	37,63	2,23	0,42	20,83
KH-WB-NaOH	43,87	36,32	0,75	0,69	18,37
KH-WB-NH3	42,20	37,22	1,16	0,35	19,07
Próbka	(%C)	(%H)	(%N)	(%S)	(%O)
	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]
KH-T-NaOH	53,33	4,22	3,17	3,09	36,19
KH-T-NH3	52,91	4,30	3,53	1,52	37,73
KH-WB-NaOH	59,21	4,12	1,18	2,48	33,03
KH-WB-NH3	57,81	4,28	1,85	1,27	34,78

Kwasy huminowe otrzymane z torfu według I wariantu prowadzenia procesu (KH-T-NaOH) zawierają C, H, N, S i O w ilościach masowych odpowiednio 53,33; 4,22; 3,17; 3,09 i 36,19% mas. Dla kwasów huminowych otrzymanych z torfu według II wariantu prowadzenia procesu (KH-T-NH3) zawartości te są zbliżone i przyjmują wartości odpowiednio 52,91; 4,30; 3,53; 1,52 i 37,73% mas. Natomiast dla kwasów huminowych

otrzymanych z węgla brunatnego według I wariantu prowadzenia procesu (KH-WB-NaOH) udziały masowe C, H, N, S i O równe są odpowiednio 59,21; 4,12; 1,18; 2,48 i 33,03% mas. Kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego według II wariantu prowadzenia procesu (KH-WB-NH₃) zawierają C, H, N, S i O w udziałach odpowiednio wynoszących 57,81; 4,28; 1,85; 1,27 i 34,78% mas. Dla obu wariantów prowadzenia procesu w tym przypadku zawartości C są nieco wyższe, a zawartości N nieznacznie niższe niż dla próbek otrzymanych z torfu. Udziały oznaczanych pierwiastków we wszystkich otrzymanych kwasach huminowych wyizolowanych z torfu i węgla brunatnego wpisują się jednak w zakresy zawartości C, H, N, S i O wskazywane w literaturze [150, 163-166].

Dla otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariantach prowadzenia procesu kwasów huminowych obliczono również stosunki atomowe H/C, O/C oraz C/N. Wyniki zestawiono w Tab. 12. Niższe wartości stosunku H/C wskazują na wyższą zawartość nienasyconych i aromatycznych ugrupowań w strukturach kwasów huminowych, co powiązane jest ze stopniem dojrzałości frakcji humusowych. Natomiast wyższe wartości mogą świadczyć o przewadze fragmentów alifatycznych. Parametr H/C powiązany może być też z rodzajem materii organicznej, która uległa przemianie w surowiec wykorzystany do otrzymywania frakcji humusowej. Wartości stosunku O/C przyjmuje się za dodatnio skorelowane z zawartością ugrupowań tlenowych, takich jak grupy karboksylowe, łańcuchy alkilowe połączone z tlenem czy też struktury węglowodanowe. Przyjmuje się też, że spadek wartości O/C odpowiada rosnącemu stopniowi kondensacji aromatycznej. Stosunek C/N można powiązać z rodzajem pierwotnej materii organicznej oraz stopniem jej dekompozycji [163-168].

Tab. 12. Stosunki atomowe H/C, O/C oraz C/N dla kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariantach prowadzenia procesu ich otrzymywania

Próbka	H/C	O/C	C/N
KH-T-NaOH	0,94	0,51	19,60
KH-T-NH ₃	0,97	0,54	17,46
KH-WB-NaOH	0,83	0,42	58,64
KH-WB-NH ₃	0,88	0,45	36,32

Parametr H/C dla otrzymanych kwasów huminowych przyjmuje wartości w zakresie 0,83-0,97 i są one wyższe dla frakcji huminowych otrzymanych z torfu. Również wyższe wartości H/C obserwuje się dla frakcji huminowych wyizolowanych w nawozowym wariacie prowadzenia procesu (wariant II). Podobną tendencję obserwuje się dla stosunku O/C, zawierającego się w przedziale 0,42-0,54. Stosunek C/N przyjmuje wartości 17,46-58,64, przy czym tendencja zależności od rodzaju surowca i wariantu procesu jest odwrotna niż dla stosunków H/C i O/C.

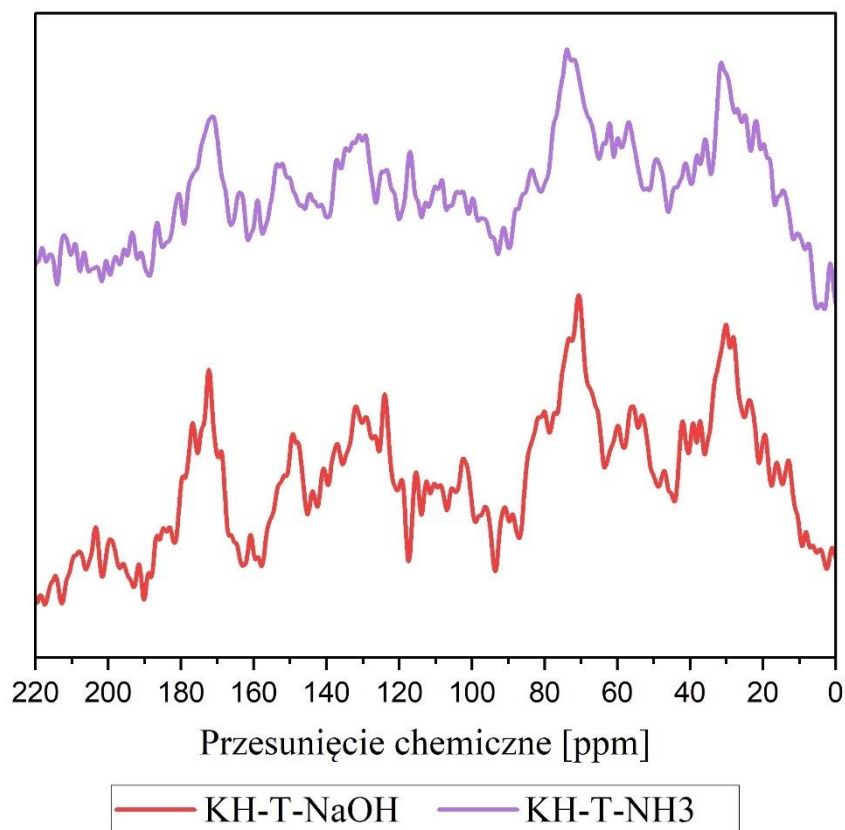
4.4.3.2.2. Analiza spektroskopowa ^{13}C NMR

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego izotopu węgla ^{13}C (^{13}C NMR) wykorzystano do oceny budowy strukturalnej kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu ekstrakcji. Zjawisko wzbudzenia jąder atomów izotopu ^{13}C poprzez absorpcję promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej umożliwia otrzymanie widm spektroskopowych badanych próbek kwasów huminowych [33, 149-150, 169]. Analizę spektroskopową wykonano z zastosowaniem spektrometru model Avance III HD 600 MHz wyprodukowanego przez firmę Bruker zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.2.5.

Położenie kolejnych sygnałów rezonansowych w widmie pozwala na określenie udziału węgla w połączeniach o różnym charakterze. Wartości przesunięć chemicznych poszczególnych pików pozwalają na zaklasyfikowanie ich do trzech podstawowych obszarów rezonansowych [33, 150, 163, 169-170]:

- 0-110 ppm — piki odpowiadające atomom węgla w połączeniach alifatycznych, w zakresie tym można wyróżnić dwa podobszary:
 - 0-50 ppm — piki odpowiadające atomom węgla w grupach alkilowych,
 - 50-110 ppm — piki odpowiadające atomom węgla w grupach alkilowych połączonym z atomami tlenu lub azotu (np. etery, aminy, węglowodany);
- 110-160 ppm — piki odpowiadające atomom węgla w połączeniach aromatycznych;
- 160-220 ppm — piki odpowiadające atomom węgla w ugrupowaniach karbonylowych (w tym m.in. w grupach karboksylowych czy amidowych).

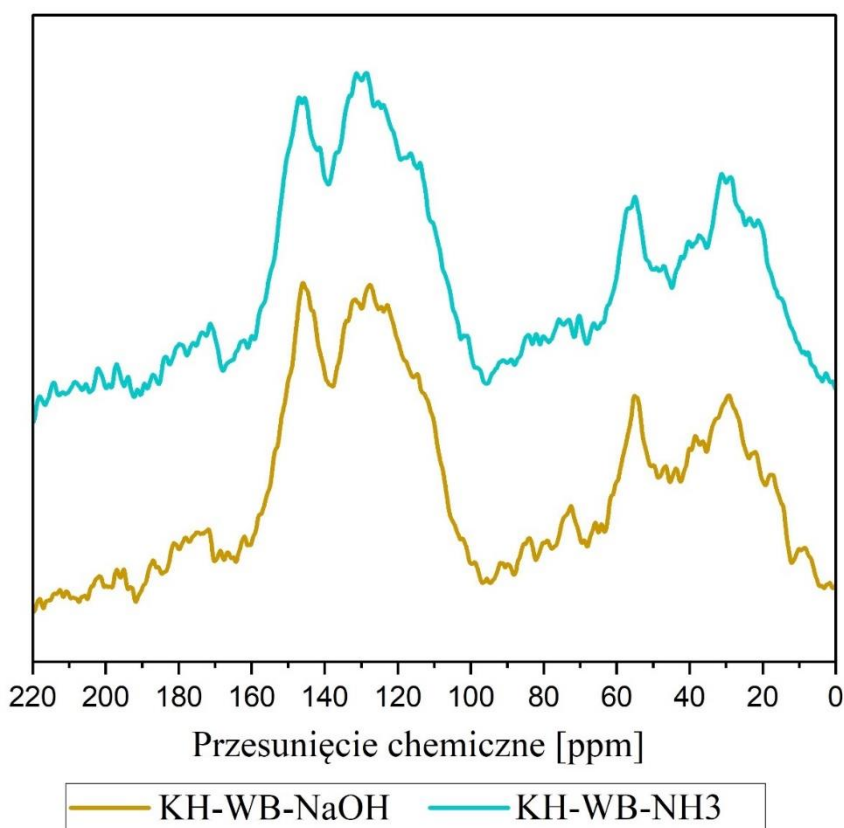
Widma spektroskopowe ^{13}C NMR próbek kwasów huminowych otrzymanych z torfu w procesach prowadzonych według I i II wariantu przedstawiono na Rys. 14, a próbek kwasów huminowych wyizolowanych z węgla brunatnego w procesach prowadzonych według I i II wariantu odpowiednio na Rys. 15.



Rys. 14. Porównanie widm C^{13} NMR próbek kwasów huminowych otrzymanych z torfu zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu

Na widmach spektroskopowych ^{13}C NMR kwasów huminowych (Rys. 14) otrzymanych z torfu szczególnie widoczne są sygnały charakterystyczne dla alifatycznych połączeń atomów węgla, jak też połączeń w grupach karbonylowych i karboksylowych. Wyraźne sygnały obserwowane przy przesunięciach 30 i 31 ppm dla kwasów huminowych otrzymanych w odpowiednio I i II wariantcie prowadzenia procesu (odpowiednio KH-T-NaOH i KH-T-NH₃) można przypisać atomom węgla w łańcuchach alkilowych w grupach np.: metylowych, metylenowych i metinowych [163, 171]. Kolejno na widmach widoczne są piki przy 55 oraz 57 ppm (odpowiednio dla KH-T-NaOH i KH-T-NH₃) odpowiadające grupie metoksylovej charakterystycznej np. dla struktur ligniny. Natomiast sygnały występujące przy przesunięciach około 72 ppm, a także około 107 ppm wiążą się z węglem w strukturach węglowodanowych. Sygnały z zakresu 50-96 ppm mogą odpowiadać ugrupowaniom amin, alkoholi i eterów. Piki z maksimum przy 172 ppm są charakterystyczne dla węgli karbonylowych w grupach karboksylowych, amidowych czy estrowych. Można też zaobserwować piki odpowiadające atomom węgla w aromatycznych fragmentach struktur, przy 131 i 147 ppm obserwuje się piki związane z aromatycznymi

strukturami ligninowymi. W przedziale 150-160 ppm widoczne są sygnały odpowiadające atomom węgla połączonym z grupami fenolowymi [33, 64, 170].



Rys. 15. Porównanie widm C^{13} NMR próbek kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu

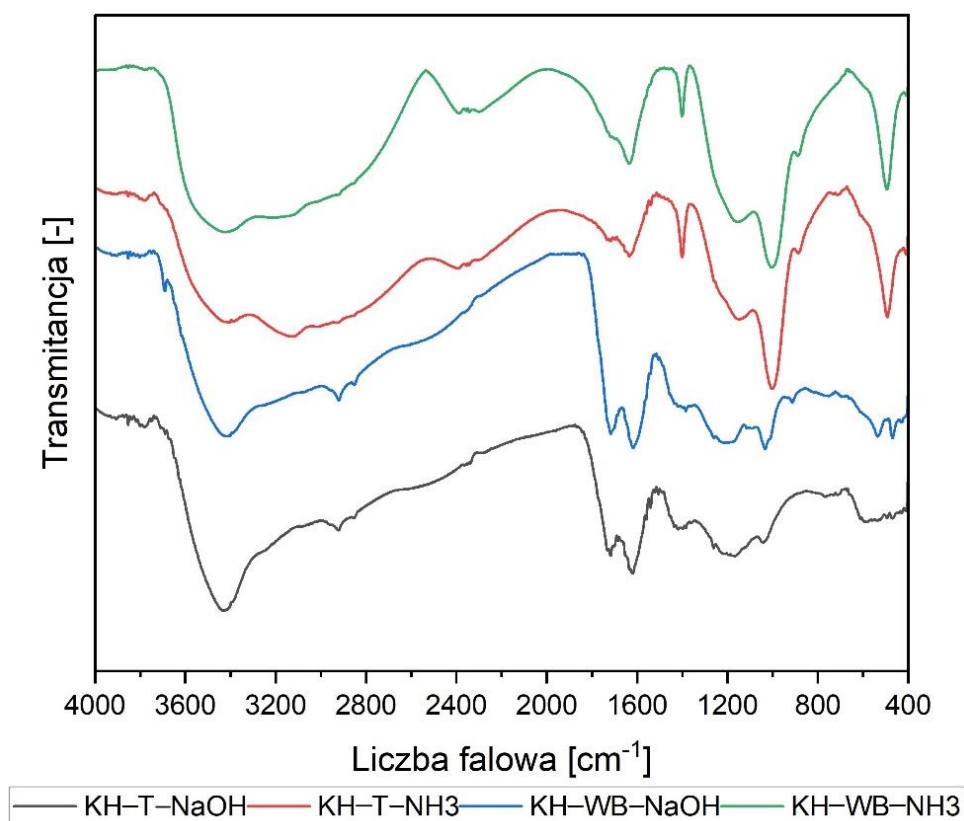
Na widmach kwasów huminowych z węgla brunatnego (Rys. 15) szczególnie intensywne sygnały zaobserwowano głównie w obszarach przypisanych atomom węgla w połączeniach aromatycznych i alifatycznych. Dla kwasów huminowych uzyskanych w procesach prowadzonych zgodnie z I i II wariantem, czyli odpowiednio KH-WB-NaOH i KH-WB-NH₃, piki zarejestrowane przy przesunięciach odpowiednio 29 i 31 ppm można powiązać z obecnością węgla w łańcuchach alkilowych [163, 171]. Dla obu próbek widoczny jest też sygnał przy 55 ppm przypisywany ligninie oraz mniejsze sygnały w przedziale 50-96 ppm świadczące o obecności węgla w ugrupowaniach alkoholowych czy aminowych. W obszarze rezonansowym odpowiadającym atomom węgla przypisanym aromatycznym fragmentom strukturalnym (od 110 do 160 ppm) można zauważyć nakładające się na siebie piki z maksimami przy 128, 132 i 146 ppm, które również wiązane są ze strukturami aromatycznymi i połączeniami węgla z atomami wodoru, węgla i tlenu.

Mniej intensywne są natomiast sygnały odpowiadające przesunięciu około 172 ppm, które można przypisać atomom węgla obecnym w grupach karboksylowych i estrowych [33, 64, 170].

4.4.3.2.3. Analiza spektroskopowa ATR-FTIR

Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR) umożliwia określenie obecności grup funkcyjnych w badanych kwasach huminowych. Widma spektroskopowe ATR-FTIR przedstawiają zależność transmitancji próbek w funkcji liczby falowej. Stanowią one graficzną ilustrację zjawiska pochłaniania promieniowania podczerwonego przy specyficznych częstotliwościach przez obecne w analizowanych cząsteczkach różne wiązania między atomami [33, 151]. Analizę spektroskopową ATR-FTIR kwasów huminowych uzyskanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariacie prowadzenia procesu otrzymywania frakcji huminowej wykonano, stosując spektrometr Vertex 70 firmy Bruker zgodnie z opisem z podrozdziału 4.2.6.

Porównanie widm ATR-FTIR otrzymanych dla analizowanych próbek przedstawiono na Rys. 16. Substancje humusowe (w tym także badane kwasy huminowe) są złożonymi i zróżnicowanymi strukturami organicznymi. Może to powodować, że wyniki ich analizy jakościowej nie są tak jednoznaczne, jak w przypadku innych organicznych związków o ściśle określonej budowie. W przypadku widm FTIR piki odpowiadające drganiom poszczególnych wiązań mogą ulegać przesunięciom w stosunku do przyjętych dla danych wiązań zakresów liczb falowych. Piki mogą też nakładać się na siebie. Przyczyną mogą być wzajemne interakcje lub blokowanie drgań konkretnych wiązań.



Rys. 16. Porównanie widm ATR-FTIR próbek kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu ich otrzymywania

Analizując uzyskane wyniki, można stwierdzić, że rodzaj zastosowanego surowca wpływał w mniejszym stopniu na kształt widm FTIR niż wybrany wariant prowadzenia procesu. Przykładowo widma dla kwasów huminowych wyekstrahowanych roztworem NaOH z torfu i węgla brunatnego (odpowiednio KH-T-NaOH i KH-WB-NaOH) mają bardziej zbliżony do siebie kształt niż widma kwasów huminowych wyekstrahowanych z torfu roztworami NaOH i $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (odpowiednio KH-T-NaOH i KH-T-NH₃). Na widmach wszystkich próbek kwasów huminowych można jednak zauważyć pasma świadczące o podobieństwie grup funkcyjnych obecnych w tych frakcjach humusowych niezależnie od wybranego wariantu procesowego. Jednym z nich są intensywne, szerokie pasma w przedziale 3200-3600 cm^{-1} z maksimum w zakresie 3416-3450 cm^{-1} , które typowe są dla drgań rozciągających wiązań O-H pochodzących np. z grup fenolowych i alkoholowych lub wody. Widoczne są również bardzo małe piki przy wartościach około 2920 cm^{-1} identyfikowane z drganiami rozciągającymi wiązań C-H w fragmentach alifatycznych. Szerokie rozciągnięte pasma w przedziale 2400-3100 cm^{-1} odpowiadają drganiom wiązań w grupach -OH należących do ugrupowań karboksylowych. Piki

pojawiające się przy około 1710 cm^{-1} związane mogą być z wiązaniami C=O ze sprotonowanych grup –COOH i grup karbonylowych. Piki w przedziale $1610\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ można przyporządkować do drgań rozciągających wiązań C=O znajdujących się w grupach karbonylowych i karboksylowych, a także do drgań rozciągających wiązań C=C z aromatycznych fragmentów strukturalnych. Pasma z zakresu liczb falowych $1400\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ mogły być powiązane z drganiami aromatycznych wiązań C=C oraz drganiami deformacyjnymi alifatycznych wiązań C-H, a pasma występujące w zakresie poniżej 1200 cm^{-1} mogły świadczyć o obecności alkoholowych grup –OH [34, 54, 164, 169, 172].

Dla próbek kwasów huminowych uzyskanych w wariacie nawozowym prowadzenia procesu (ekstrakcja $0,1\text{ M}$ roztworem $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i strącanie 6 M roztworem H_3PO_4) zauważalne są drobne przegięcia w rejonie $3100\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$, które można przypisać drganiom rozciągającym wiązań N-H lub O-H. Wyraźniejsze są też pasma z zakresu od 1030 do 1170 cm^{-1} zwykle przypisywane drganiom rozciągającym wiązań C-O w ugrupowaniach polisacharydów, estrów i alkoholi, ale też drganiom wiązań O-H z różnych ugrupowań alkoholowych. Mniejsze są natomiast sygnały przy około 1710 cm^{-1} identyfikowane jako wiązania C=O w grupach karboksylowych i karbonylowych [54, 164, 169].

4.4.4. Wnioski

W celu oceny kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariacie prowadzenia procesu ich izolowania (wariant I: ekstrakcja $0,1\text{ M}$ roztworem NaOH i zakwaszanie 6 M roztworem HCl; wariant II: ekstrakcja $0,1\text{ M}$ roztworem $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i zakwaszanie 6 M roztworem H_3PO_4) w pierwszej kolejności przeprowadzono analizę elementarną. Oznaczono zawartość C, H, N, S, O, którą wyrażono jako udziały masowe i atomowe danych pierwiastków w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy próbki. Masowe udziały C, H, N, S i O w kwasach huminowych otrzymanych z torfu zgodnie z I wariantem prowadzenia procesu (KH-T-NaOH) wynoszą odpowiednio 53,33; 4,22; 3,17; 3,09 i 36,19% mas. W przypadku kwasów huminowych pozyskanych z torfu zgodnie z II wariantem prowadzenia procesu (KH-T-NH₃) udziały te są równe odpowiednio 52,91; 4,30; 3,53; 1,52 i 37,73% mas. Dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego zgodnie z I wariantem prowadzenia procesu (KH-WB-NaOH) zawartości poszczególnych pierwiastków wynoszą odpowiednio 59,21; 4,12; 1,18; 2,48 i 33,03% mas. Dla kwasów huminowych uzyskanych z węgla brunatnego zgodnie z II wariantem prowadzenia procesu (KH-WB-NH₃) udziały C, H, N, S, O są równe odpowiednio 57,81; 4,28; 1,85; 1,27

i 34,78% mas. Udziały oznaczanych pierwiastków C, H, N, S, O w kwasach huminowych wyizolowanych z torfu i węgla brunatnego mają wartości zbliżone do zawartości zwykle podawanych w literaturze [150, 163-166].

Interpretując wyniki analizy elementarnej kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w badanych I i II wariantach prowadzenia procesu, można zauważyć, że rodzaj surowca, jak też wariant prowadzenia procesu wpływają w pewnym stopniu na skład elementarny pozyskanych frakcji huminowych. Składy elementarne kwasów huminowych opisane w literaturze również różnią się w zależności od czynników takich jak np. pochodzenie i rodzaj użytego surowca czy też metoda izolacji frakcji huminowej [173]. Wyższy udział węgla obserwuje się dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego niż tych wyizolowanych z torfu. Podobną tendencję obserwuje się dla zawartości wodoru w kwasach huminowych otrzymanych z tych surowców i pozyskanych w analogicznych procesach. Frakcje huminowe o wyższej zawartości węgla i niższej zawartości wodoru uzyskiwano w procesach zgodnych z I wariantem. Wykorzystanie torfu jako surowca w procesie otrzymywania kwasów huminowych skutkowało ponadto wyższą zawartością azotu w kwasach huminowych. Z kolei prowadzenie procesu zgodnie z I wariantem powodowało otrzymywanie kwasów huminowych o wyższej zawartości siarki.

Stosunek H/C obliczony dla otrzymanych kwasów huminowych mieści się w przedziale od 0,83 do 0,97. Jego wartości są wyższe dla kwasów huminowych otrzymanych z torfu niż dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego. Podobnie wyższe wartości parametru H/C uzyskano dla kwasów huminowych otrzymywanych w nawozowym wariantach prowadzenia procesu. Obliczone wartości parametru O/C dla kwasów huminowych zawierają się w zakresie od 0,42 do 0,54. W przypadku stosunku O/C widoczna jest podobna tendencja zależności od rodzaju surowca i wariantu procesu jak dla parametru H/C. Parametr C/N osiąga wartości od 17,46 do 58,64. Odwrotną niż dla H/C i O/C tendencję zależności wartości parametru od rodzaju zastosowanego surowca i przyjętego wariantu prowadzenia procesu zauważono dla stosunku C/N. Wartości obliczonych stosunków H/C oraz C/N mogą świadczyć o tym, że uzyskane kwasy huminowe zostały wyizolowane z torfu i węgla brunatnego utworzonych z roślin łąkowych. Mniejsze wartości parametru H/C dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego mogą świadczyć o wyższej aromatyczności ich struktur w porównaniu do kwasów huminowych otrzymanych z torfu o wyższym udziale ugrupowań alifatycznych.

Podobnie wyższe wartości stosunku O/C uzyskano dla frakcji huminowych pozyskanych z torfu. Można przypuszczać, że zawierają one w swoich strukturach więcej grup funkcyjnych i fragmentów strukturalnych zawierających tlen niż kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego. Z kolei wyższe wartości stosunku atomowego C/N przypisuje się frakcjom o wyższym stopniu przeobrażenia pierwotnej materii organicznej. Wyższe wartości O/C i H/C obliczone dla kwasów huminowych otrzymanych w II wariantcie prowadzenia procesu (ekstrakcja 0,1 M roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i zakwaszanie 6 M roztworem H_3PO_4) mogą świadczyć, że wyizolowane kwasy huminowe zawierają więcej tlenowych ugrupowań i ich struktury cechują się niższą aromatycznością niż kwasów huminowych otrzymanych zgodnie z I wariantem procesu (ekstrakcja 0,1 M roztworem NaOH i zakwaszanie 6 M roztworem HCl). Otrzymane rezultaty można powiązać też ze stopniem uwęglenia zastosowanych surowców — wyższym dla węgla brunatnego i niższym dla torfu [163-165, 167].

Analiza widm spektroskopowych ^{13}C NMR dowodzi, że zauważalne jest duże strukturalne podobieństwo pomiędzy widmami kwasów huminowych wyizolowanych z tego samego surowca dla obu badanych wariantów prowadzenia procesu ich otrzymywania. Wpływ rodzaju zastosowanego w procesie ekstrahenta alkalicznego i czynnika zakwaszającego był natomiast mniej istotny. Podobieństwo widm spektroskopowych dla kwasów huminowych otrzymanych z tych samych surowców wskazuje, że zarówno I wariant (ekstrahent 0,1 M roztwór NaOH, czynnik zakwaszający 6 M roztwór HCl), jak i II wariant (ekstrahent 0,1 M roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, czynnik zakwaszający 6 M roztwór H_3PO_4) prowadzenia procesu izolowania frakcji huminowej umożliwia pozyskanie cząsteczek o zbliżonej budowie strukturalnej (w odniesieniu do rodzaju połączeń strukturalnych, w jakich identyfikowany jest izotop węgla ^{13}C w badanych próbkach). Co więcej dla kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego zarejestrowano intensywne sygnały rezonansowe w obszarach przypisanych do atomów węgla ^{13}C w aromatycznych fragmentach strukturalnych, a także fragmentach alifatycznych. Natomiast dla kwasów huminowych wyizolowanych z torfu największe sygnały odpowiadały atomom węgla ^{13}C w obszarze alifatycznym oraz karbonylowym. Obserwowane różnice strukturalne mogą być powiązać z wyższym stopniem uwęglenia węgla brunatnego jako surowca [33, 64, 163, 170-171].

Natomiast z analizy widm spektroskopowych FTIR wynika, że w odniesieniu do identyfikowanych grup funkcyjnych w cząsteczkach otrzymywanych kwasów huminowych

obserwowany jest mniejszy wpływ rodzaju zastosowanego surowca niż wybranego wariantu prowadzenia procesu. Na wszystkich widmach próbek kwasów huminowych (dla obu surowców i wariantów prowadzenia procesu) zauważalne są pasma występujące w podobnych przedziałach liczb falowych. Są to m.in. sygnały przypisywane wiązaniom O-H w grupach fenolowych, alkoholowych lub wodzie czy wiązaniom C=O w grupach karbonylowych i karboksylowych, a także wiązaniom C=C z fragmentów aromatycznych. Na widmach kwasów huminowych otrzymanych w nawozowym wariacie prowadzenia procesu (ekstrakcja 0,1 M roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącanie 6 M roztworem H_3PO_4) obserwowane są też sygnały, mogące świadczyć o zawartości azotu, jak też pasma zwykle przypisywane wiązaniom O-H z grup alkoholowych [54, 164, 169, 172].

4.5. Badania wpływu parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesach ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4

Praktyczna realizacja rozwiązań przemysłowych powinna opierać się na ich opłacalności i braku negatywnych oddziaływań na środowisko. Istotnym czynnikiem decydującym o możliwości wdrożenia danej technologii jest wydajność procesów, która przekłada się bezpośrednio na dodatnie efekty ekonomiczne. Należy tutaj uwzględnić również jakość produktów, poziom skomplikowania procesów, ich wpływ na środowisko oraz obowiązujące wymagania prawne.

Opierając się na wynikach badań z podrozdziału 4.4 oraz mając na uwadze wykorzystanie produktów zaproponowanego rozwiązania w rolnictwie, do dalszych badań nad wpływem parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego wybrano jako ekstrahent $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a jako czynnik zakwaszający H_3PO_4 . Uwzględniając przedstawione założenia, zdecydowano się na ukierunkowanie prac nad osiągnięciem możliwie najwyższej wydajności otrzymywania kwasów huminowych (które stanowią główny produkt procesu) na optymalizację etapu ekstrakcji kwasów humusowych. W realizacji eksperymentów określono wpływ: stężenia ekstrahenta, czasu ekstrakcji i temperatury.

4.5.1. Opracowanie macierzy eksperymentu

W celu wyznaczenia parametrów procesowych optymalnych dla maksymalnej wydajności uzyskiwania kwasów huminowych z użytych surowców zastosowano narzędzia statystyczne. Do analizy danych eksperymentalnych wykorzystano oprogramowanie Statistica (wersja 13.3) firmy StatSoft, dostępne w ramach licencji Politechniki Wrocławskiej.

Na potrzeby wykonania doświadczeń opracowano macierz eksperymentalną według planu Boxa-Behnkena. Plan ten umożliwia zmniejszenie liczby eksperymentów w porównaniu z planem kompletnym, a jednocześnie także ocenę efektów zmiennych niezależnych na uzyskiwaną odpowiedź. Plan Boxa-Behnkena jest zaliczany do modeli wykorzystujących metodologię powierzchni odpowiedzi (ang. *response surface methodology*, RSM). Metodologia ta pozwala na wykreślenie powierzchni obrazującej zależność między wybranymi zmiennymi niezależnymi, a także określenie ich oddziaływania na badaną zmienną zależną [174-175]. Procesy ekstrakcji w przestrzeni eksperymentalnej opisanej przez przyjęty plan przeprowadzono analogicznie dla obu surowców — torfu i węgla brunatnego. Wyznaczony model wielomianowy oraz jego istotność oceniono w oparciu o analizę wariancji (ANOVA) z testem Fischera (F-test) [176-177].

Zmienna zależna (wyjście eksperymentu, odpowiedź układu), czyli wydajność otrzymywania kwasów huminowych, określona była jako ilość otrzymanych kwasów huminowych (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy) strąconych z ekstraktu kwasów humusowych po zakwaszeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztworem H_3PO_4 do pH równego 1 w odniesieniu do wykorzystanej w procesie nawózki analitycznej surowca organicznego (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy).

Zależność wydajności otrzymywania frakcji kwasów huminowych (Y) od parametrów procesu (X) przybliżono wielomianem drugiego stopnia. Jego ogólną postać przedstawia równanie [175]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (13)$$

gdzie:

Y — szacowana wydajność otrzymywania frakcji kwasów huminowych, %;

β_0 — wyraz wolny wielomianu;

β_i — współczynnik regresji liniowej;

β_{ii} — współczynnik regresji kwadratowej;

β_{ij} — współczynnik regresji interakcji zmiennych niezależnych;

n — liczba ocenianych parametrów procesowych (przy czym i oraz j zawierają się w przedziale od 1 do n).

Wybrany plan Boxa-Behnkena określany jest jako trójwartościowy (trójpoziomowy), ponieważ wytypowane zmienne niezależne (wartości wejściowe) w badaniach przyjmują trzy wartości (trzy poziomy). Zmiennymi niezależnymi, które uwzględniono w planie eksperymentu, były trzy parametry procesu otrzymywania kwasów huminowych, a dokładnie etapu ekstrakcji kwasów humusowych (kwasów huminowych i fulwowych): stężenie ekstrahenta, czas oraz temperatura ekstrakcji [174, 176].

Zakresy wartości osiągniętych przez wybrane zmienne niezależne określono na podstawie literatury oraz wcześniej przeprowadzonych badań [178-180]. Zwiększenie stężenia ekstrahenta może korzystnie oddziaływać na wydajność ekstrakcji frakcji humusowych, dlatego zdecydowano o zastosowaniu ekstrahenta o stężeniach wyższych niż $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Aby uniknąć destrukcji struktur kwasów humusowych ustalono, że temperatura procesu ekstrakcji nie powinna przekraczać 110°C . W temperaturach powyżej 110°C może dochodzić do rozkładu kwasów huminowych, a w temperaturach powyżej 70°C mogą one nieodwracalnie tracić związaną wodę i ulegać kondensacji [181]. W celu ograniczenia ryzyka dehydratacji minimalna i pośrednia wartość temperatury w badaniach nie mogła przekroczyć 70°C , natomiast wartość maksymalną ustalono pomiędzy 70 a 110°C . Czas prowadzenia procesu ekstrakcji został ustalony przy założeniu, że jedna szarża ekstrakcji kwasów humusowych powinna być wykonana w trakcie 8-godzinnej zmiany pracy.

Przyjęte oznaczenia i wartości zmiennych niezależnych według wybranego planu eksperymentalnego Boxa-Behnkena przedstawiono w Tab. 13. Zmienne niezależne, czyli stężenie ekstrahenta, czas trwania procesu i temperatura zostały oznaczone odpowiednio jako X_A , X_B i X_C . Każda z nich przyjmowała trzy wartości. Dla stężenia ekstrahenta były to: $0,2$; $0,4$ i $0,6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Czas trwania procesu wynosił 60 , 180 lub 300 min . Z kolei temperatura została ustalona na 30 , 60 oraz 90°C . Wymienione wartości stanowiły odkodowane wartości zmiennych niezależnych. Na potrzeby przyjętego planu frakcyjnego wartości te zostały zakodowane, dla minimalnej wartości danego parametru

przypisano poziom -1, dla wartości pośredniej poziom 0 i dla wartości maksymalnej poziom 1.

Tab. 13. Oznaczenia i wartości zmiennych niezależnych dla przyjętego planu Boxa-Behnkena

Nazwa zmiennej niezależnej	Jednostka	Symbol	Poziomy i ich wartości		
			-1	0	1
Stężenie ekstrahenta	mol·dm ⁻³	X _A	0,2	0,4	0,6
Czas ekstrakcji	min	X _B	60	180	300
Temperatura ekstrakcji	°C	X _C	30	60	90

W celu wyznaczenia optymalnych parametrów otrzymywania kwasów huminowych skonstruowano macierz eksperymentu na bazie wybranego planu Boxa-Behnkena. Trójwymiarowa, sześcienna przestrzeń eksperymentalna ograniczona jest przez przyjęte minimalne i maksymalne wartości wybranych zmiennych niezależnych. Kolejne punkty eksperymentalne macierzy zlokalizowane są w wyznaczonej przestrzeni, w tym także w jej centrum, pomijane są natomiast punkty narożne [174, 176]. W celu wyznaczenia zależności pomiędzy wybranymi parametrami procesowymi a wydajnością otrzymywania kwasów huminowych konieczne było przeprowadzenie 15 eksperymentów, w tym 3 dla punktu centralnego oraz 12 dla punktów środkowych krawędzi [182-183]. Poszczególne eksperymenty zostały przeprowadzone w kolejności losowej, dzięki czemu zminimalizowano wpływ niekontrolowanych czynników na uzyskiwaną wartość zmiennej zależnej [177]. Zaprojektowana macierz eksperymentu przedstawiająca odkodowane wartości zmiennych niezależnych dla kolejnych punktów eksperymentalnych została zamieszczona w Tab. 14. Punkty opisane literą C oznaczają punkt centralny przestrzeni eksperymentalnej.

Tab. 14. Zaprojektowana macierz eksperymentu z odkodowanymi wartościami zmiennych niezależnych

Lp.	Zmienne niezależne i ich wartości odkodowane		
	X_A [mol·dm ⁻³]	X_B [min]	X_C [°C]
1.	0,2	60	60
2.	0,6	60	60
3.	0,2	300	60
4.	0,6	300	60
5.	0,2	180	30
6.	0,6	180	30
7.	0,2	180	90
8.	0,6	180	90
9.	0,4	60	30
10.	0,4	300	30
11.	0,4	60	90
12.	0,4	300	90
13. (C)	0,4	180	60
14. (C)	0,4	180	60
15. (C)	0,4	180	60

4.5.2. Procedura oznaczania wydajności otrzymywania kwasów huminowych

Aby wyznaczyć optymalne parametry wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego zastosowano metodę ekstrakcji kwasów humusowych zaprezentowaną w podrozdziale 4.4.3.1.

Analityczne próbki surowca, czyli torfu lub węgla brunatnego (wcześniej przygotowane zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 4.4.3.1) w ilości około 15 g mieszano z około 150 cm³ roztworu NH₃·H₂O. Stosunek masy surowca do objętości ekstrahenta równy był 1:10. Stężenie roztworu NH₃·H₂O, temperatura procesu ekstrakcji i czas jego trwania dla poszczególnych punktów eksperymentalnych były zgodne z utworzoną macierzą eksperymentu. Eksperymenty wykonano z wykorzystaniem wytrząsarki z łaźnią wodną, która umożliwiła zachowanie założonej temperatury procesu i utrzymanie takich samych warunków mieszania. Po procesie ekstrakcji, ekstrakt frakcji kwasów huminowych i fulwowych (kwasów humusowych) oddzielano od fazy stałej przez wirowanie z prędkością 3500 obrotów na 1 min w czasie 15 min, dodatkowo sączono próżniowo przez twardy sączek jakościowy. Frakcję kwasów huminowych izolowano poprzez obniżenie pH do pH=1 przy zastosowaniu 6 mol·dm⁻³ roztworu H₃PO₄. Zakwaszony ekstrakt, w celu całkowitego strącenia kwasów huminowych, pozostawiano w temperaturze 7°C na około 12-16 h. Następnie żel tych kwasów oddzielono poprzez odfiltrowanie na ilościowych sączkach twardych.

Wydajność otrzymywania kwasów huminowych została wyznaczona jako stosunek masy kwasów huminowych (oznaczonej zgodnie z analityką opisaną w podrozdziale 4.2.3) w odniesieniu do naważki analitycznej surowca, w przeliczeniu na jej stan suchy bezpopiołowy. Zaproponowana procedura oceny procesu była rozwiązaniem stosunkowo prostym i nie wymagającym skomplikowanej aparatury pomiarowej.

Wydajność otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}) obliczono zgodnie ze wzorem:

$$KH^{daf} = \frac{m_{KH} \cdot 10\,000}{m_S \cdot (100 - M^a - A^a)} [\%] \quad (14)$$

gdzie:

m_{KH} — masa kwasów huminowych, g;

m_S — masa analitycznej próbki surowca wykorzystana do ekstrakcji, g;

M^a — zawartość wilgoci w próbce analitycznej surowca, % mas.;

A^a — zawartość popiołu w próbce analitycznej surowca, % mas.

4.5.3. Rezultaty badań nad wpływem parametrów technologicznych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego

Proces ekstrakcji określonych frakcji substancji humusowych (w tym także kwasów huminowych) z torfu i węgla brunatnego zależy jest od warunków jego prowadzenia. Wydajność otrzymywania frakcji kwasów huminowych może być różna dla odmiennych wartości parametrów procesowych, jest ona też determinowana przez rodzaj wykorzystanego surowca. Ilościowa ocena procesu została przeprowadzona zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 4.5.2. Macierze eksperymentów zawierające wartości zmiennych niezależnych zakodowane na odpowiednich poziomach oraz eksperymentalnie wyznaczone i przewidywane wartości wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz węgla brunatnego zostały przedstawione odpowiednio w Tab. 15 oraz Tab. 16.

Wyznaczone eksperymentalnie wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu wahały się w przedziale od 16,36 do 34,93%. Dla procesów przeprowadzonych z użyciem węgla brunatnego wydajności te przyjmowały niższe wartości z zakresu od 9,64 do 29,17%.

Tab. 15. Macierz eksperymentu z eksperymentalnymi i przewidywanymi wartościami wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu

Lp.	Zmienne niezależne i ich zakodowane poziomy			Wydajność otrzymywania kwasów huminowych (KH ^{daf}) [%]	
	X _A	X _B	X _C	Eksperymentalna	Przewidywana
1.	-1	-1	0	17,71	18,18
2.	1	-1	0	25,22	24,13
3.	-1	1	0	28,28	29,36
4.	1	1	0	23,32	22,85
5.	-1	0	-1	16,36	16,45
6.	1	0	-1	20,03	21,68
7.	-1	0	1	26,21	24,56
8.	1	0	1	18,86	18,77
9.	0	-1	-1	17,91	17,35
10.	0	1	-1	22,94	21,76
11.	0	-1	1	18,24	19,42
12.	0	1	1	24,35	24,91
13. (C)	0	0	0	34,93	34,11
14. (C)	0	0	0	32,68	34,11
15. (C)	0	0	0	34,71	34,11

Tab. 16. Macierz eksperymentu z eksperymentalnymi i przewidywanymi wartościami wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego

Lp.	Zmienne niezależne i ich zakodowane poziomy			Wydajność otrzymywania kwasów huminowych (KH ^{daf}) [%]	
	X _A	X _B	X _C	Eksperymentalna	Przewidywana
1.	-1	-1	0	12,45	13,14
2.	1	-1	0	18,23	17,75
3.	-1	1	0	21,69	22,17
4.	1	1	0	15,87	15,17
5.	-1	0	-1	9,64	10,14
6.	1	0	-1	15,32	17,00
7.	-1	0	1	22,41	20,72
8.	1	0	1	11,98	11,48
9.	0	-1	-1	15,47	14,26
10.	0	1	-1	18,13	17,14
11.	0	-1	1	15,47	16,45
12.	0	1	1	18,82	20,02
13. (C)	0	0	0	27,94	28,39
14. (C)	0	0	0	29,17	28,39
15. (C)	0	0	0	28,06	28,39

4.5.3.1. Optymalizacyjne modele wielomianowe

Przedstawione w Tab. 15 oraz Tab. 16 macierze eksperymentów zawierają doświadczalne i przewidywane wartości wydajności otrzymywania kwasów huminowych.

Przewidywane wydajności zostały wyznaczone na podstawie optymalizacyjnych modeli wielomianowych, które przedstawiają zależność pomiędzy uzyskaną wydajnością otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}), a wartościami badanych parametrów technologicznych: stężeniem ekstrahenta (X_A), czasem (X_B) i temperaturą (X_C) ekstrakcji.

Wyznaczony model wielomianowy, opisujący zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}) od wartości badanych parametrów procesu, dla torfu przedstawia poniższe równanie:

$$KH^{daf} = 21,61 + 2,74 \cdot X_A^2 + 2,48 \cdot X_B + 2,49 \cdot X_B^2 + 4,13 \cdot X_C^2 - 3,12 \cdot X_A \cdot X_B - 2,76 \cdot X_A \cdot X_C \quad (15)$$

Z kolei dla węgla brunatnego taki model wielomianowy, obrazujący zależność pomiędzy wartościami badanych parametrów procesu a wydajnością otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}), przedstawia poniższe równanie:

$$KH^{daf} = 16,29 + 3,37 \cdot X_A^2 + 1,61 \cdot X_B + 2,30 \cdot X_B^2 + 1,26 \cdot X_C + 3,41 \cdot X_C^2 - 2,90 \cdot X_A \cdot X_B - 4,03 \cdot X_A \cdot X_C \quad (16)$$

Powyższe równania wielomianowe przedstawione zostały w formie zakodowanej. Oznacza to, że poszczególne parametry procesowe przyjmują wartości na trzech możliwych poziomach: -1, 0 i 1. W obu równaniach optymalizacyjnych uwzględniono jedynie człony, których efekty były istotne statystycznie. Parametry zostały uznane za istotne dla odpowiedzi, gdy wyliczona dla nich wartość p była mniejsza niż 0,05 ($p < 0,05$). Oceny efektów badanych parametrów procesowych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego zostały przedstawione odpowiednio w Tab. 17 oraz Tab. 18. Wartości efektów istotnych statystycznie dodatkowo wyróżniono w tabelach kolorem czerwonym.

Analizując wyniki zamieszczone w Tab. 17, można zauważyć, że przy otrzymywaniu kwasów huminowych z torfu spośród 9 czynników, 6 okazało się istotnych statystycznie dla procesu ekstrakcji. Były to: efekt liniowy wpływu czasu trwania procesu ekstrakcji (X_B); efekty kwadratowe powiązane ze stężeniem ekstrahenta (X_A^2), czasem prowadzenia ekstrakcji (X_B^2), temperaturą procesu (X_C^2) oraz efekty liniowo-liniowych interakcji pomiędzy stężeniem ekstrahenta i czasem ($X_A \cdot X_B$), a także pomiędzy stężeniem ekstrahenta i temperaturą ($X_A \cdot X_C$). Pozostałe 3 efekty, dla których wartość p była wyższa od 0,05, nie były statystycznie istotne.

W przypadku otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego, na podstawie danych z Tab. 18, można stwierdzić, że podobnie nieistotne statystycznie okazały się człony dotyczące efektu liniowego wpływu stężenia ekstrahenta i efektu liniowo-liniowej

interakcji między czasem procesu i jego temperaturą ($X_B \cdot X_C$). Pozostałe czynniki związane z efektami liniowymi, kwadratowymi i interakcjami liniowo-liniowymi między parametrami oceniono jako statystycznie istotne.

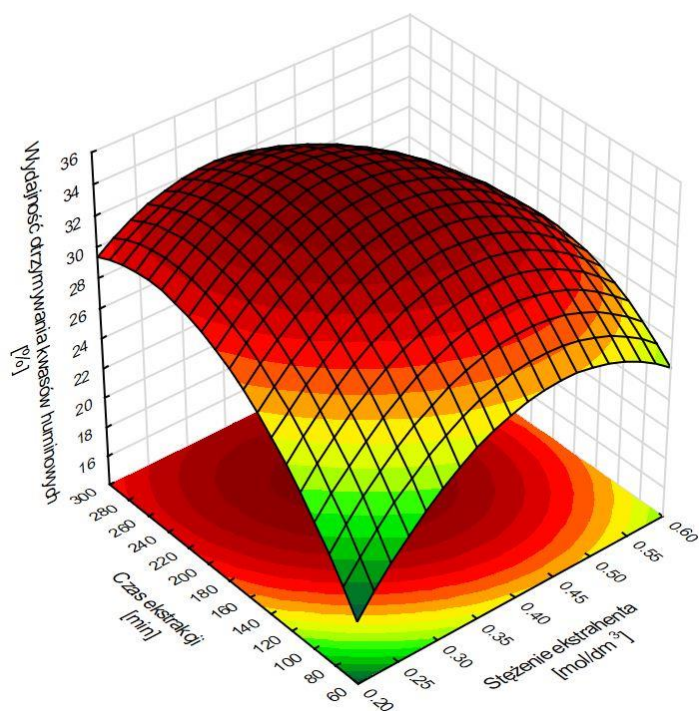
Tab. 17. Oceny efektów badanych parametrów procesowych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu

Parametr	Efekt	Błąd standardowy	Granice ufności		p	Istotność
			-95%	+95%		
X_A	-0,28	0,88	-4,05	3,49	0,78	Nieistotny
X_A^2	5,48	0,65	2,71	8,26	0,01	Istotny
X_B	4,96	0,88	1,18	8,73	0,03	Istotny
X_B^2	4,99	0,65	2,21	7,77	0,02	Istotny
X_C	2,61	0,88	-1,17	6,38	0,09	Nieistotny
X_C^2	8,26	0,65	5,48	11,03	0,01	Istotny
$X_A \cdot X_B$	-6,24	1,24	-11,57	-0,90	0,04	Istotny
$X_A \cdot X_C$	-5,51	1,24	-10,85	-0,17	0,04	Istotny
$X_B \cdot X_C$	0,54	1,24	-4,79	5,88	0,71	Nieistotny

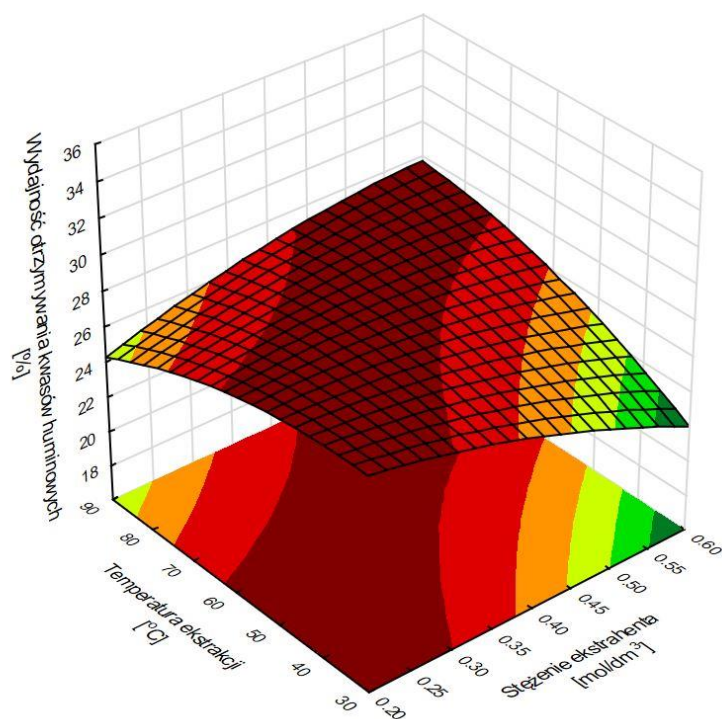
Tab. 18. Oceny efektów badanych parametrów procesowych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego

Parametr	Efekt	Błąd standardowy	Granice ufności		p	Istotność
			-95%	+95%		
X_A	-1,19	0,48	-3,26	0,86	0,13	Nieistotny
X_A^2	6,73	0,35	5,21	8,25	0,01	Istotny
X_B	3,22	0,48	1,15	5,29	0,02	Istotny
X_B^2	4,60	0,35	3,08	6,12	0,01	Istotny
X_C	2,53	0,48	0,47	4,59	0,03	Istotny
X_C^2	6,82	0,35	5,30	8,34	0,01	Istotny
$X_A \cdot X_B$	-5,80	0,68	-8,71	-2,88	0,01	Istotny
$X_A \cdot X_C$	-8,05	0,68	-10,97	-5,13	0,01	Istotny
$X_B \cdot X_C$	0,34	0,68	-2,57	3,26	0,66	Nieistotny

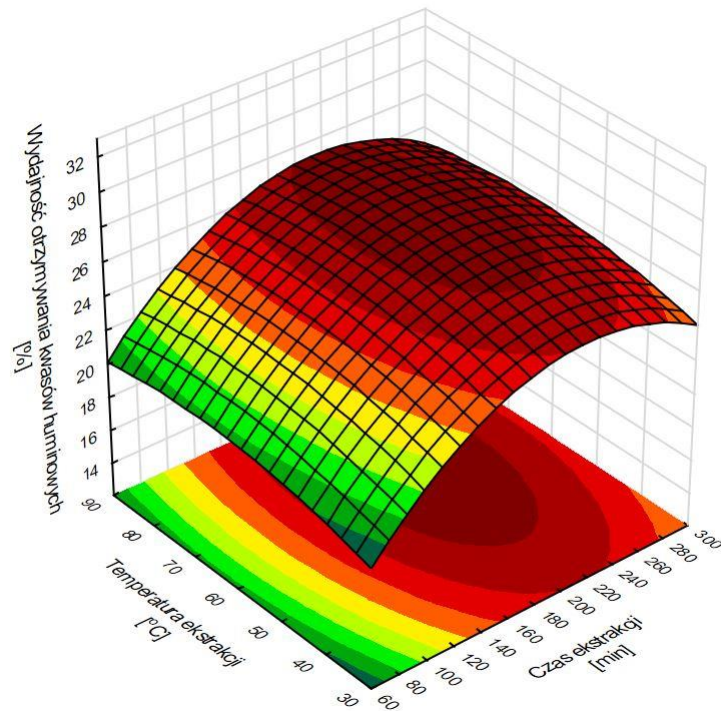
Zależności pomiędzy wartościami parametrów procesowych, a odpowiedzią układu przedstawiono graficznie w postaci wykresów powierzchni odpowiedzi i wykresów warstwowych. Wykresy takie przedstawiają odpowiedź układu w funkcji dwóch z trzech badanych zmiennych niezależnych. Dla trzeciej zmiennej niezależnej przyjmuje się stałą wartość — wartość pośrednią, zakodowaną jako 0. Wykresy powierzchni odpowiedzi z wykresami warstwowymi, przedstawiające zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od poszczególnych parametrów etapu ekstrakcji, dla torfu zostały pokazane na Rys. 17, Rys. 18 i Rys. 19, a dla węgla brunatnego na Rys. 20, Rys. 21 i Rys. 22.



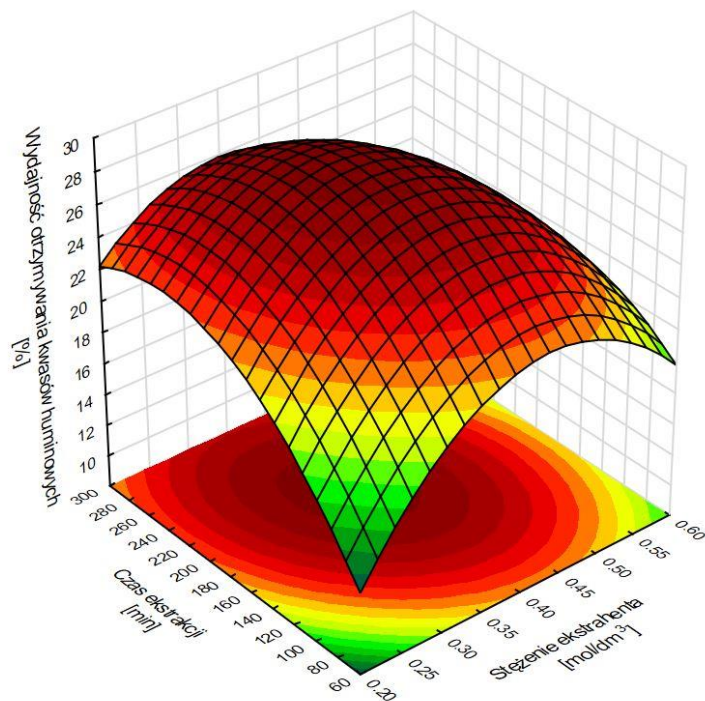
Rys. 17. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od czasu ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta



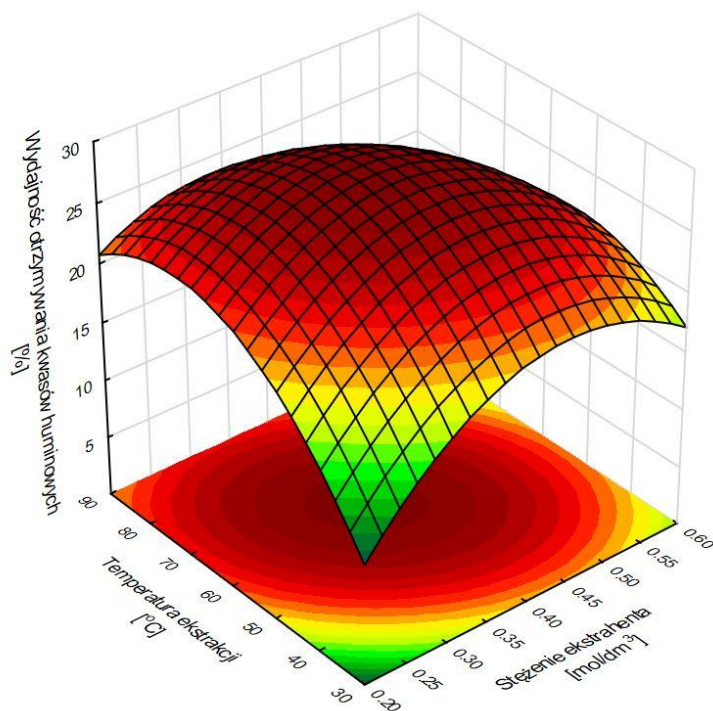
Rys. 18. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od temperatury ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta



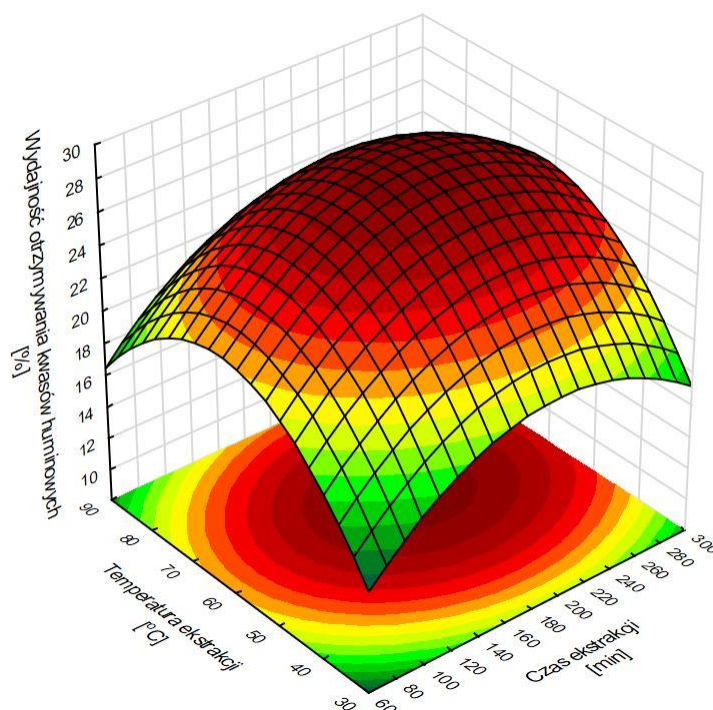
Rys. 19. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od temperatury i czasu ekstrakcji



Rys. 20. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od czasu ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta



Rys. 21. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od temperatury ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta



Rys. 22. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od temperatury i czasu ekstrakcji

Analizując zależności przedstawione na wykresach dla torfu (Rys. 17, Rys. 18, Rys. 19), największa dynamika zmian odpowiedzi układu występuje na wykresie Rys. 17, przedstawiającym zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od czasu ekstrakcji i stężenia ekstrahenta. Dla niższych wartości badanych parametrów procesu dynamika zmian jest bardzo widoczna, natomiast przy dłuższym czasie ekstrakcji i wzroście stężenia ekstrahenta nie obserwuje się tak znaczących zmian w wydajności otrzymywania kwasów huminowych.

Analizując wykresy dla węgla brunatnego (Rys. 20, Rys. 21, Rys. 22), można zauważyć, że powierzchnie odpowiedzi mają podobne kształty. Kształt powierzchni powiązany jest z dodatnimi efektami liniowymi i kwadratowymi oraz ujemnymi interakcjami. Dla wybranych zmiennych niezależnych wzrost ich wartości od minimalnej do pośredniej powoduje dynamiczny wzrost wydajności otrzymywania kwasów huminowych. Przy dalszym wzroście wartości zmiennych niezależnych zmiana odpowiedzi układu nie jest już aż tak widoczna.

Negatywny wpływ interakcji stężenia ekstrahenta i temperatury ekstrakcji oraz interakcji stężenia ekstrahenta i czasu ekstrakcji na wydajność otrzymywania kwasów huminowych jest prawdopodobnie spowodowany desorpcją amoniaku i obniżeniem pH ekstrahenta [184].

Analizując dane zawarte w tabelach (Tab. 15 i Tab. 16) oraz wykresy powierzchni odpowiedzi z wykresami warstwicowymi (Rys. 17-22) wygenerowane dla torfu i węgla brunatnego, można dokonać porównania ich wydajności otrzymywania frakcji kwasów huminowych. Dla analogicznych procesów (prowadzonych w takich samych warunkach) wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu była wyższa niż z węgla brunatnego (w odniesieniu do stanu suchego bezpopiołowego surowców). Wynika to prawdopodobnie z niższego stopnia uwęglenia torfu [173, 185-186].

Do oceny dopasowania równań wielomianowych, będących modelami opisującymi zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od wartości parametrów procesowych, wykorzystano analizę wariancji (ANOVA). W ramach analizy wykonano test F, a także określono prawdopodobieństwo (p) dla braku dopasowania. Obliczono sumy kwadratów odchyleń od średniej (ang. *sum of squares*, SS), liczby stopni swobody (ang. *degree of freedom*, df) oraz średnie kwadratów odchyleń (ang. *mean square*, MS). Wyniki analizy wariancji dla obu modeli wielomianowych przedstawiono w Tab. 19.

Tab. 19. Analiza wariancji dla zaproponowanych dla torfu i węgla brunatnego modeli wielomianowych opisujących zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od wybranych parametrów procesu ekstrakcji

Źródło zmienności	Suma kwadratów odchyłeń (SS)	Liczba stopni swobody (df)	Średni kwadrat odchyłeń (MS)	F	p
Otrzymywanie kwasów huminowych z torfu					
Regresja	573,02	6	95,50	32,48	0,03
Reszty	14,71	5	2,94	-	-
Brak dopasowania	11,63	3	3,88	2,52	0,30
Czysty błąd	3,08	2	1,54	-	-
Otrzymywanie kwasów huminowych z węgla brunatnego					
Regresja	549,24	7	78,46	29,38	0,03
Reszty	13,34	5	2,67	-	-
Brak dopasowania	12,42	3	4,14	9,00	0,10
Czysty błąd	0,92	2	0,46	-	-

Dla utworzonej macierzy określona tabelaryczna wartość współczynnika F wynosi 4,77. Wartości współczynników F dla każdego z wyznaczonych modeli były wyższe niż 4,77, co może świadczyć o dobrym dopasowaniu do danych eksperymentalnych. Przy określaniu braku dopasowania dla obu modeli, osiągnięto wartości p wyższe niż 0,05, co wskazuje, że równania wielomianowe odpowiadają danym doświadczalnym. Z kolei wartości p obliczone dla modeli osiągały wartości niższe niż 0,05, co potwierdza statystycznie istotne różnice między średnimi. Dla zaproponowanych modeli obliczono też współczynniki determinacji (R^2). W przypadku równania dotyczącego wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu R^2 było równe 0,9731, a dla węgla brunatnego

0,9740. Niskie wartości wariancji — 2,69% i 2,60% (nieopisywanych modelami) odpowiednio dla torfu i węgla brunatnego, wskazują na przydatność utworzonych modeli do opisu zależności wydajności otrzymywania kwasów huminowych od wartości wybranych parametrów procesu ekstrakcji w przyjętych przestrzeniach eksperymentalnych [187].

4.5.3.2. Wyznaczanie optymalnych parametrów technologicznych otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego

Na podstawie analizy statystycznej i modeli wielomianowych wyznaczono optymalne, w przyjętej przestrzeni eksperymentalnej, parametry ekstrakcji podczas otrzymywania kwasów huminowych. Badano: stężenie ekstrahenta, czas i temperaturę ekstrakcji. W warunkach optymalnych powinny zostać osiągnięte maksymalne wydajności otrzymywania frakcji kwasów huminowych. Wyznaczone optymalne parametry etapu ekstrakcji przy otrzymywaniu kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego zamieszczono w Tab. 20.

Tab. 20. Wartości parametrów technologicznych optymalne dla etapu ekstrakcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego

Surowiec	Stężenie ekstrahenta (X_A) [mol·dm⁻³]	Czas ekstrakcji (X_B) [min]	Temperatura ekstrakcji (X_C) [°C]
Torf	0,38	215	63
Węgiel brunatny	0,37	206	64

Przewidywana maksymalna wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu wynosiła 36,54%, a z węgla brunatnego 30,69%. Przewidywania te potwierdzone zostały eksperymentalnie poprzez realizację procesów otrzymywania frakcji kwasów huminowych w wytypowanych, optymalnych warunkach procesu ekstrakcji. Rzeczywiste wydajności otrzymywania kwasów huminowych są nieznacznie niższe od przewidywanych i wynoszą 35,63% oraz 29,25% odpowiednio z torfu i węgla brunatnego. Uzyskane, tak małe rozbieżności w wynikach wskazują na możliwość zastosowania wygenerowanych modeli wielomianowych do opisu procesów otrzymywania kwasów huminowych z zastosowanych surowców w przyjętych zakresach wartości wybranych parametrów procesowych.

4.5.4. Wnioski

Eksperymenty wykonano zgodnie z macierzą eksperymentalną opracowaną według planu Boxa-Behnkena, który umożliwia ocenę efektów zmiennych niezależnych na uzyskiwaną odpowiedź układu, czyli zmienną zależną. Plan Boxa-Behnkena wykorzystuje metodologię powierzchni odpowiedzi. Wygenerowany model wielomianowy i jego istotność oceniono, wykorzystując analizę wariancji ANOVA z testem Fischera.

Analiza wyników zawartych w macierzach eksperymentów wykazała, że najwyższe eksperymentalne wartości wydajności kwasów huminowych z torfu otrzymano dla punktu centralnego i zawierały się one w przedziale od 32,68 do 34,91%. Podobna tendencja wystąpiła dla węgla brunatnego, dla którego wartości te wynosiły odpowiednio od 27,94 do 29,17%. Wartości parametrów procesowych, optymalne dla otrzymywania kwasów huminowych z możliwie najwyższą wydajnością, będą prawdopodobnie zbliżone do wartości tych parametrów w punkcie centralnym wygenerowanych macierzy.

Wydajność otrzymywania kwasów huminowych (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy surowca) dla torfu była wyższa niż dla węgla brunatnego (porównując procesy prowadzone w takich samych warunkach). Rezultat ten jest prawdopodobnie powiązany z wyższym stopniem uwęglenia węgla brunatnego.

W przypadku optymalizacyjnych modeli wielomianowych dla torfu i węgla brunatnego wszystkie efekty kwadratowe okazały się statystycznie istotne dla wydajności otrzymywania kwasów huminowych. Ich efekty miały wartości dodatnie, co oznacza, że miały one pozytywny wpływ. Analizując efekty liniowe, dla obu surowców istotny i pozytywny okazał się wpływ czasu ekstrakcji. W przypadku węgla brunatnego zaobserwowano też istotny i pozytywny wpływ temperatury procesu ekstrakcji. Istotne interakcje parametrów procesowych, stężenia ekstrahenta i czasu ekstrakcji oraz stężenia ekstrahenta i temperatury ekstrakcji, dla obu surowców przyjmowały wartości ujemne, co oznacza, że ich wpływ na odpowiedź układu był negatywny.

Dopasowanie otrzymanych modeli wielomianowych, przedstawiających zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od wartości parametrów technologicznych etapu ekstrakcji, oceniono stosując analizę wariancji (ANOVA). Na podstawie uzyskanych wartości współczynników F , R^2 i prawdopodobieństwa p dla modeli i braku dopasowania stwierdzono, że wygenerowane modele wielomianowe mogą być zastosowane do opisu zależności wpływu badanych parametrów etapu ekstrakcji na wydajności otrzymywania kwasów huminowych (w przyjętych przestrzeniach eksperymentalnych).

Wyznaczone optymalne parametry etapu ekstrakcji w procesie otrzymywania kwasów huminowych wynosiły dla torfu: stężenie ekstrahenta $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 215 min i temperatura ekstrakcji 63°C ; a dla węgla brunatnego odpowiednio: $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 206 min i 64°C . W tych warunkach rzeczywiste wydajności otrzymywania kwasów huminowych odpowiednio z torfu i z węgla brunatnego wynosiły: 35,63% i 29,25%, były nieznacznie niższe od przewidywanych.

Wyznaczenie optymalnych warunków etapu ekstrakcji otrzymywania kwasów huminowych umożliwia efektywniejsze wykorzystanie surowców oraz ograniczenie strat cennej frakcji huminowej, co wiąże się ze zmniejszeniem ilości stałej pozostałości poprocesowej. Taki sposób prowadzenia procesów technologicznych jest uzasadniony względami ekonomicznymi i wpisuje się w założenia Gospodarki Zasobooszczędnej.

4.6. Badania nad możliwością zagospodarowania w technologiach biowęgla poekstrakcyjnych pozostałości z torfu i węgla brunatnego uzyskanych podczas otrzymywania kwasów huminowych w procesach ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4

Wyznaczenie optymalnych parametrów prowadzenia etapu ekstrakcji kwasów humusowych (huminowych i fulwowych) w opracowanej technologii kwasów huminowych, dla przyjętej przestrzeni eksperymentalnej, umożliwiło ich najskuteczniejsze wyizolowanie z surowców. Realizacja zaproponowanej technologii wiąże się z generowaniem dużej ilości poekstrakcyjnej pozostałości z surowca (pozostałości poprocesowej). Pozostałość z surowca po procesie ekstrakcji zawiera wiele cennych składników organicznych i nieorganicznych. Wśród substancji organicznych będzie to m.in. nierozpuszczalna w trakcie ekstrakcji frakcja substancji humusowych, czyli huminy [188-189]. Przykładami składników nieorganicznych mogą być związki mineralne zawarte w torfie i węglu brunatnym, a także składniki odżywcze wprowadzone wraz z ekstrahentem.

Idea dalszego wykorzystania lub przetworzenia poprocesowej pozostałości z surowca jest uzasadniona względami ekonomicznymi oraz środowiskowymi. Zagospodarowanie jej w produktach użytecznych może być klasyfikowane jako rozwiązanie zgodne z Gospodarką Zasobooszczędną i Gospodarką cyrkularną.

Rolnicze, doglebowe zastosowanie pozostałości poprocesowej, bezpośrednio po jej oddzieleniu od ekstraktu kwasów humusowych, mogłoby być problematyczne ze względu na jej alkaliczny odczyn. Wiązałoby się to z ryzykiem podwyższenia pH gleby, co mogłoby skutkować powstaniem nierozpuszczalnych form składników odżywczych, niedostępnych dla roślin [190-191]. Przykładem może być ograniczona biodostępność mikroelementu, jakim jest żelazo w glebach alkalicznych [192]. Odczyn pH podłoża może warunkować nie tylko przyswajanie wybranych składników odżywczych przez korzenie roślin, ale też interakcje tych składników z komponentami gleby. Na przykład ilość siarczanów związana przez koloid glebowy maleje wraz ze wzrostem odczynu gleby, ale nie przekłada się to na ich zwiększone pobieranie przez rośliny. Zjawisko takie może dotyczyć też fosforanów [187, 193]. Podsumowując, podwyższenie pH gleby poprzez bezpośrednie wprowadzenie pozostałości poekstrakcyjnej z surowca może skutkować pogorszeniem ilości i jakości otrzymywanych plonów roślinnych [133].

W realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej podjęto badania nad możliwością zastosowania poekstrakcyjnych pozostałości z torfu i węgla brunatnego w technologiach biowęgla. Biowęgiel jest wykorzystywany w wielu dziedzinach gospodarki, w tym również w rolnictwie do uprawy roślin czy w remediacji gleb [138-139, 141, 143]. Pozostałości poprocesowe po ekstrakcji kwasów humusowych mogą stanowić alternatywę dla biomasy, zwykle wykorzystywanej w produkcji biowęgla. W pozostałościach poekstrakcyjnych z torfu i węgla brunatnego zawarte są m.in. niewyekstrahowane kwasy humusowe, jak też nierozpuszczalne huminy. Waloryzacji poddano pozostałości poprocesowe z torfu i z węgla brunatnego po ekstrakcji kwasów humusowych prowadzonej w optymalnych warunkach otrzymywania kwasów huminowych (wyznaczonych w poprzednim etapie prac).

Poekstrakcyjne pozostałości zostały przetworzone w biowęgle w ramach współpracy naukowej nawiązanej z pracownikami Zakładu Fizykochemii Materiałów Porowatych Instytutu Agrofizyki im. B. Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk w Lublinie.

4.6.1. Procedura wytwarzania biowęgla z pozostałości poprocesowych z torfu i węgla brunatnego

Poprocesowe pozostałości z torfu i węgla brunatnego, po oddzieleniu od ekstraktów kwasów humusowych, suszono w temperaturze 105°C przez 24 h w celu zredukowania zawartości roztworu ekstrahenta — $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Po suszeniu, mielono je do uziarnienia poniżej 1 mm i poddawano procesowi pirolizy. Pirolizę prowadzono w trzech wariantach

temperatury: 300, 450 i 600°C. W tym celu wysuszoną i zmieloną próbkę pozostałości poprocesowej umieszczano w retorcie pieca retortowego (model PRC 168x380/80 firmy Czylok). Przed rozpoczęciem pirolizy, dwukrotnie wykonano odgazowanie retorty pieca wraz z próbką. Każdorazowo, po wykonanym odgazowaniu, wypełniano komorę pieca azotem, stanowiącym gaz roboczy, aż do uzyskania ciśnienia atmosferycznego. Następnie uruchamiano właściwy program temperaturowy procesu pirolizy, składający się z dwóch segmentów. W pierwszym próbkę ogrzewano aż do uzyskania założonej temperatury pirolizy, wynoszącej 300, 450 lub 600°C, w czasie nagrzewania odpowiednio 30, 45 lub 60 min, przy przyjętej prędkości nagrzewania równej 600°C·h⁻¹. Przepływ gazu roboczego ustalono na 5 dm³·min⁻¹. Drugi segment polegał na wygrzaniu przetwarzanej próbki, w założonej temperaturze pirolizy, w czasie 1 h. Po zakończeniu procesu retortę pieca wraz z otrzymanym biowęgłem chłodzono, przy niezmiennym przepływie gazu roboczego.

4.6.2. Badanie wpływu temperatury pirolizy na wydajność otrzymywania biowęgla

Dla procesów pirolizy pozostałości poprocesowych wyznaczono wydajność uzyskiwania biowęgla w trzech przyjętych temperaturach.

Wydajność otrzymywania biowęgla w procesie pirolizy (η) określono jako stosunek masy otrzymywanego biowęgla do użytej masy substratu, czyli pozostałości poprocesowej.

Została ona obliczona zgodnie z poniższym równaniem:

$$\eta = \frac{m_{BC}}{m_{PP}} \cdot 100 [\%] \quad (17)$$

gdzie:

m_{BC} — masa biowęgla uzyskanego w procesie pirolizy, g;

m_{PP} — masa pozostałości poprocesowej użyta do pirolizy, g.

Wydajności otrzymywania biowęgla dla poszczególnych procesów pirolizy zestawiono w Tab. 21.

Tab. 21. Wydajność otrzymywania biowęgla w procesach pirolizy w zależności od rodzaju użytego substratu oraz temperatury procesu

Rodzaj substratu	Temperatura pirolizy [°C]	Wydajność otrzymywania biowęgla (η) [%]
Pozostałość poprocesowa z torfu	300	70,35
	450	57,17
	600	52,25
Pozostałość poprocesowa z węgla brunatnego	300	78,93
	450	63,49
	600	57,44

W przypadku pirolizy pozostałości poprocesowej z torfu obliczone wydajności otrzymywania biowęgla zawierały się w przedziale od 52,25 do 70,35%, natomiast dla pozostałości poekstrakcyjnej z węgla brunatnego w zakresie od 57,44 do 78,93%. Uzyskane wyniki wskazują, że dla takich samych temperatur wydajność otrzymywania biowęgla była wyższa dla pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego niż dla pozostałości poprocesowej z torfu. Dla pozostałości poekstrakcyjnych z obu surowców zauważalne było obniżanie się wydajności otrzymywania biowęgla wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, co zostało opisane także w literaturze [194-195].

4.6.3. Badanie wpływu temperatury pirolizy na jakość otrzymanych biowęgla

Próbki biowęgla otrzymane zgodnie z procedurą przedstawioną w podrozdziale 4.6.1 poddano ocenie jakościowej. W ramach badań wykonano oznaczenie powierzchniowego ładunku ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji (zgodnie z opisem przedstawionym w podrozdziale 4.6.3.1 i 4.2.7) i analizę spektroskopową ATR-FTIR (opisaną w podrozdziale 4.2.6).

Poszczególne próbki oznaczono symbolami:

- pozostałości poprocesowe z surowców (PP):
 - PP-T — pozostałość poprocesowa z torfu,

- PP-WB — pozostałość poprocesowa z węgla brunatnego;
- otrzymane biowęgla (BC):
 - BC-T-300 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 300°C,
 - BC-T-450 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 450°C,
 - BC-T-600 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 600°C,
 - BC-WB-300 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 300°C,
 - BC-WB-450 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 450°C,
 - BC-WB-600 — biowęgiel uzyskany z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w procesie pirolizy w temperaturze 600°C.

4.6.3.1. Oznaczenie powierzchniowego ładunek ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji

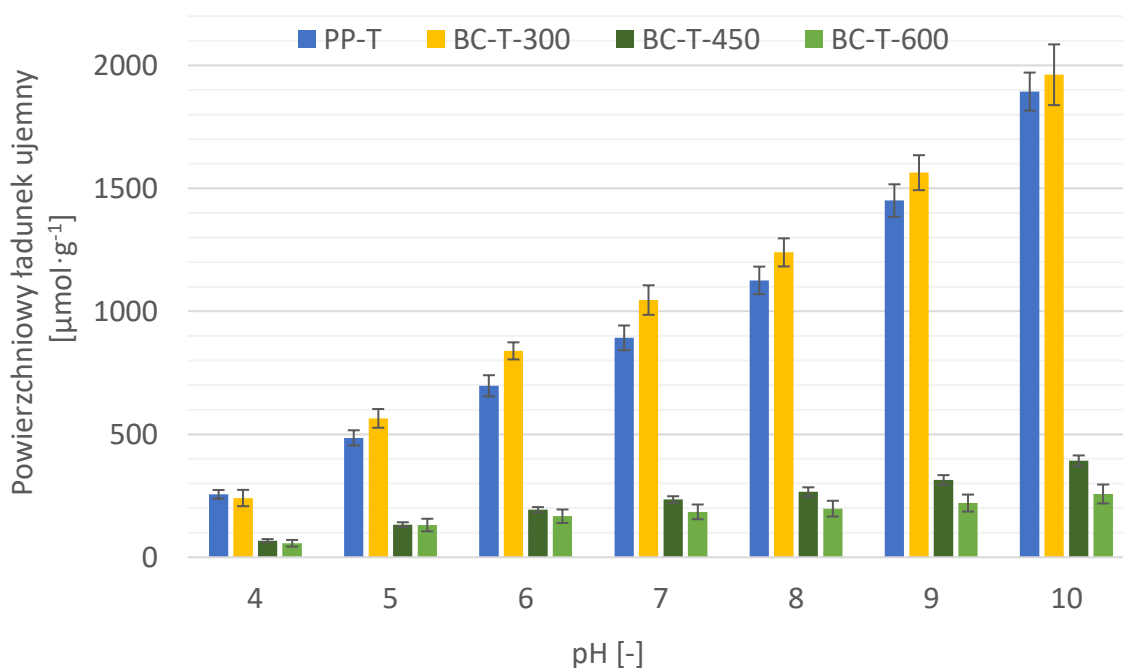
Metoda miareczkowania potencjometrycznego została wykorzystana do wyznaczenia powierzchniowego ładunku ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji. Otrzymane krzywe miareczkowania umożliwiają ocenę materiałów, poprzez określenie m.in. obecności grup funkcyjnych na powierzchni badanych próbek. Obecność takich ugrupowań wpływa na właściwości materiału, m.in. zdolność do wiązania kationów metali będących składnikami odżywczymi dla roślin, a w konsekwencji decyduje o potencjale wykorzystania biowęgla w rolnictwie.

Na podstawie miareczkowania potencjometrycznego sporządza się wykresy zależności powierzchniowego ładunku ujemnego (Q) próbek w funkcji pH. Kumulatywny — całkowity ładunek ujemny na powierzchni próbki wyraża się w $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ i jest on przede wszystkim wynikiem dysocjacji grup funkcyjnych o charakterze kwaśnym. W biowęglach, zwykle najliczniejsze są grupy zawierające tlen i węgiel, takie jak grupy karboksylowe (-COOH) czy też grupy hydroksylowe (-OH) [196]. Silniej kwaśne grupy funkcyjne dysocjują przy niższym pH i są to najczęściej grupy karboksylowe, natomiast ugrupowania dysocjujące przy wyższych pH cechują się słabszą kwasowością i są to np. grupy fenolowe [152, 197].

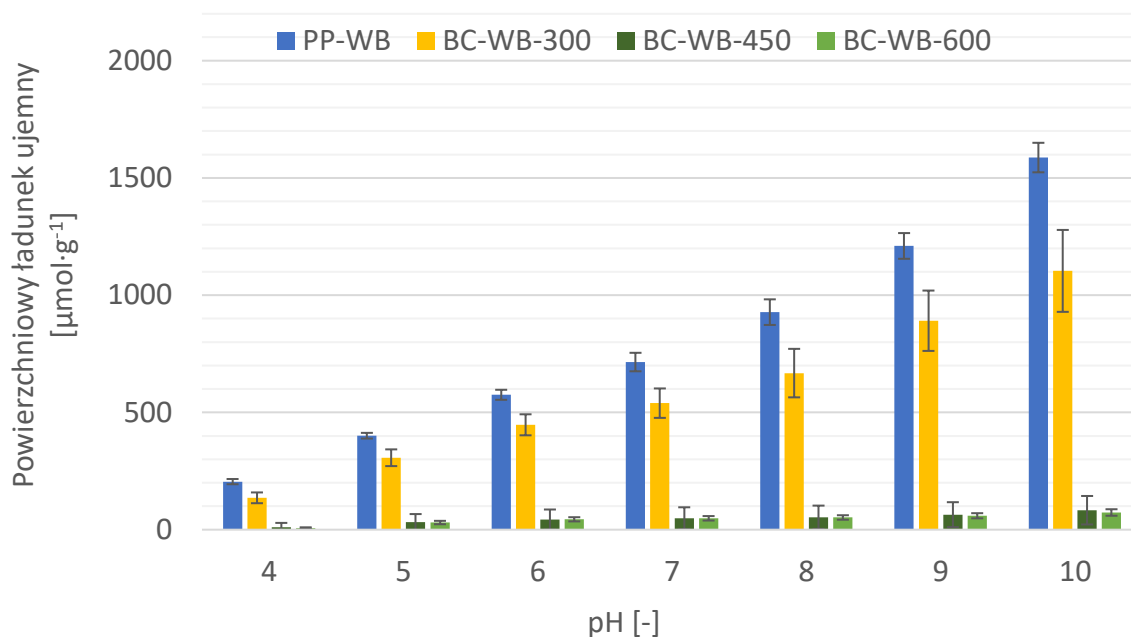
Badane próbki pozostałości poprocesowych oraz otrzymane z nich biowęgle zostały przed miareczkowaniem potencjometrycznym wstępnie przygotowane. W tym celu do odważonych 100 mg próbki dodawano 25 cm³ roztworu NaCl o stężeniu 0,1 mol·dm⁻³, całość mieszano i doprowadzano do pH równego 3,0. Po upływie 24 h ponownie ustalano pH zawiesiny na wartość 3,0 z zastosowaniem roztworu HCl.

Miareczkowanie potencjometryczne tak przygotowanych próbek wykonywano w zakresie pH od 3 do 10, zgodnie z procedurą opisaną w podrozdziale 4.2.7 z wykorzystaniem automatycznego titratora model Titrino SM 702 firmy Metrohm. Na podstawie uzyskanych wyników analiz wyznaczono zależności powierzchniowego ładunku ujemnego próbek w funkcji pH oraz funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji.

Na Rys. 23 przedstawiono zależność ujemnego ładunku powierzchniowego od pH wyznaczoną metodą miareczkowania potencjometrycznego dla pozostałości poprocesowej z torfu i otrzymanych z niej biowęgla, natomiast na Rys. 24 analogicznie dla pozostałości poprocesowej i biowęgla z węgla brunatnego.



Rys. 23. Powierzchniowy ładunek ujemny pozostałości poprocesowej z torfu oraz wytworzonych z niej biowęgla w funkcji pH



Rys. 24. Powierzchniowy ładunek ujemny pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego oraz wytworzonych z niej biowęgli w funkcji pH

Analizując wykresy można stwierdzić, że zarówno dla pozostałości poekstrakcyjnej, jak i biowęgli wartości powierzchniowego ładunku ujemnego były wyższe dla torfu niż dla węgla brunatnego. Upraszczając, można wnioskować, że badane próbki na bazie surowca torfowego charakteryzowała wyższa liczba powierzchniowych grup funkcyjnych, takich jak grupy karboksylowe i hydroksylowe. Prawdopodobnie próbki te charakteryzują się większymi zdolnościami sorpcyjnymi.

Dla biowęgli z pozostałości poekstrakcyjnej z torfu wystąpiła tendencja zmniejszania się powierzchniowego ładunku ujemnego wraz ze wzrostem temperatury pirolizy. W przypadku biowęgli z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego można było zauważyć podobną zależność. Różnice dla biowęgli uzyskanych z węgla brunatnego w temperaturze pirolizy 450 i 600°C nie były stosunkowo tak duże jak dla biowęgli z torfu. Może to być spowodowane wpływem rosnącej temperatury pirolizy na degradację ugrupowań funkcyjnych warunkujących ujemny ładunek powierzchniowy biowęgli [194]. Podobne zjawisko dekompozycji występuje w przypadku termicznego rozkładu kwasów fulwowych i huminowych, obserwowane głównie do temperatury 430°C [172]. W temperaturze pirolizy 300°C może występować rozpad grup karboksylowych, z kolei w temperaturach 450 i 600°C grupy hydroksylowe tracą swoją stabilność termiczną, a grupy karboksylowe ulegają dekompozycji. Można zatem wnioskować, że znaczne obniżenie

ujemnego ładunku powierzchniowego próbek biowęgla otrzymanych w temperaturach 450 i 600°C było spowodowane termicznymi przemianami grup funkcyjnych [196].

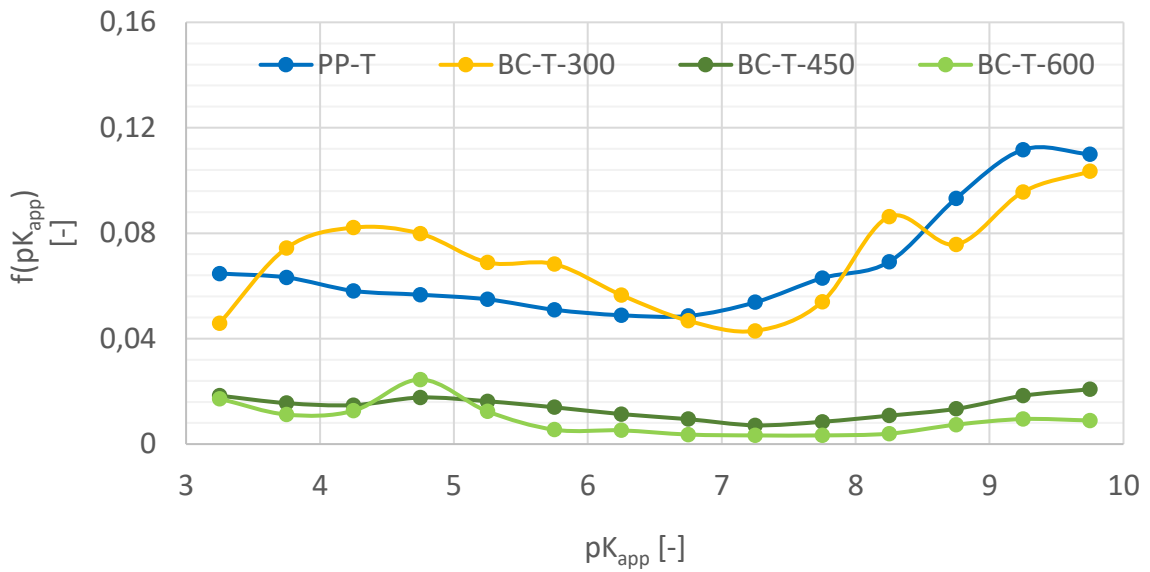
Podsumowując, można stwierdzić, że biowęgiel uzyskany w procesie pirolizy w temperaturze 300°C z pozostałości poprocesowej z torfu ma najwyższy ujemny ładunek powierzchniowy w rozpatrywanym zakresie temperatur pirolizy, co wskazuje na jego korzystniejsze właściwości sorpcyjne.

Dla pozostałości poekstrakcyjnych oraz otrzymanych z nich biowęgla wyznaczono funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych przedstawiające zależność $f(pK_{app})$ od pK_{app} . K_{app} oznacza pozorną stałą dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych, $pK_{app} = -\log K_{app}$, a $f(pK_{app})$ to frakcja grup dysocjujących przy danej wartości pK_{app} . Dla próbek otrzymanych z torfu i z węgla brunatnego funkcje te zostały przedstawione odpowiednio na Rys. 25 i Rys. 26. Uzyskane wykresy umożliwiają określenie obecności na powierzchni próbek różnych grup funkcyjnych o charakterze kwasowo-zasadowym. Charakter i liczba tych grup funkcyjnych znajduje odzwierciedlenie w rozkładzie ładunku powierzchniowego [198].

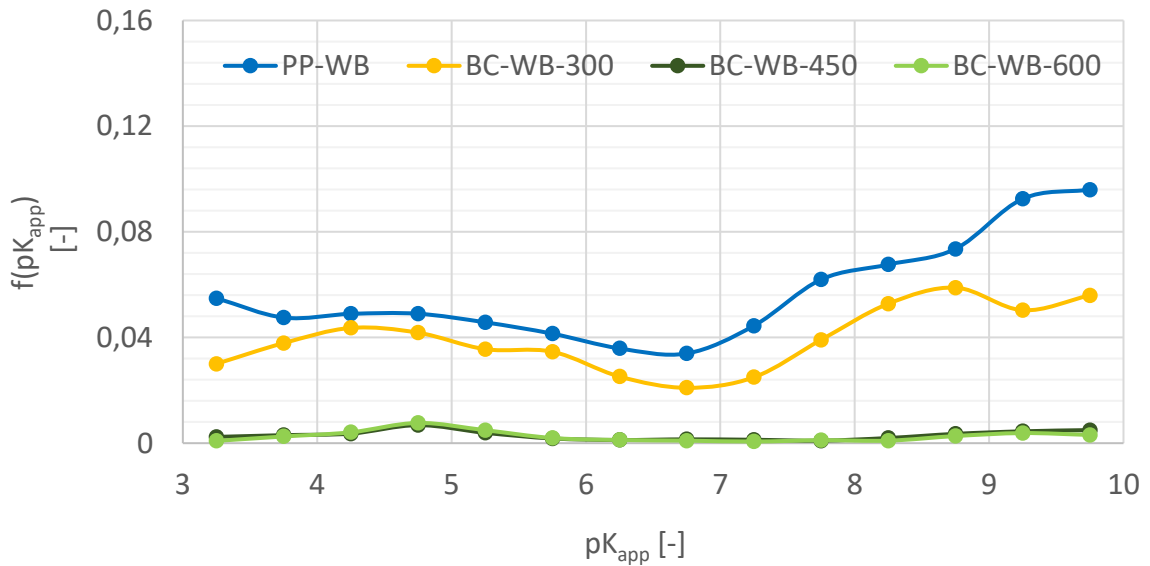
Zarówno dla biowęgla z torfu, jak biowęgla z węgla brunatnego obserwowano wpływ temperatury pirolizy na zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych. Wzrost temperatury procesu powoduje redukcję powierzchniowych grup funkcyjnych dysocjujących w całym rozważanym zakresie pK_{app} . Z analizy wykresów wynika, że wyższe temperatury procesu pirolizy powodują degradację struktur zawierających grupy funkcyjne na powierzchni badanych próbek [199]. Zwykle, grupom karboksylowym można przypisać dysocjację w zakresie niskich wartości pK_{app} , zaś grupom hydroksylowym przedział wysokich wartości pK_{app} [200]. Stwierdzono, że w próbkach biowęgla otrzymanych w temperaturach 450 i 600°C ilość grup karboksylowych, fenolowych i alkoholowych oraz innych (dysocjujących z wytworzeniem ujemnego ładunku) w całym badanym przedziale pK_{app} od 3,25 do 9,75 była niższa niż dla procesu realizowanego w 300°C. Zakres wartości pK_{app} jest orientacyjnym wskaźnikiem występowania danego rodzaju grupy funkcyjnej. Niekiedy jednak może się zmieniać w zależności na przykład od rodzaju wiązań grup funkcyjnych z innymi elementami strukturalnymi badanego materiału [201-202].

W pozostałości poprocesowej z torfu najwięcej jest powierzchniowych grup funkcyjnych dysocjujących przy wartości pK_{app} równej 9,25, podobnie w biowęgla BC-T-300 grup dysocjujących przy pK_{app} wynoszącym 9,75. W pozostałości PP-WB są to

odpowiednio grupy dysocjujące przy pK_{app} o wartości 9,75, zaś w biowęglu BC-WB-300 najwięcej jest grup ulegających deprotonacji w pK_{app} 8,75.



Rys. 25. Funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych pozostałości poprocesowej torfu oraz wytworzonych z niej biowęgli

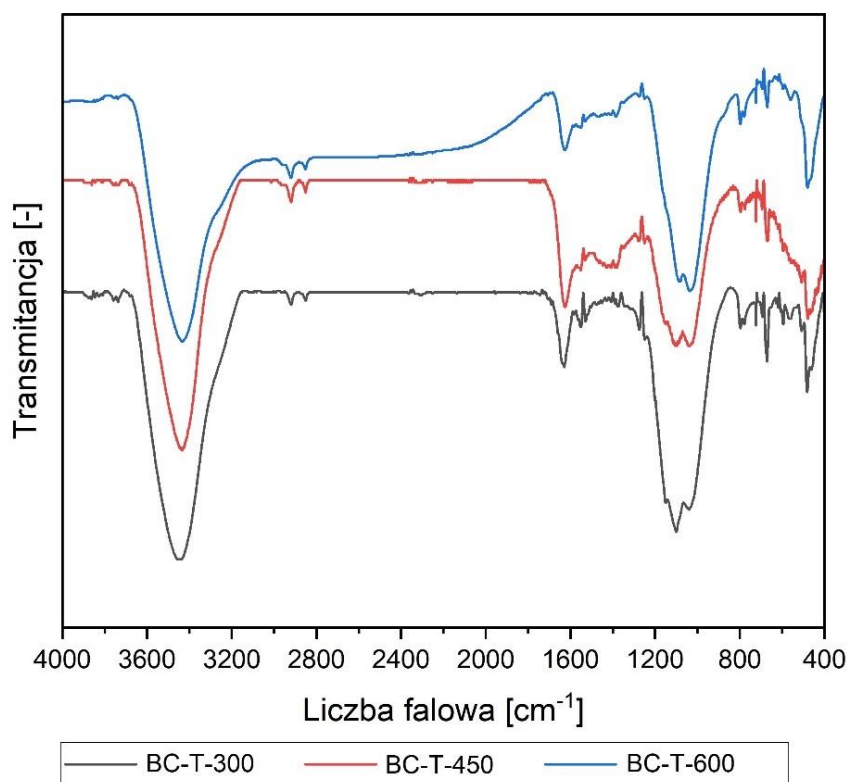


Rys. 26. Funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych pozostałości poprocesowej węgla brunatnego oraz wytworzonych z niej biowęgli

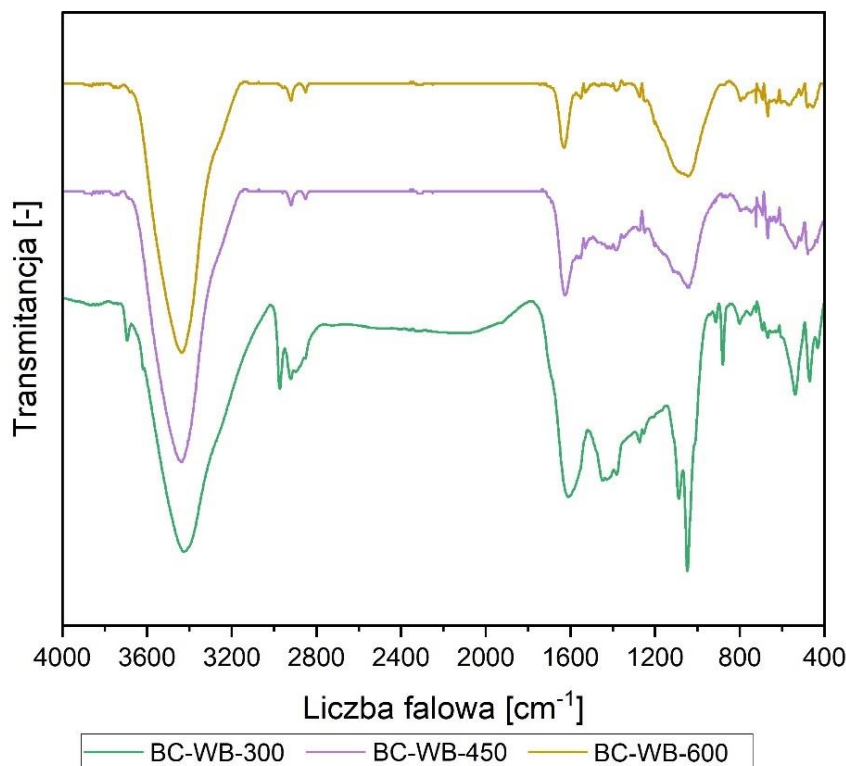
4.6.3.2. Analiza spektroskopowa ATR-FTIR

Wyznaczenie powierzchniowego ładunku ujemnego oraz funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji dla uzyskanych biowęgla z pozostałości poprocesowych z torfu i z węgla brunatnego umożliwia określenie występowania na powierzchni badanych próbek ujemnie dysocjujących grup funkcyjnych. Analiza spektroskopowa osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ATR-FTIR) opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania podczerwonego przy różnych częstotliwościach przez określone wiązania pomiędzy atomami [151]. Identyfikacja określonych grup funkcyjnych w badanych próbkach jest możliwa na podstawie otrzymanych widm zależności transmitancji od liczby falowej [199].

W celu identyfikacji grup funkcyjnych w biowęglach otrzymanych z pozostałości poekstrakcyjnych z torfu i węgla brunatnego wykonano analizy z wykorzystaniem spektrometru FTIR model Vertex 70 firmy Bruker według procedury opisanej w podrozdziale 4.2.6. Widma ATR-FTIR dla biowęgla uzyskanych z pozostałości poekstrakcyjnej z torfu zamieszczono na Rys. 27, a dla biowęgla uzyskanych z pozostałości poekstrakcyjnej z węgla brunatnego odpowiednio na Rys. 28.



Rys. 27. Porównanie widm ATR-FTIR próbek biowęgla otrzymanych z pozostałości poprocesowej z torfu



Rys. 28. Porównanie widm ATR-FTIR próbek biowęgla otrzymanych z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Na widmach FTIR biowęgla z obu pozostałości poprocesowych widoczne były sygnały w kilku charakterystycznych przedziałach liczb falowych. Szerokie i intensywne pasma obserwowane były w zakresie około 3100-3700 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązań O-H połączonych wiązaniami wodorowymi. Liczbie falowej około 3420 cm^{-1} przypisane jest pasmo hydroksylowe powiązane z obecnością grup -OH w strukturze badanych próbek. Piki zarejestrowane pomiędzy liczbami falowymi 2850 a 3000 cm^{-1} odpowiadają rozciągającym drganiom wiązań C-H w alifatycznych fragmentach struktur, np. jako grupy metylenowe. W przedziale 1600-1650 cm^{-1} zauważalne były sygnały związane z rozciąganiem wiązań C=O, które są typowe dla grup karboksylowych i karbonylowych, jak też grup amidowych. Sygnały te mogły również częściowo odpowiadać rozciągającym drganiom wiązań C=C ugrupowań aromatycznych. Natomiast obserwowane w zakresie 1000-1200 cm^{-1} piki można przypisać drganiom wiązań C-O występujących w grupach fenolowych i alkoholowych. Niewielkie pasma widoczne od 650 do 900 cm^{-1} przypisać można drganiom wiązań C-H w strukturach aromatycznych.

Otrzymane wyniki były spójne z wynikami miareczkowania potencjometrycznego [196, 203].

4.6.4. Wnioski

Piroliza pozostałości poprocesowej z torfu umożliwiła otrzymywanie biowęglu z wydajnością od 52,25 do 70,35%. Dla pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego otrzymywano wyższe wydajności w przedziale od 57,44 do 78,93%. Wzrost temperatury pirolizy powodował zmniejszenie wydajności otrzymywania biowęglu, co znajduje potwierdzenie w literaturze [194-195].

Dla biowęgli otrzymanych z pozostałości poprocesowej z torfu można zauważyć, że po procesie pirolizy ich powierzchniowy ładunek ujemny był wyższy niż w próbkach otrzymanych z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego. Może to wynikać, z wyższej zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych w próbkach biowęglu z torfu niż z węgla brunatnego, a dodatkowo także z struktur bardziej odpornych na działanie wysokiej temperatury [199].

Z analizy wykresów przedstawiających zależność powierzchniowego ładunku ujemnego od pH można wnioskować o właściwościach sorpcyjnych otrzymanych biowęgli. Im wyższa jest wartość całkowitego powierzchniowego ładunku ujemnego, tym korzystniejsze mogą być właściwości sorpcyjne, które są istotne przy rolniczym zastosowaniu badanych biowęgli. Przykładowo, w badaniach dla próbki biowęglu otrzymanego z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy w temperaturze 300°C całkowity ujemny ładunek powierzchniowy w pH 9 wynosił około 1500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, a dla próbki biowęglu otrzymanego z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w analogicznej temperaturze pirolizy wynosił około 900 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Próbki biowęgli, których powierzchniowy ładunek wynosi około 1100 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ określane są jako materiały o wysokim ładunku powierzchniowym i dobrych właściwościach sorpcyjnych [200].

Temperatura procesu pirolizy wpływa na jakość otrzymywanych biowęgli. Uzyskane rezultaty wskazują, że otrzymane w niższych temperaturach biowęgle wykazują wyższy powierzchniowy ładunek ujemny, czyli należy spodziewać się ich korzystniejszych właściwości sorpcyjnych. Najkorzystniejsze wyniki otrzymano dla pirolizy prowadzonej w temperaturze 300°C.

Z analizy wykresów funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych wynika, że wyższa temperatura pirolizy powoduje znaczny spadek ilości grup funkcyjnych dysocjujących w całym badanym zakresie pK_{app} .

W przypadku widm FTIR biowęgli uzyskanych z pozostałości po węglu brunatnym można zauważyć, że dla próbek otrzymanych w pirolizie w 450 i 600°C sygnały w zakresach odpowiadających drganiom wiązań grup fenolowych, alkoholowych i karboksylowych były mniej widoczne w porównaniu do próbki z pirolizy w temperaturze 300°C. Koreluje to z wynikami dla powierzchniowego ładunku ujemnego i funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych. Natomiast dla próbek biowęglu z pozostałości z torfu zależność taka nie była aż tak wyraźna [196, 203].

5. OPRACOWANIE WSTĘPNEJ, UPROSZCZONEJ KONCEPCJI OTRZYMYWANIA, ZMODYFIKOWANĄ METODĄ, KWASÓW HUMINOWYCH Z TORFU I WĘGLA BRUNATNEGO ORAZ TECHNOLOGII BIOWĘGLA NA BAZIE POZOSTAŁOŚCI POPROCESOWEJ

Opracowanie wstępnej, uproszczonej koncepcji technologicznej otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej stanowi podsumowanie i wymierny efekt prac badawczych przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych”.

Podstawę opracowanej koncepcji stanowiły wyniki badań nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego zgodnie z zaproponowaną modyfikacją kilkietapowego procesu, której procedura przedstawiona została w podrozdziale 4.4.3.1. Uwzględniając założenie o przeznaczeniu produktów technologii jako komponentów preparatów stosowanych w rolnictwie oraz analizując otrzymane wyniki badań, wytypowano optymalne parametry etapu ekstrakcji w procesie otrzymywania kwasów huminowych. Dla torfu wynoszą one: stężenie ekstrahenta $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 215 min i temperatura ekstrakcji 63°C ; natomiast dla węgla brunatnego odpowiednio: $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 206 min i 64°C . Pozostałość poprocesowa z surowca po ekstrakcji stanowi substrat w technologii biowęgla. Pirolizę prowadzi się w temperaturze 300°C .

Na potrzeby opracowania bilansów materiałowych założono zdolność produkcyjną instalacji wynoszącą 0,100 Mg suchych kwasów huminowych na szarżę. Przyjęto też wydajności otrzymywania kwasów huminowych zbliżone do rzeczywistych wydajności uzyskiwanych w procesach prowadzonych w optymalnych warunkach etapu ekstrakcji w skali laboratoryjnej. W takich warunkach i skali laboratoryjnej rzeczywiste wydajności otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}) wynosiły: 35,63% i 29,25% odpowiednio z torfu i z węgla brunatnego. Na potrzeby koncepcji założono wydajność otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf} wyrażoną jako masa suchych bezpopiołowych kwasów huminowych w odniesieniu do masy surowca w stanie suchym bezpopiołowym) równą 34% w przypadku zastosowania torfu i 29% w przypadku zastosowania węgla brunatnego.

Dla procesu pirolizy przyjęto wydajność otrzymywania biowęgla (określoną jako stosunek masy otrzymanego biowęgla do masy użytej suchej pozostałości poprocesowej — η) równą 70%. Podstawę do sporządzenia bilansów materiałowych dla opracowywanej koncepcji stanowiły bilanse masowe procesów przeprowadzonych w skali laboratoryjnej.

Zakłada się, że surowiec (torf lub węgiel brunatny) po pobraniu ze złoża podlega przygotowaniu, poprzedzającemu jego wprowadzenie do etapu ekstrakcji kwasów humusowych. Przygotowanie to polega na sezonowaniu surowca w celu obniżenia zawartości wilgoci oraz jego rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 1 mm (etap przygotowania surowca nie został przedstawiony na schematach dotyczących koncepcji).

Surowiec poddaje się działaniu ekstrahenta, który stanowi roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (o stężeniu $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ lub $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ odpowiednio dla torfu lub węgla brunatnego zastosowanego jako surowiec). Ekstrahent otrzymuje się poprzez zmieszanie świeżego roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o wyższym stężeniu z zawracanymi w procesie strumieniami wody z etapów suszenia otrzymywanego żelu kwasów huminowych oraz suszenia mokrej pozostałości poprocesowej z surowca. Rozwiązanie to pozwala na częściową cyrkulację wody w instalacji, a tym samym redukcję jej zużycia. Przyjęto masowy stosunek surowca do ekstrahenta wynoszący 1:10.

W opracowanej koncepcji proces ekstrakcji kwasów humusowych z surowca prowadzi się w optymalnych warunkach temperatury i czasu ekstrakcji (równych 63°C i 215 min dla torfu oraz 64°C i 206 min dla węgla brunatnego). Po upływie założonego czasu, fazę stałą oddziela się od fazy ciekłej, otrzymując odpowiednio mokrą pozostałość poekstrakcyjną (poprocesową) oraz ekstrakt kwasów humusowych. Następnie z uzyskiwanego ekstraktu kwasów humusowych strąca się frakcję kwasów huminowych poprzez dodanie czynnika zakwaszającego, czyli roztworu H_3PO_4 o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, aż do $\text{pH}=1$ i pozostawienie zakwaszonego ekstraktu na 16 h. Żel kwasów huminowych oddziela się od roztworu (zawierającego kwasy fulwowe).

Otrzymywany żel kwasów huminowych suszy się w temperaturze 62°C w celu uzyskania głównego produktu, czyli kwasów huminowych w postaci proszku. Odparowaną wodę skrapla się i zawraca się do etapu przygotowania ekstrahenta (kondensację wody pominięto na uproszczonych schematach ideowych i w bilansach masowych opracowanej koncepcji).

Poza żelem kwasów huminowych otrzymuje się również znaczne ilości roztworu kwasów fulwowych. Zgodnie z zaproponowaną koncepcją uzyskana frakcja, po odpowiedniej obróbce, stanowi potencjalny produkt handlowy.

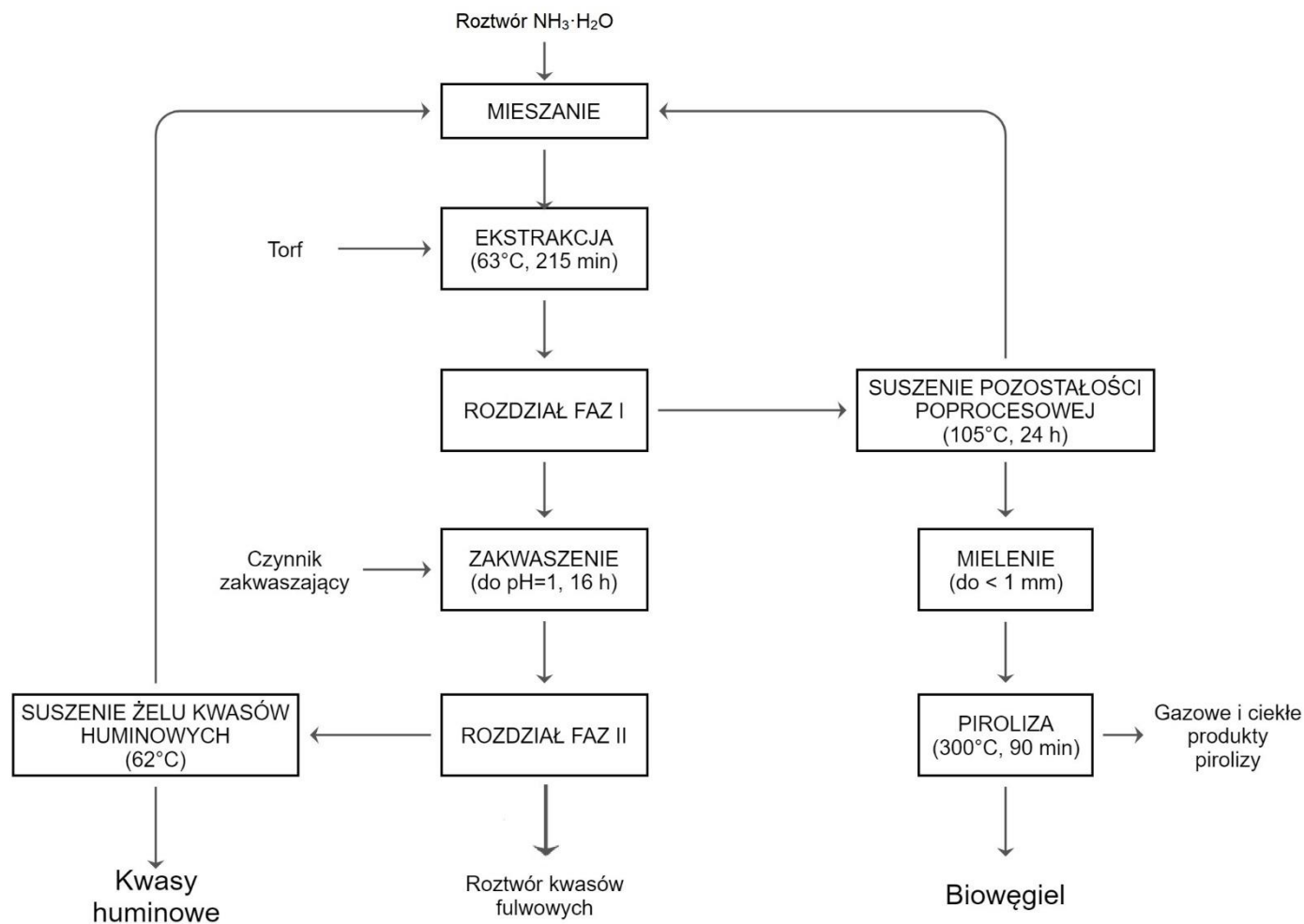
W celu zagospodarowania pozostałości poprocesowej (poeekstrakcyjnej) z surowca zaproponowano poddanie jej procesowi pirolizy i przekształcenie w biowęgiel jako ważny produkt opracowanego rozwiązania. Mokra pozostałość poprocesowa, oddzielona od ekstraktu kwasów humusowych, poddawana jest suszeniu w temperaturze 105°C przez 24 h i mieleniu do uziarnienia poniżej 1 mm. Odparowaną wodę zwraca się do etapu przygotowania ekstrahenta (kondensację wody pominięto na uproszczonych schematach ideowych i w bilansach masowych opracowanej koncepcji). Natomiast suchą pozostałość poddaje się pirolizie w temperaturze 300°C, otrzymując biowęgiel z wydajnością 70%. W trakcie procesu pirolizy otrzymywane mogą być również produkty gazowe i/lub ciekłe.

5.1. Koncepcja otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

W pierwszej opracowanej koncepcji otrzymywania kwasów huminowych jako surowiec zaproponowano torf. Przyjmuje się, że torf podawany do etapu ekstrakcji, po wcześniejszym przygotowaniu, zawiera 12,40% mas. wilgoci oraz 27,39% mas. popiołu.

Założona zdolność produkcyjna instalacji to 0,100 Mg suchych kwasów huminowych na szarżę. Natomiast założona wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu (KH^{daf}) wyrażona jako masa otrzymanych, suchych bezpopiołowych kwasów huminowych w odniesieniu do masy torfu w stanie suchym bezpopiołowym wynosi 34%. Wartość ta odpowiada wydajności suchych kwasów huminowych w odniesieniu do masy torfu użytej do ekstrakcji równej 24,37%.

Na Rys. 29 przedstawiono uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.



Rys. 29. Uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Dla założonej zdolności produkcyjnej wynoszącej 0,100 Mg suchych kwasów huminowych na szarżę i wydajności otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}) równej 34% sporządzono bilans masowy. Bilanse masowe poszczególnych etapów opracowanej technologii zestawiono w Tab. 22-30. Natomiast na Rys. 30 przedstawiono bilans masowy zaproponowanej koncepcji w postaci wykresu Sankeya.

W koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z torfu wykorzystuje się następujące ilości materiałów wprowadzanych do instalacji (materiałów wejściowych):

- torfu w ilości 0,410 Mg/szarżę,
- świeżego roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w ilości 3,157 Mg/szarżę,
- czynnika zakwaszającego (roztworu H_3PO_4 o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w ilości 0,950 Mg/szarżę.

Otrzymuje się następujące produkty:

- suche kwasy huminowe w ilości 0,100 Mg/szarżę,
- roztwór kwasów fulwowych w ilości 4,183 Mg/szarżę,
- biowęgiel w ilości 0,164 Mg/szarżę,
- gazowe i ciekłe produkty pirolizy w ilości 0,070 Mg/szarżę.

Torf w ilości 0,410 Mg/szarżę poddaje się działaniu ekstrahenta (roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w ilości 4,103 Mg/szarżę. Proces ekstrakcji kwasów humusowych z torfu prowadzi się w temperaturze 63°C przez czas 215 min. Zawiesinę poekstrakcyjną rozdziela się na ekstrakt kwasów humusowych w ilości 4,546 Mg/szarżę oraz mokrą pozostałość poprocesową w ilości 0,967 Mg/szarżę. Ekstrakt kwasów humusowych zakwasza się do pH równego 1 przez dodanie roztworu H_3PO_4 (o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w ilości 0,950 Mg/szarżę i pozostawia na 16 h. Z zakwaszonego ekstraktu otrzymuje się żel kwasów huminowych w ilości 0,313 Mg/szarżę i roztwór kwasów fulwowych w ilości 4,183 Mg/szarżę. Z uzyskanego żelu kwasów huminowych po suszeniu w temperaturze 62°C otrzymuje się suche kwasy huminowe w ilości 0,100 Mg/szarżę. Mokra pozostałość poprocesowa z torfu (oddzielona od ekstraktu kwasów humusowych) jest suszona w temperaturze 105°C i mielona do uziarnienia poniżej 1 mm. Następnie poddaje się ją

pirolizie w temperaturze 300°C w czasie 90 min i otrzymuje się biowęgiel w ilości 0,164 Mg/szarżę oraz gazowe i ciekłe produkty pirolizy w ilości 0,070 Mg/szarżę.

Tab. 22. Bilans masowy etapu mieszania ekstrahenta w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Świeży roztwór NH ₃ ·H ₂ O	3,157 Mg/szarżę	Ekstrahent (0,38 mol·dm ⁻³ roztwór NH ₃ ·H ₂ O)	4,103 Mg/szarżę
Woda z suszenia żelu kwasów huminowych	0,213 Mg/szarżę		
Woda z suszenia pozostałości poprocesowej	0,733 Mg/szarżę		

Tab. 23. Bilans masowy etapu ekstrakcji w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Torf	0,410 Mg/szarżę	Zawiesina poekstrakcyjna	4,513 Mg/szarżę
Ekstrahent	4,103 Mg/szarżę		

Tab. 24. Bilans masowy etapu rozdziału faz I w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Zawiesina poekstrakcyjna	4,513 Mg/szarżę	Ekstrakt kwasów humusowych	3,546 Mg/szarżę
		Mokra pozostałość poprocesowa	0,967 Mg/szarżę

Tab. 25. Bilans masowy etapu zakwaszenia w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Ekstrakt kwasów humusowych	3,546 Mg/szarzę	Zakwaszony ekstrakt kwasów humusowych	4,496 Mg/szarzę
Czynnik zakwaszający (6 mol·dm ⁻³ roztwór H ₃ PO ₄)	0,950 Mg/szarzę		

Tab. 26. Bilans masowy etapu rozdziału faz II w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Zakwaszony ekstrakt kwasów humusowych	4,496 Mg/szarzę	Żel kwasów huminowych	0,313 Mg/szarzę
		Roztwór kwasów fulwowych	4,183 Mg/szarzę

Tab. 27. Bilans masowy etapu suszenia żelu kwasów huminowych w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Żel kwasów huminowych	0,313 Mg/szarzę	Suche kwasy huminowe	0,100 Mg/szarzę
		Woda z suszenia żelu kwasów huminowych	0,213 Mg/szarzę

Tab. 28. Bilans masowy etapu suszenia pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

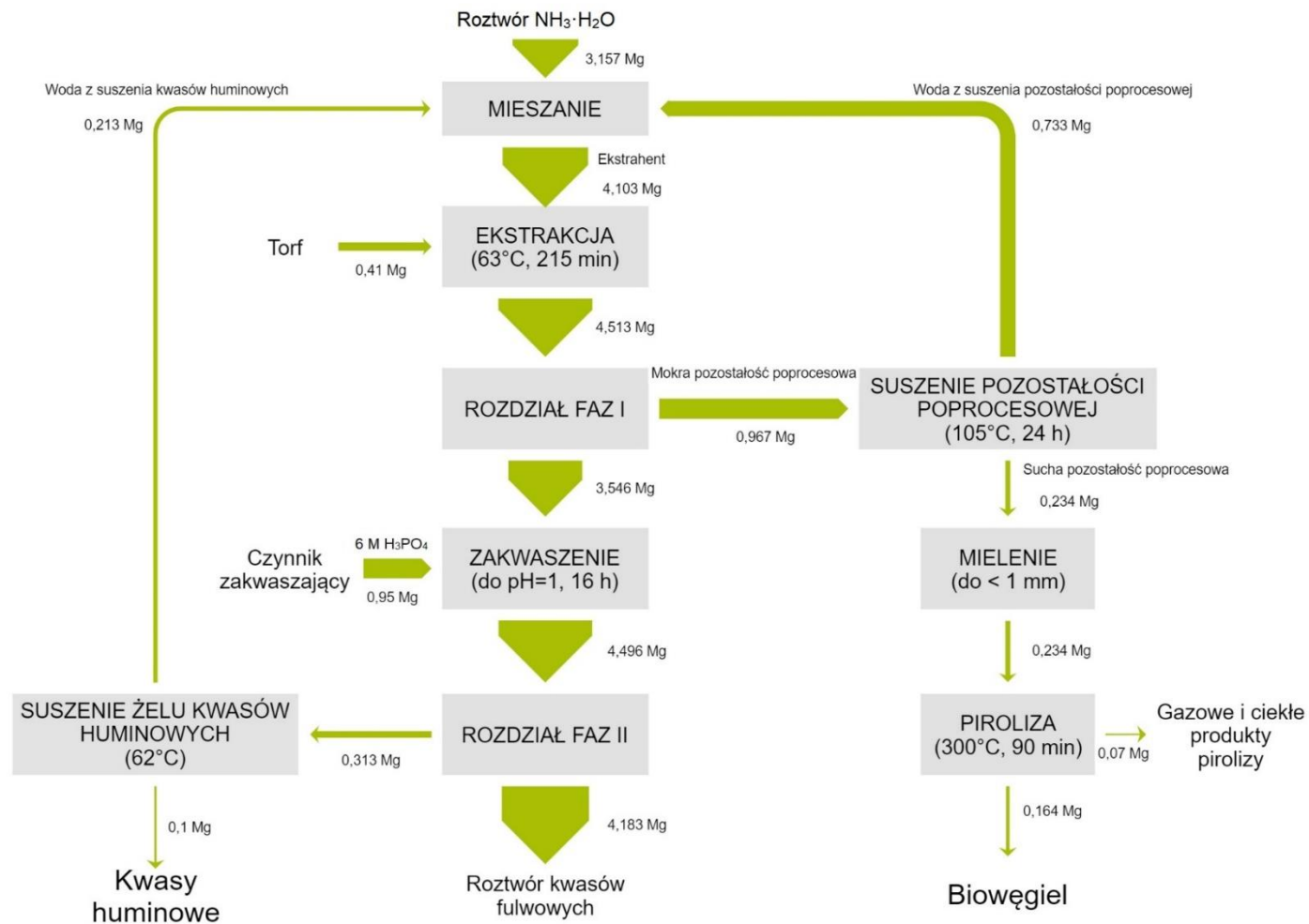
Wejście		Wyjście	
Mokra pozostałość poprocesowa	0,967 Mg/szarzę	Sucha pozostałość poprocesowa	0,234 Mg/szarzę
		Woda z suszenia pozostałości poprocesowej	0,733 Mg/szarzę

Tab. 29. Bilans masowy etapu mielenia suchej pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Sucha pozostałość poprocesowa	0,234 Mg/szarzę	Sucha pozostałość poprocesowa rozdrobniona	0,234 Mg/szarzę

Tab. 30. Bilans masowy etapu pirolizy w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu

Wejście		Wyjście	
Sucha pozostałość poprocesowa rozdrobniona	0,234 Mg/szarzę	Biowęgiel	0,164 Mg/szarzę
		Gazowe i ciekłe produkty pirolizy	0,070 Mg/szarzę



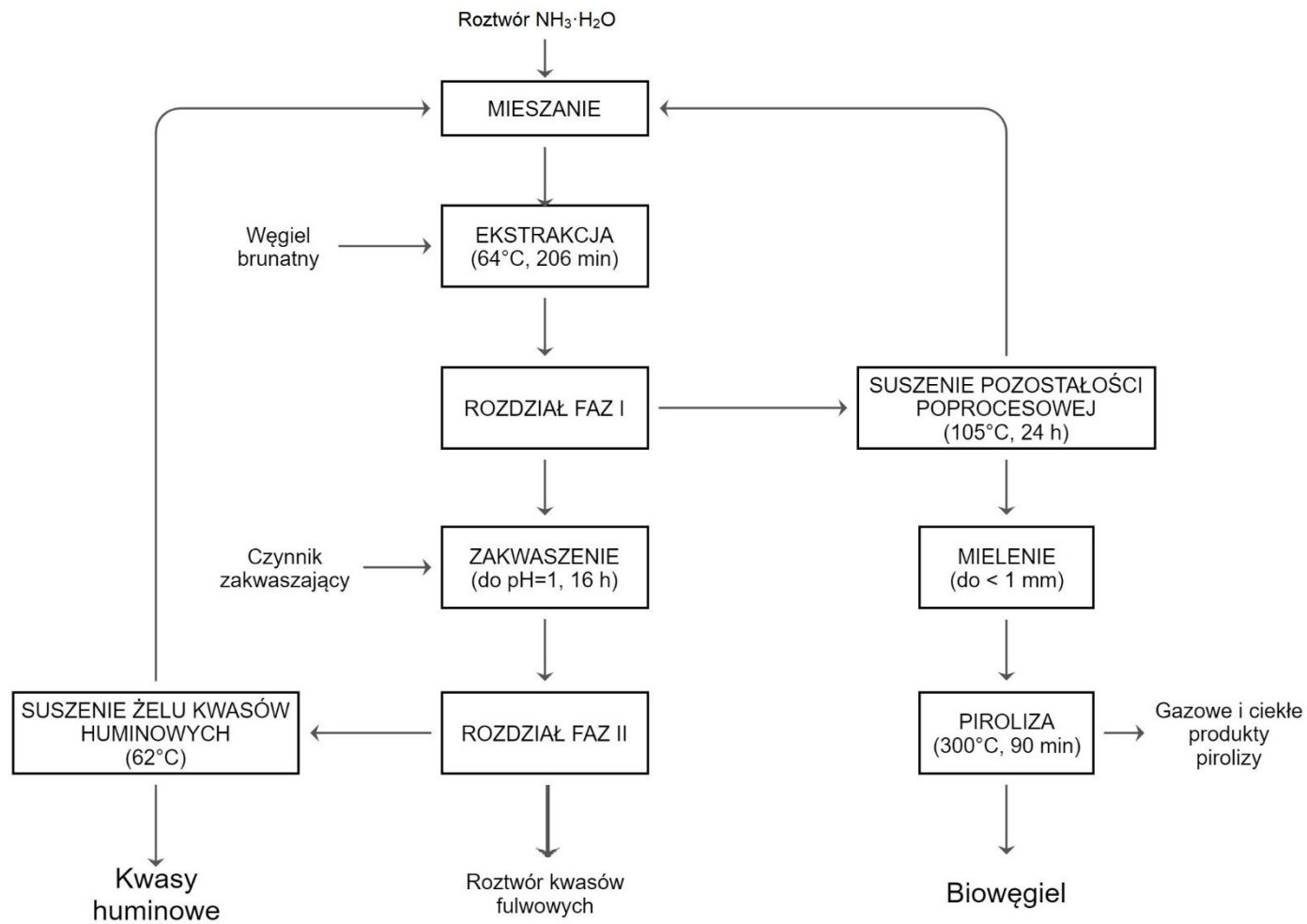
Rys. 30. Bilans masowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu w postaci wykresu Sankeya

5.2. Koncepcja otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Węgiel brunatny to następny surowiec zaproponowany w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych. Założono wprowadzanie do etapu ekstrakcji węgla brunatnego zawierającego 14,58% mas. wilgoci oraz 16,88% mas. popiołu.

W zaproponowanym rozwiązaniu przyjęto zdolność produkcyjną równą 0,100 Mg suchych kwasów huminowych na szarżę. Założona wydajność otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego (KH^{daf}) wyrażona jako masa otrzymanych, suchych bezpopiołowych kwasów huminowych w odniesieniu do masy węgla brunatnego w stanie suchym bezpopiołowym wynosi 29%. Odpowiada to wydajności suchych kwasów huminowych w odniesieniu do użytej do ekstrakcji masy węgla brunatnego wynoszącej 23,92%.

Rys. 31 ilustruje uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego.



Rys. 31. Uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Przyjęto zdolność produkcyjną równą 0,100 Mg suchych kwasów huminowych na szarżę i wydajność otrzymywania kwasów huminowych (KH^{daf}) wynoszącą 34%. Dla tych założeń przygotowano bilans masowy. W Tab. 31-39 zawarto bilanse masowe kolejnych etapów opracowanej technologii. Na Rys. 32 przedstawiono w postaci wykresu Sankeya bilans masowy zaproponowanej koncepcji.

W proponowanej koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego zużywa się następujące ilości materiałów wprowadzanych do instalacji (materiałów wejściowych):

- węgla brunatnego w ilości 0,418 Mg/szarżę,
- świeżego roztworu $NH_3 \cdot H_2O$ w ilości 3,305 Mg/szarżę,
- czynnika zakwaszającego (roztworu H_3PO_4 o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w ilości 1,047 Mg/szarżę.

Otrzymuje się następujące produkty:

- suche kwasy huminowe w ilości 0,100 Mg/szarżę,
- roztwór kwasów fulwowych w ilości 4,379 Mg/szarżę,
- biowęgiel w ilości 0,204 Mg/szarżę,
- gazowe i ciekłe produkty pirolizy w ilości 0,087 Mg/szarżę.

Węgiel brunatny w ilości 0,418 Mg/szarżę miesza się z ekstrahentem (roztworem $NH_3 \cdot H_2O$ o stężeniu $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) podawanym w ilości 4,176 Mg/szarżę. Ekstrakcja kwasów humusowych z węgla brunatnego w temperaturze 64°C trwa 206 min. Następnie zawiesina poekstrakcyjna jest rozdzielana na fazę ciekłą — ekstrakt kwasów humusowych w ilości 3,732 Mg/szarżę oraz fazę stałą — mokrą pozostałość poprocesową w ilości 0,862 Mg/szarżę. Do otrzymanego ekstraktu kwasów humusowych dodaje się roztwór H_3PO_4 (o stężeniu $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w ilości 1,047 Mg/szarżę w celu jego zakwaszenia do pH równego 1. Całość pozostawia się na 16 h. Po tym czasie z zakwaszonego ekstraktu wydziela się żel kwasów huminowych w ilości 0,400 Mg/szarżę, uzyskując roztwór kwasów fulwowych w ilości 4,379 Mg/szarżę. Żel kwasów huminowych suszy się w temperaturze 62°C , otrzymując suche kwasy huminowe w ilości 0,100 Mg/szarżę. Z kolei mokrą pozostałość poprocesową z węgla brunatnego (po oddzieleniu od ekstraktu kwasów humusowych) suszy się w temperaturze 105°C i mieli do rozmiaru ziaren poniżej 1 mm. Następnie jest ona poddawana pirolizie w temperaturze 300°C trwającej 90 min, co

proceeds to the production of biochar in the amount of 0,204 Mg/shift, as well as gaseous and liquid products of pyrolysis in the amount of 0,087 Mg/shift.

Tab. 31. Bilans masowy etapu mieszania ekstrahenta w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Świeży roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,305 Mg/szarżę	Ekstrahent ($0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztwór $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	4,176 Mg/szarżę
Woda z suszenia żelu kwasów huminowych	0,300 Mg/szarżę		
Woda z suszenia pozostałości poprocesowej	0,571 Mg/szarżę		

Tab. 32. Bilans masowy etapu ekstrakcji w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Węgiel brunatny	0,418 Mg/szarżę	Zawiesina poekstrakcyjna	4,594 Mg/szarżę
Ekstrahent	4,176 Mg/szarżę		

Tab. 33. Bilans masowy etapu rozdziału faz I w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Zawiesina poekstrakcyjna	4,594 Mg/szarżę	Ekstrakt kwasów humusowych	3,732 Mg/szarżę
		Mokra pozostałość poprocesowa	0,862 Mg/szarżę

Tab. 34. Bilans masowy etapu zakwaszenia w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Ekstrakt kwasów humusowych	3,732 Mg/szarżę	Zakwaszony ekstrakt kwasów humusowych	4,779 Mg/szarżę
Czynnik zakwaszający (6 mol·dm ⁻³ roztwór H ₃ PO ₄)	1,047 Mg/szarżę		

Tab. 35. Bilans masowy etapu rozdziału faz II w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Zakwaszony ekstrakt kwasów humusowych	4,779 Mg/szarżę	Żel kwasów huminowych	0,400 Mg/szarżę
		Roztwór kwasów fulwowych	4,379 Mg/szarżę

Tab. 36. Bilans masowy etapu suszenia żelu kwasów huminowych w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Żel kwasów huminowych	0,400 Mg/szarżę	Suche kwasy huminowe	0,100 Mg/szarżę
		Woda z suszenia żelu kwasów huminowych	0,300 Mg/szarżę

Tab. 37. Bilans masowy etapu suszenia pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

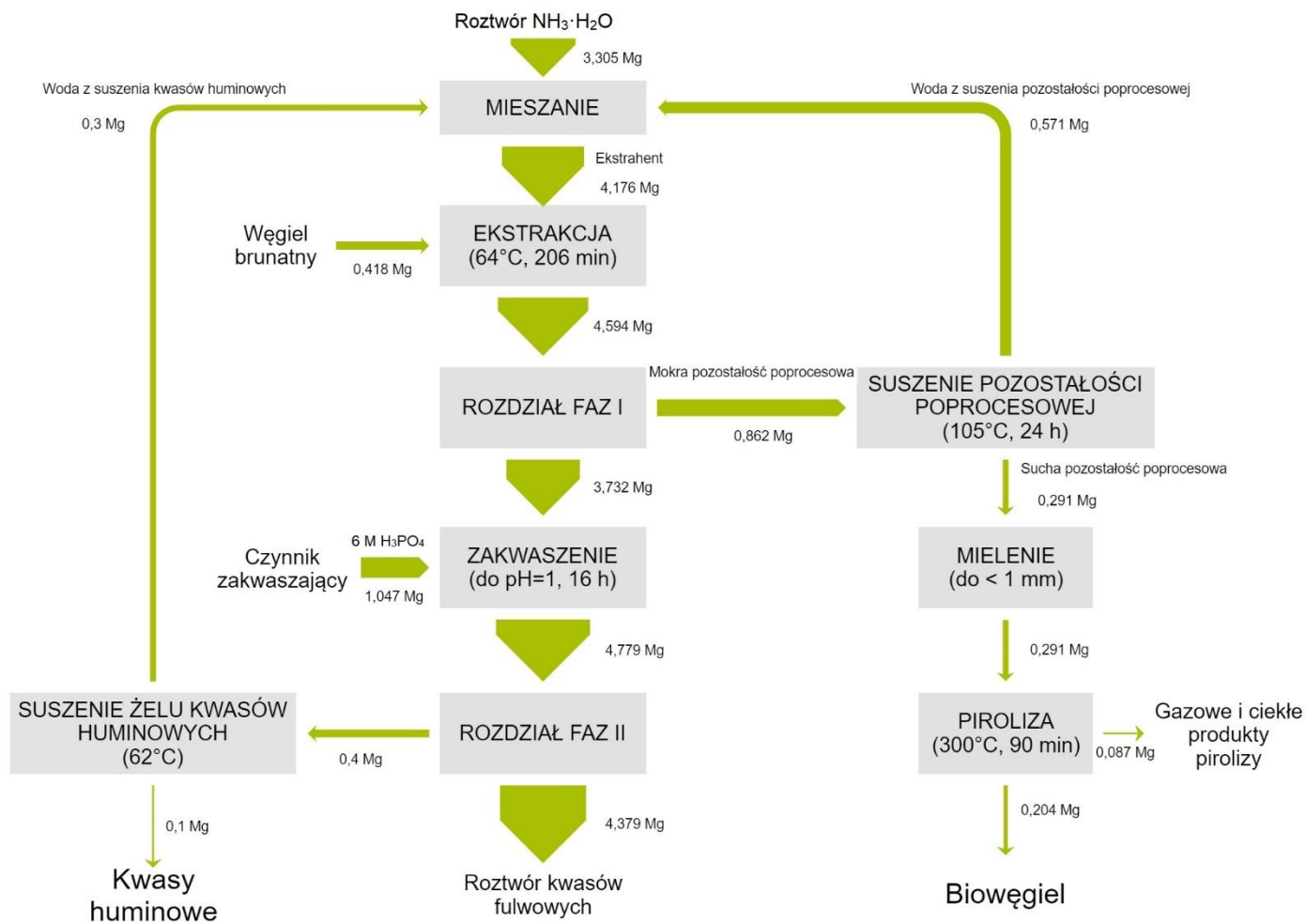
Wejście		Wyjście	
Mokra pozostałość poprocesowa	0,862 Mg/szarżę	Sucha pozostałość poprocesowa	0,291 Mg/szarżę
		Woda z suszenia pozostałości poprocesowej	0,571 Mg/szarżę

Tab. 38. Bilans masowy etapu mielenia suchej pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Sucha pozostałość poprocesowa	0,291 Mg/szarżę	Sucha pozostałość poprocesowa rozdrobniona	0,291 Mg/szarżę

Tab. 39. Bilans masowy etapu pirolizy w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego

Wejście		Wyjście	
Sucha pozostałość poprocesowa rozdrobiona	0,291 Mg/szarzę	Biowęgiel	0,204 Mg/szarzę
		Gazowe i ciekłe produkty pirolizy	0,087 Mg/szarzę



Rys. 32. Bilans masy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w postaci wykresu Sankeya

5.3. Charakterystyka zakładanych produktów uzyskiwanych zgodnie z koncepcją otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej

W opracowanej koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z torfu, jak też w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęglu na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego otrzymuje się jako produkty:

- suche kwasy huminowe,
- roztwór kwasów fulwowych,
- biowęgiel,
- gazowe i/lub ciekłe produkty pirolizy.

Głównymi produktami opracowanej koncepcji są suche kwasy huminowe, otrzymywane w postaci proszku. Ich potencjalnym wykorzystaniem jest zastosowanie jako komponentów preparatów przeznaczonych dla rolnictwa. Kwasy huminowe mogą zostać użyte w formulacjach kondycjonerów gleb, biostymulatorów czy też nawozów. Mogą być stosowane w postaci stałej lub (po rozpuszczeniu) płynnej i wykorzystywane w nawożeniu doglebowym, dolistnym czy fertygacji. Potencjalnymi rodzajami upraw dla zaproponowanego produktu są uprawy warzywne, sadownicze, polowe, jak również rośliny ozdobne i trawniki [113-114, 116-117].

Z analizy uzyskanych wyników badań wynika, że kwasy huminowe otrzymywane zgodnie z opracowanymi koncepcjami mogą różnić się w zależności od surowca, z jakiego zostały wyizolowane. Kwasy huminowe pozyskane z torfu charakteryzuje dominujący udział połączeń węgla w fragmentach alifatycznych i różnych ugrupowaniach zawierających grupę karbonylową, natomiast kwasy huminowe otrzymane z węgla brunatnego cechują głównie połączenia aromatyczne i alifatyczne. Frakcja huminowa z torfu wykazuje niższy stopień aromatyczności, większy udział alifatycznych ugrupowań strukturalnych oraz wyższą zawartość tlenowych grup funkcyjnych w porównaniu do frakcji huminowej z węgla brunatnego. Kwasy huminowe otrzymane z torfu i węgla brunatnego zawierają w swoich cząsteczkach hydroksylowe, karbonylowe i karboksylowe grupy funkcyjne, warunkujące m.in. ich zdolność do retencji wody czy też pojemność wymiany kationów [33, 54, 64, 163-165, 167, 169-172].

Otrzymane rezultaty badań pozwalają wnioskować, że produkty użyteczne zawierające kwasy huminowe wyizolowane z krajowego torfu oraz węgla brunatnego

i przeznaczone do zastosowań rolniczych będą korzystnie oddziaływać na uprawy czy też poprawiać właściwości gleb.

Kolejnym produktem opracowanego rozwiązania jest roztwór kwasów fulwowych pozostały po wydzieleniu żelu kwasów huminowych. Po zobojętnieniu może on być stosowany w preparatach rolniczych w postaci płynnej podobnie jak kwasy huminowe.

Kwasy fulwowe cechuje zwykle duża zawartość karboksylowych i hydroksylowych grup funkcyjnych, wpływających na korzystne oddziaływanie kwasów na gleby i rośliny [32, 113-114, 116-117].

Trzecim produktem otrzymywanym według zaproponowanej koncepcji jest biowęgiel z poprocesowej pozostałości z torfu lub z węgla brunatnego. W kontekście rolniczego zastosowania przewiduje się wykorzystanie otrzymanego biowęgla w preparatach polepszających właściwości gleb. Biowęgiel może być stosowany doglebowo w postaci proszku [135, 138-139].

Analizując otrzymane wyniki badań, można stwierdzić, że biowęgiel otrzymany z pozostałości poprocesowej z torfu, jak też biowęgiel z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego wykazują obecność fenolowych, alkoholowych i karboksylowych grup funkcyjnych. Ponadto, biowęgiel produkowany z pozostałości poprocesowej z torfu w procesie pirolizy prowadzonej w temperaturze 300°C cechuje się wyższym powierzchniowym ładunkiem ujemnym w porównaniu do biowęgla uzyskanego z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego. Może to świadczyć o wyższej zawartości ujemnie dysocjujących grup funkcyjnych i korzystniejszych właściwościach sorpcyjnych danego biowęgla, co jest istotne w formulacji produktów użytecznych na bazie biowęgla przeznaczonych do rolniczego zastosowania [196, 200, 203].

W procesie pirolizy mogą być otrzymywane też gazowe i/lub ciekłe produkty pirolizy. Można je zagospodarować np. jako paliwa alternatywne stosowane w produkcji energii [133, 135, 137, 139, 144].

6. WNIOSKI

Na podstawie wyników prac badawczych przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej pt. "Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych" można przedstawić następujące wnioski:

1. Zawartość wilgoci w próbkach roboczych torfu wynosiła 72,39% mas., a zawartość popiołu 8,63% mas., natomiast w próbkach roboczych węgla brunatnego zawartości te były równe odpowiednio 39,92% mas. i 11,87% mas. Porównując badane surowce, torf cechował się ponad dwukrotnie wyższą zawartością wilgoci niż węgiel brunatny. Zawartość wody obniża się wraz z postępującym procesem uwęglenia surowca.
2. Skład elementarny C, H, N, S, O wyrażony w % mas. dla próbek w stanie suchym bezpopiołowym wynosił dla torfu odpowiednio: 61,11; 5,38; 4,37; 3,72 i 25,42% mas., a dla węgla brunatnego odpowiednio: 68,58; 5,20; 0,90; 2,67 oraz 22,65% mas. Porównując składy obu surowców, widoczne były zmiany charakterystyczne dla postępującej karbonizacji — w węglu brunatnym wyższa była zawartość pierwiastka C, a niższa pierwiastka O w stosunku do zawartości tych pierwiastków w torfie.
3. Otrzymane wyniki analizy elementarnej oraz zawartość wilgoci i popiołu próbek węgla brunatnego są charakterystyczne dla węgla ziemistych, w których zawartość węgla wynosi 60-70% mas., zawartość wodoru 4,6-7% mas., a zawartość tlenu 20-30% mas. [204]. Węgle ziemiste cechuje zwykle duża zawartość kwasów huminowych, co może sugerować przydatność wybranego węgla brunatnego jako surowca do ekstrakcji tych kwasów.
4. Wyniki analizy jakościowej kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w badanych dwóch wariantach prowadzenia procesu (wariant I: ekstrakcja 0,1 M roztworem NaOH i zakwaszanie 6 M roztworem HCl i wariant II: ekstrakcja 0,1 M roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i zakwaszanie 6 M roztworem H_3PO_4) dowodzą, że zarówno rodzaj surowca, jak i wybrany wariant prowadzenia procesu otrzymywania kwasów huminowych mogą w pewnym stopniu wpływać na zawartość C, H, N, S, O, budowę strukturalną oraz grupy funkcyjne w cząsteczkach tych kwasów.
5. Rezultaty oceny wpływu wybranych ekstrahentów alkalicznych i czynników zakwaszających na jakość kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w badanych dwóch wariantach prowadzenia procesu wskazują, że kwasy huminowe uzyskane z węgla brunatnego cechują się wyższym stopniem

- aromatyczności niż kwasy huminowe wyizolowane z torfu. Prawdopodobnie w ich strukturach mniejsza jest też ilość tlenowych grup funkcyjnych i alifatycznych fragmentów strukturalnych niż w cząsteczkach kwasów huminowych z torfu. Otrzymane rezultaty mogą wynikać m.in. ze stopnia karbonizacji wybranych surowców. Wyniki dla kwasów huminowych otrzymanych w II wariantcie prowadzenia procesu mogą sugerować, że kwasy te mają wyższy udział struktur alifatycznych, bogatszych w ugrupowania tlenowe. Dla wszystkich próbek kwasów huminowych zidentyfikowano obecność grup hydroksylowych, karbonylowych i karboksylowych.
6. Kwasy huminowe otrzymane z krajowego torfu i węgla brunatnego mogą być wykorzystane w komponowaniu produktów użytecznych stosowanych w rolnictwie ze względu na udział w ich cząsteczkach grup funkcyjnych korzystnie wpływających na ich właściwości sorpcyjne. Otrzymywanie kwasów huminowych w wariantcie II, poprzez ekstrakcję roztworem $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącanie roztworem H_3PO_4 , nie wykazuje negatywnego wpływu na jakość wyizolowanych kwasów huminowych w porównaniu do wariantu I, czyli ekstrakcji roztworem NaOH i zakwaszenia roztworem HCl . Jednocześnie możliwe jest zredukowanie ilości jonów Na^+ i Cl^- wprowadzanych w trakcie procesu do frakcji huminowej oraz potencjalne wzbogacenie tej frakcji w składniki odżywcze, jak azot i fosfor.
 7. Wykorzystując analizę statystyczną i optymalizacyjne modele wielomianowe, określono wpływ parametrów technologicznych, stężenia ekstrahenta, czasu i temperatury ekstrakcji, na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesach ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4 . Dla wydajności istotnie statystycznie okazały się wszystkie efekty kwadratowe rozpatrywanych parametrów procesowych i miały one wpływ pozytywny. Istotny i pozytywny był też liniowy efekt czasu ekstrakcji w przypadku obu surowców, a przy zastosowaniu węgla brunatnego też wpływ temperatury ekstrakcji. Negatywny, istotny wpływ na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego miały interakcje stężenia ekstrahenta i czasu ekstrakcji oraz stężenia ekstrahenta i temperatury ekstrakcji.
 8. Procesy otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego, prowadzone w analogicznych warunkach, umożliwiały otrzymywanie kwasów huminowych z wyższą wydajnością z torfu niż z węgla brunatnego (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy surowca), co też może wynikać ze stopnia karbonizacji surowców (niższego dla torfu i wyższego dla węgla brunatnego).

9. Wyniki oceny dopasowania wyznaczonych modeli wielomianowych przedstawiających wpływ wartości parametrów technologicznych etapu ekstrakcji na wydajność otrzymywania kwasów huminowych wskazują, że utworzone modele wielomianowe są przydatne do opisu zależności wydajności otrzymywania kwasów huminowych od badanych parametrów etapu ekstrakcji w przyjętych przestrzeniach eksperymentalnych.
10. Określono optymalne parametry etapu ekstrakcji w procesie otrzymywania kwasów huminowych. W przypadku zastosowania torfu jako surowca były one następujące: stężenie ekstrahenta $0,38 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 215 min i temperatura ekstrakcji 63°C , a w przypadku węgla brunatnego wynosiły odpowiednio: $0,37 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 206 min i 64°C . W procesach prowadzonych w wyznaczonych warunkach optymalnych osiągnięto rzeczywiste wydajności otrzymywania kwasów huminowych równe 35,63% i 29,25% odpowiednio z torfu i z węgla brunatnego.
11. Wykonana optymalizacja etapu ekstrakcji w procesie otrzymywania kwasów huminowych pozwala na lepsze wykorzystanie dostępnych surowców, maksymalizację ilości izolowanych kwasów huminowych, a też minimalizację ilości generowanej pozostałości poprocesowej. Umożliwia to poprawę opłacalności procesu oraz wpisuje się w założenia Gospodarki Zasobooszczędnej.
12. Przeprowadzone badania nad możliwością zagospodarowania pozostałości poprocesowych z torfu i węgla brunatnego, generowanych podczas otrzymywania kwasów huminowych w ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4 , wskazują, że możliwe jest wykorzystanie ich w produkcji biowęgla.
13. Wyższe wydajności otrzymywania biowęgla uzyskiwano, gdy pirolizie poddawana była pozostałość poprocesowa z węgla brunatnego (wydajność do 78,93%). W przypadku pirolizy pozostałości poprocesowej z torfu wydajność była niższa (odpowiednio do 70,35%). Wraz ze wzrostem temperatury pirolizy obniżała się wydajność otrzymywania biowęgla.
14. Biowęgle na bazie pozostałości poprocesowej z torfu cechuje wyższy całkowity ujemny ładunek powierzchniowy niż biowęgle uzyskane z pozostałości z węgla brunatnego. Można wnioskować, że biowęgle uzyskane z pozostałości poprocesowej z torfu wykazują wyższą zawartość powierzchniowych, ujemnie dysocjujących, grup funkcyjnych, jak też przypuszczalnie struktur odpornych na działanie wysokiej temperatury, co wpływa na właściwości sorpcyjne otrzymanych biowęgla. Wyższa wartość całkowitego powierzchniowego ładunku ujemnego biowęgla otrzymanych

- z pozostałości z torfu może warunkować ich korzystniejsze właściwości sorpcyjne, które są istotne w produkcji preparatów przeznaczonych dla rolnictwa.
15. Wzrost temperatury pirolizy powoduje zmniejszanie się powierzchniowego ładunku ujemnego uzyskiwanych biowęgla oraz obniżenie zawartości grup funkcyjnych, które dysocjują w całym badanym przedziale pK_{app} . Stosunkowo najkorzystniejsze właściwości sorpcyjne wykazywać mogą biowęgla wyprodukowane podczas pirolizy prowadzonej w temperaturze 300°C. Koreluje to z wynikami analizy spektroskopowej FTIR uzyskanych biowęgla.
 16. Zaproponowano koncepcję otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologię biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu, a także koncepcję otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologię biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego. Koncepcja zakłada izolowanie frakcji huminowej jako głównego produktu procesu i uwzględnia możliwość zagospodarowania powstającej pozostałości poekstrakcyjnej z surowca. W myśl racjonalnej gospodarki wodnej w zaproponowanym rozwiązaniu woda z suszenia żelu kwasów huminowych oraz pozostałości poprocesowej zwracana jest do etapu przygotowania (mieszania) ekstrahenta. Opracowana koncepcja wpisuje się w założenia Gospodarki Zasobooszczędnej i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym.
 17. Zgodnie z zaproponowaną koncepcją można otrzymywać cztery kategorie produktów o potencjale aplikacyjnym jako komponenty produktów użytecznych, są to: suche kwasy huminowe, roztwór kwasów fulwowych, biowęgiel, gazowe i/lub ciekłe produkty pirolizy.

7. PODSUMOWANIE

Kwasy huminowe pełnią szczególną rolę w środowisku naturalnym, wpływając na właściwości gleb i uprawiane rośliny, a rynek preparatów na bazie kwasów huminowych i fulwowych rozwija się dynamicznie. Wykorzystywanie frakcji huminowej w produktach użytecznych na potrzeby rolnictwa zyskuje coraz większą popularność. Otrzymywanie kwasów huminowych w procesie ekstrakcji alkalicznej wiąże się jednak z wytwarzaniem pozostałości poprocesowej z surowca wymagającej odpowiedniego zagospodarowania.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej pt. „Wykorzystanie naturalnych materiałów węglonośnych w technologiach produktów użytecznych” było opracowanie nowatorskiej metody otrzymywania kwasów huminowych i biowęgla o właściwościach umożliwiających ich wykorzystanie w formulacjach rolniczych produktów użytecznych.

Badania ukierunkowane były na opracowanie oraz optymalizację metody otrzymywania kwasów huminowych, jak też zbadanie możliwości zagospodarowania powstającej pozostałości poprocesowej z surowca w technologii wytwarzania biowęgla. Przyjęty kierunek badań był uzasadniony zarówno względami ekonomicznymi, jak i środowiskowymi. Założono wykorzystanie krajowych surowców węglonośnych — torfu i węgla brunatnego oraz przyjęto, że uzyskiwane kwasy huminowe i biowęgla będą mogły być zastosowane jako komponenty preparatów wykorzystywanych rolniczo.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wykonano charakterystykę fizykochemiczną torfu i węgla brunatnego. Następnie, testując wytypowane surowce, zbadano możliwość otrzymywania frakcji huminowej według opracowanej metody bazującej na metodyce IHSS i metodzie opisanej w patencie PL 241814. Na tym etapie badań określono wpływ rodzaju ekstrahentów i czynników zakwaszających. Etapem decydującym o pozyskiwaniu kwasów huminowych jest etap ekstrakcji. Określono w tym celu wpływ parametrów technologicznych procesu ekstrakcji na uzyskiwaną wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego. Aby zmaksymalizować wydajność przeprowadzono optymalizację procesów otrzymywania kwasów huminowych i wyznaczono wartości optymalnych parametrów etapu ekstrakcji. W następnej części prac badawczych zaproponowano sposób zagospodarowania pozostałości poprocesowych z torfu i węgla brunatnego otrzymywanych w trakcie pozyskiwania kwasów huminowych. Zbadano możliwość przetworzenia ich w biowęgla, których właściwości oceniono również w kontekście ich potencjalnego wykorzystania w preparatach dedykowanych dla rolnictwa.

Wpływ ekstrahentów alkalicznych i czynników zakwaszających (NaOH i HCl w I wariacie procesu oraz $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 w II wariacie) na jakość kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego określono na podstawie wyników przeprowadzonej analizy jakościowej. Wykonano analizę elementarną, analizy spektroskopowe C^{13} NMR i ATR-FTIR kwasów huminowych. Rezultaty wykazały, że na zawartość C, H, N, S, O, rodzaj i ilość grup funkcyjnych i strukturalną budowę kwasów huminowych wpływ ma rodzaj surowca, jak też wybrany wariant prowadzenia procesu. W cząsteczkach wszystkich wyizolowanych kwasów huminowych obecne są grupy karbonylowe, karboksylowe i hydroksylowe, które mogą warunkować ich rolniczą przydatność. Można też wnioskować, że frakcje huminowe pozyskane w II wariacie prowadzenia procesu zawierają więcej ugrupowań tlenowych i cechują się wyższym stopniem alifatyczności niż frakcje otrzymane w wariacie I. Kwasy huminowe wyizolowane z torfu najpewniej w swoich cząsteczkach zawierają liczniejsze alifatyczne fragmenty strukturalne, jak też większą ilość tlenowych grup funkcyjnych niż kwasy huminowe pozyskane z węgla brunatnego, które to wykazują wyższy stopień aromatyczności. Opierając się na wynikach analizy jakościowej i uwzględniając potencjalne zastosowanie kwasów huminowych w preparatach rolniczych, zdecydowano o wykorzystaniu w dalszych badaniach roztworów $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 .

W celu optymalizacji wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego określono zależność wydajności od parametrów technologicznych etapu ekstrakcji. Zbadano wpływ stężenia ekstrahenta, czasu i temperatury ekstrakcji. Badania przeprowadzono zgodnie z macierzami eksperymentu opracowanymi według planu Boxa-Behnkena. Określono istotność i efekty badanych parametrów procesowych dla wydajności otrzymywania kwasów huminowych. Wygenerowano modele wielomianowe opisujące wpływ parametrów technologicznych na wydajność oraz oceniono dopasowanie tych modeli. Uzyskane wyniki potwierdziły, że otrzymane modele optymalizacyjne można wykorzystać do przedstawienia zależności wydajności otrzymywania kwasów huminowych od parametrów technologicznych w przyjętych przestrzeniach eksperymentalnych.

Stwierdzono, że w takich samych warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji, wyższą wydajność otrzymywania kwasów huminowych osiągnęto dla torfu niż dla węgla

brunatnego. Optymalne parametry technologiczne wyznaczone dla otrzymywania kwasów huminowych wynosiły:

- dla torfu stężenie roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 215 min, temperatura ekstrakcji 63°C ;
- dla węgla brunatnego stężenie roztworu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $0,37 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czas ekstrakcji 206 min, temperatura ekstrakcji 64°C .

Korzystając z wyników optymalizacji, można dobierać warianty etapu ekstrakcji uwzględniające opłacalność prowadzonego procesu otrzymywania kwasów huminowych poprzez sterowanie parametrami technologicznymi, efektywnością wykorzystania surowców, wydajnością oraz ilością otrzymywanej pozostałości poprocesowej. Optymalizacja procesu umożliwi maksymalne wykorzystanie surowca, co jest ważne w kontekście założeń Gospodarki Zasobooszczędnej.

Ważną część niniejszej rozprawy doktorskiej stanowią badania nad możliwością zagospodarowania pozostałości poprocesowych z torfu i węgla brunatnego. Zaproponowano przetworzenie tych pozostałości w biowęgle. W tym celu poddano je pirolizie w temperaturach: 300 , 450 i 600°C . Próbkę pozostałości poekstrakcyjnych otrzymywano w wytypowanych, optymalnych warunkach procesu ekstrakcji kwasów humusowych. Prowadzenie pirolizy w temperaturze 300°C pozwala na otrzymywanie biowęgla z najwyższą wydajnością, wynoszącą w przypadku pozostałości poprocesowej z torfu około 70% , a w przypadku pozostałości z węgla brunatnego około 79% . Jakościowa ocena uzyskanych biowęgla, w kontekście ich dalszego rolniczego wykorzystania wskazuje, że korzystne jest prowadzenie pirolizy w temperaturze 300°C . Otrzymywane w tej temperaturze biowęgle cechują się najwyższą zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych, które mogą wpływać na ich zdolności sorpcyjne, istotne w recepturach preparatów przeznaczonych dla rolnictwa. Obecność takich grup funkcyjnych potwierdziły wyniki oznaczeń powierzchniowego ładunku ujemnego biowęgla, funkcji rozkładu pozornych stałych dysocjacji grup funkcyjnych, jak też wyniki analizy spektroskopowej ATR-FTIR. Biowęgle otrzymywane z pozostałości poprocesowej z torfu wykazywały wyższe zawartości grup funkcyjnych w porównaniu do biowęgla uzyskanych z pozostałości z węgla brunatnego.

Praktycznym efektem zrealizowanych prac badawczych i przeprowadzonych optymalizacji procesowych jest zaproponowana wstępna, uproszczona koncepcja otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego oraz technologii biowęgla

na bazie pozostałości poprocesowych. Opracowane rozwiązanie uwzględnia racjonalną gospodarkę wodą poprzez optymalizację w strumieniach materiałowych oraz stosowanie zawrotów. Przedstawiono opis koncepcji, jej schematy ideowe i bilans materiałowy. Zgodnie z proponowaną technologią otrzymywane są cztery rodzaje produktów, które mogą być wykorzystane w formułacjach produktów użytecznych lub zastosowane do produkcji energii. Produktami tymi są: suche kwasy huminowe, roztwór kwasów fulwowych, biowęgiel oraz gazowe i/lub ciekłe produkty pirolizy, których charakterystykę też zawarto w koncepcji.

Główny produkt koncepcji — suche kwasy huminowe mają postać proszku, który może być zastosowany w rolniczych preparatach, takich jak biostymulatory, kondycjonery gleb i nawozy. Otrzymywany roztwór kwasów fulwowych, po odpowiednim przygotowaniu, może być wykorzystany w płynnych produktach dedykowanych dla rolnictwa, analogicznie do frakcji huminowej. Dzięki zagospodarowaniu pozostałości poprocesowej z surowca wytwarzany jest kolejny produkt — biowęgiel o możliwościach dogłębowego zastosowania w produktach polepszających właściwości gleb. Podczas otrzymywania biowęglu uzyskiwane mogą być także gazowe i/lub ciekłe produkty pirolizy, które stanowią alternatywę paliw wykorzystywanych do produkcji energii.

Reasumując, zaproponowane kompleksowe rozwiązania procesowe i produktowe otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego w procesach ekstrakcji roztworami $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i strącania roztworem H_3PO_4 oraz biowęgli z pozostałości poprocesowych mają potencjał do wdrożenia w przemyśle środków produkcji rolniczej i po odpowiedniej obróbce w przemyśle kosmetycznym.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] „Przekształcamy nasz świat: Agenda na rzecz zrównoważonego rozwoju 2030”, *Rezolucja przyjęta przez Zgromadzenie Ogólne ONZ w dniu 25 września 2015 r.*, Organizacja Narodów Zjednoczonych.
- [2] „Deklaracja z Rio w sprawie środowiska i rozwoju”, *Material z Konferencji Narodów Zjednoczonych “Środowisko i Rozwój” na posiedzeniu w Rio de Janeiro w dniach od 3 do 14 czerwca 1992 r.*, Organizacja Narodów Zjednoczonych.
- [3] „Agenda 21”, *Material z Konferencji Narodów Zjednoczonych “Środowisko i Rozwój” na posiedzeniu w Rio de Janeiro w dniach od 3 do 14 czerwca 1992 r.*, Organizacja Narodów Zjednoczonych.
- [4] „Deklaracja Milenijna Narodów Zjednoczonych”, *Rezolucja przyjęta na 55 sesji Zgromadzenia Ogólnego Narodów Zjednoczonych w dniu 8 września 2000 r.*, Organizacja Narodów Zjednoczonych.
- [5] „Zrównoważony rozwój”, *Strona internetowa Ministerstwa Rozwoju i Technologii*, [Online] <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/zrownowazony-rozwoj>, data dostępu: 15.09.2024.
- [6] „Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów Plan działania na rzecz zasobooszczędnej Europy COM(2011)571”, 2011, [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:52011DC0571>, data dostępu: 1.09.2024.
- [7] D. Bourguignon, „Pakiet dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym - Circular economy package Four legislative proposals on waste”, 2018, [Online] [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2018/625108/EPRS_BRI\(2018\)625108_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2018/625108/EPRS_BRI(2018)625108_EN.pdf), data dostępu: 1.09.2024.
- [8] G. Amanatidis, Z. Wala, „Efektywne gospodarowanie zasobami a gospodarka o obiegu zamkniętym”, *Strona internetowa Parlamentu Europejskiego*, [Online] <https://www.europarl.europa.eu/factsheets/pl/sheet/76/efektywne-gospodarowanie-zasobami-a-gospodarka-o-obiegu-zamknietym>, data dostępu: 1.09.2024.
- [9] „Gospodarka o obiegu zamkniętym”, *Strona internetowa Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości*, [Online] <https://www.parp.gov.pl/goz#definicja>, data dostępu: 13.09.2024.

- [10] „Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów Ku gospodarce o obiegu zamkniętym: program „zero odpadów” dla Europy COM(2014)398”, 2014, [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:52014DC0398>, data dostępu: 1.09.2024.
- [11] „Komunikat Komisji Do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego I Komitetu Regionów Zamknięcie obiegu - plan działania UE dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym COM(2015)614”, 2015, [Online] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A52015DC0614>, data dostępu: 29.08.2024.
- [12] „Global Peatlands Assessment – The State of the World’s Peatlands: Evidence for action toward the conservation, restoration, and sustainable management of peatlands. Main Report”, 2022, DOI: 10.59117/20.500.11822/41222.
- [13] „Surowce mineralne Polski”, *Strona internetowa Państwowego Instytutu Geologicznego - Państwowego Instytutu Badawczego*, [Online] <https://www.pgi.gov.pl/surowce/strona-glowna.html>, data dostępu: 6.08.2024.
- [14] R. Bednarek, H. Dziadowiec, U. Pokojska, Z. Prusinkiewicz, *Badania ekologiczno-gleboznawcze*. Warszawa: PWN, 2004.
- [15] J. Hoffmann, H. Górecki, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, A. Sztuka, K. Kwiręg, R. Przybylski, „Sposób wytwarzania kwasów huminowych z węgla brunatnych”, PL 216479 (B1), 30.04.2014.
- [16] J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, K. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, J. Zieliński, M. Kaniewski, M. Braun-Giwerska, M. Biegun, „Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych”, PL 241814 (B1), 12.12.2022.
- [17] K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, „The utilization possibility of waste lignite as a raw material in the process of obtaining humic acids preparations”, *Polish Journal of Chemical Technology*, t. 14, nr 4, s. 1–6, 2012, DOI: 10.2478/v10026-012-0093-2.
- [18] M. Huculak-Mączka, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers”, *Journal of Soils and Sediments*, t. 18, nr 8, s. 2868–2880, 2018, DOI:10.1007/s11368-017-1907-x.

- [19] M. Huculak-Mączka, M. Braun, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Badania nad możliwością ekstrakcji substancji humusowych z wybranych surowców”, *Przemysł Chemiczny*, t. 97, nr 10, s. 1680–1683, 2018, DOI:10.15199/62.2018.10.9.
- [20] M. Huculak-Mączka, M. Braun-Giwerska, D. Nieweś, M. Mulica, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania kwasów humusowych”, *Proceedings of ECOpole*, t. 12, nr 2, s. 499–505, 2018, DOI:10.2429/proc.2018.12(2)049.
- [21] M. Huculak-Mączka, M. Braun, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny jakości kwasów huminowych”, w *Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, red. Z. Hubicki, Lublin: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 2018, s. 412–416.
- [22] M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, M. Braun-Giwerska, D. Szopa, A. Tyc, J. Hoffmann, „Assessment of the efficiency of humic acids extractions with fertilizer components”, *Ecological Chemistry and Engineering. A*, t. 27, nr 1/2, s. 1–9, 2020, DOI:10.2428/ecea.2020.27(1-2)1.
- [23] *Strona internetowa Międzynarodowego Towarzystwa Substancji Humusowych IHSS*, [Online] <https://humic-substances.org/>, data dostępu: 6.08.2024.
- [24] N. Nyoman Rupiasih, P. B. Vidyasagar, „A Review: Compositions, Structures, Properties and Applications of Humic Substances”, *Journal of Advances in Science and Technology*, t. 8, s. 16–25, 2005.
- [25] A. Piccolo, „The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science”, *Advances in Agronomy*, t. 75, s. 57–134, 2002.
- [26] E. Myślińska, *Laboratoryjne badania gruntów*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 2001.
- [27] R. Sutton, G. Sposito, „Molecular structure in soil humic substances: The new view”, *Environmental Science & Technology*, t. 39, nr 23, s. 9009–9015, 2005, DOI: 10.1021/es050778q.
- [28] J. Vašková, M. Stupák, M. Vidová Ugurbaş, D. Žatko, L. Vaško, „Therapeutic Efficiency of Humic Acids in Intoxications”, *Life*, 13, 971, 2023, DOI: 10.3390/life13040971.

- [29] F. Yang, C. Tang, M. Antonietti, „Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms”, *Chemical Society Reviews*, t. 50, nr 10, s. 6221–6239, 2021, DOI: 10.1039/d0cs01363c.
- [30] F. J. Stevenson, *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*. Nowy Jork: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [31] A. J. Simpson, W. Kingery, M. Hayes, M. Spraul, E. Humpfer, P. Dvortsak, R. Kerssebaum, M. Godejohann, M. Hofmann, „Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment”, *Naturwissenschaften*, t. 89, nr 2, s. 84–88, 2002, DOI: 10.1007/s00114-001-0293-8.
- [32] V. M. Semenov, A. S. Tulina, N. A. Semenova, L. A. Ivannikova, „Humification and nonhumification pathways of the organic matter stabilization in soil: A review”, *Eurasian Soil Science*, t. 46, nr 4, s. 355–368, 2013, DOI: 10.1134/S106422931304011X.
- [33] A. A. Helal, G. A. Murad, A. A. Helal, „Characterization of different humic materials by various analytical techniques”, *Arabian Journal of Chemistry*, t. 4, nr 1, s. 51–54, 2011, DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.06.018.
- [34] R. T. Lamar, J. Gralian, W. C. Hockaday, M. Jerzykiewicz, H. Monda, „Investigation into the role of carboxylic acid and phenolic hydroxyl groups in the plant biostimulant activity of a humic acid purified from an oxidized sub-bituminous coal”, *Frontiers Plant Science*, t. 15, 2024, DOI: 10.3389/fpls.2024.1328006.
- [35] E. I. Valenzuela, F. J. Cervantes, „The role of humic substances in mitigating greenhouse gases emissions: Current knowledge and research gaps”, *Science of the Total Environment*, t. 750, 2021, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141677.
- [36] B. A. G. De Melo, F. L. Motta, M. H. A. Santana, „Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments”, *Materials Science and Engineering C*, t. 62, s. 967–974, 2016, DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.001.
- [37] R. von Wandruszka, „Humic acids: Their detergent qualities and potential uses in pollution remediation”, *Geochemical Transactions*, t. 1, s. 10–15, 2000, DOI: 10.1039/b001869o.

- [38] Y. Guo, Z. Ma, B. Ren, B. Zhao, P. Liu, J. Zhang, „Effects of Humic Acid Added to Controlled-Release Fertilizer on Summer Maize Yield, Nitrogen Use Efficiency and Greenhouse Gas Emission”, *Agriculture*, t. 12, 448, 2022, DOI: 10.3390/agriculture12040448.
- [39] E. M. Selim, A. Ali Mosa, „Fertigation of humic substances improves yield and quality of broccoli and nutrient retention in a sandy soil”, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, t. 175, nr 2, s. 273–281, 2012, DOI: 10.1002/jpln.201100062.
- [40] X. Guo, H. Liu, S. Wu, „Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions”, *Science of The Total Environment*, t. 662, s. 501–510, 2019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.137.
- [41] E. Tipping, *Cation binding by humic substances*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [42] E. M. Peña-Méndez, J. Havel, J. Patočka, „Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine”, *Journal Applied Biomedicine*, t. 3, s. 13–24, 2005, DOI: 10.32725/jab.2005.002.
- [43] Z. Ding, E. F. Ali, Y. A. Almaroai, M. A. Eissa, & Amany, H. A. Abeed, „Effect of Potassium Solubilizing Bacteria and Humic Acid on Faba Bean (*Vicia faba* L.) Plants Grown on Sandy Loam Soils”, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, t. 21, s. 791–800, 2021, DOI: 10.1007/s42729-020-00401-z.
- [44] A. Mocek, S. Drzymała, P. Maszner, *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*. Poznań: Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, 2006.
- [45] J. Gerke, „Humic (organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes: An underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate”, *Soil Science*, t. 175, nr 9, s. 417–425, 2010, DOI: 10.1097/SS.0b013e3181f1b4dd.
- [46] F. Yang, S. Zhang, J. Song, Q. Du, G. Li, N. Tarakina, M. Antonietti, „Synthetic Humic Acids Solubilize Otherwise Insoluble Phosphates to Improve Soil Fertility”, *Angewandte Chemie - International Edition*, t. 58, s. 18813–18816, 2019, DOI: 10.1002/anie.201911060.
- [47] S. Zhou, S. Chen, Y. Yuan, Q. Lu, „Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity”, *Scientific Reports*, t. 5, 2015, DOI: 10.1038/srep17067.

- [48] M. Eshwar, M. Srilatha, K. B. Rekha, S. H. K. Sharma, „Characterization of Humic Substances by Functional Groups and Spectroscopic Methods”, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, t. 6, nr 10, s. 1768–1774, 2017, DOI: 10.20546/ijcmas.2017.610.213.
- [49] Y. Pu, J. Li, K. Dai, X. Gu, M. Liu, Q. Ji, Z. Zhou, C. Zhao, L. Zhang, S. Lin, „Application of humic acid increases the economic value and yield of superior tobacco as well as improves the chemical and processing quality”, *Crop Science*, t. 64, nr 1, s. 470–481, 2024, DOI: 10.1002/csc2.21164.
- [50] M. Verrillo, M. Salzano, D. Savy, V. Di Meo, M. Valentini, V. Cozzolino, A. Piccolo, „Antibacterial and antioxidant properties of humic substances from composted agricultural biomasses”, *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, t. 9, 28, 2022, DOI: 10.1186/s40538-022-00291-6.
- [51] M. Kazankapova, „Exploring the potential of humic substances as effective sorbents for reducing greenhouse gas emissions”, *Eurasian Journal of Ecology*, t. 77, nr 4, s. 41–51, 2023, DOI: 10.26577/eje.2023.v77.i4.04.
- [52] H. Fakour, T. F. Lin, „Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 279, s. 569–578, 2014, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.039.
- [53] S. J. Santosa, „Sorption kinetics of Cd(II) species on humic acid-based sorbent”, *Clean – Soil, Air, Water*, t. 42, nr 6, s. 760–766, 2014, DOI: 10.1002/clen.201200684.
- [54] E. A. Makrigianni, E. S. Papadaki, T. Chatzimitakos, V. Athanasiadis, E. Bozinou, S. I. Lalas, „Application of Humic and Fulvic Acids as an Alternative Method of Cleaning Water from Plant Protection Product Residues”, *Separations*, t. 9, 313, 2022, DOI: 10.3390/separations9100313.
- [55] I. Ćwieląg-Piasecka, A. Medyńska-Juraszek, M. Jerzykiewicz, M. Dębicka, J. Bekier, E. Jamroz, D. Kawałko, „Humic acid and biochar as specific sorbents of pesticides”, *Journal of Soils and Sediments*, t. 18, s. 2692–2702, 2018, DOI: 10.1007/s11368-018-1976-5.
- [56] S. Chianese, A. Fenti, P. Iovino, D. Musmarra, S. Salvestrini, „Sorption of organic pollutants by humic acids: A review”, *Molecules*, 25, 918, 2020, DOI: 10.3390/molecules25040918.

- [57] Red. M. Szuflicki, A. Malon, M. Tymiński, , *Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2023 r.*, t. 475–488. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, 2024.
- [58] J. Drobnik, A. Stebel, „Central European ethnomedical and officinal uses of peat, with special emphasis on the Tołpa peat preparation (TPP): An historical review”, *Journal of Ethnopharmacology*, 246, 2020, DOI: 10.1016/j.jep.2019.112248.
- [59] C. E. J. Van Rensburg, „The antiinflammatory properties of humic substances: A mini review”, *Phytotherapy Research*, 29, s. 791–795, , 2015, DOI: 10.1002/ptr.5319.
- [60] M. Verrillo, M. Parisi, D. Savy, G. Caiazzo, R. Di Caprio, M. Luciano, S. Cacciapuoti, G. Fabbrocini, A. Piccolo, „Antiflammatory activity and potential dermatological applications of characterized humic acids from a lignite and a green compost”, *Scientific Reports*, 12, 2152, 2022, DOI: 10.1038/s41598-022-06251-2.
- [61] R. G. P. T. Jayasooriya, M. G. Dilshara, C. Kang, S. Lee, y. H. Choi, Y. K. Jeong, G. Kim, „Fulvic acid promotes extracellular anti-cancer mediators from RAW 264.7 cells, causing to cancer cell death in vitro”, *International Immunopharmacology*, t. 36, s. 241–248, 2016, DOI: 10.1016/j.intimp.2016.04.029.
- [62] O. I. Klein, N. A. Kulikova, I. S. Filimonov, O. V. Koroleva, A. I. Konstantinov, „Long-term kinetics study and quantitative characterization of the antioxidant capacities of humic and humic-like substances”, *Journal of Soils and Sediments*, t. 18, s. 1355–1364, 2018, DOI: 10.1007/s11368-016-1538-7.
- [63] M. Aeschbacher, C. Graf, R. P. Schwarzenbach, M. Sander, „Antioxidant properties of humic substances”, *Environmental Science & Technology*, t. 46, nr 9, s. 4916–4925, 2012, DOI: 10.1021/es300039h.
- [64] O. I. Klein, N. A. Kulikova, A. I. Konstantinov, M. V. Zykova, I. V. Perminova, „A systematic study of the antioxidant capacity of humic substances against peroxy radicals: Relation to structure”, *Polymers*, t. 13, nr 19, 2021, DOI: 10.3390/polym13193262.
- [65] M. V. Zykova, I. A. Schepetkin, M. V. Belousov, S. V. Krivoshchekov, L. A. Logvinova, K. A. Bratishko, M. S. Yusubov, S. V. Romanenko, M. T. Quinn, „Physicochemical characterization and antioxidant activity of humic acids isolated from peat of various origins”, *Molecules*, t. 23, nr 4, 2018, DOI: 10.3390/molecules23040753.

- [66] I. V. Efimova, S. L. Khil'ko, O. V. Smirnova, „Antioxidant activity of humic acids in radical-chain oxidation processes”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, t. 85, nr 9, s. 1351–1354, 2012, DOI: 10.1134/S1070427212090091.
- [67] Y. Ji, A. Zhang, X. Chen, X. Che, K. Zhou, Z. Wang, „Sodium humate accelerates cutaneous wound healing by activating TGF- β /Smads signaling pathway in rats”, *Acta Pharmaceutica Sinica B*, t. 6, nr 2, s. 132–140, 2016, DOI: 10.1016/j.apsb.2016.01.009.
- [68] T. S. Murbach, R. Glávits, J. R. Endres, A. E. Clewell, G. Hirka, A. Vértési, E. Béres, I. P. Szakonyiné, „A toxicological evaluation of a fulvic and humic acids preparation”, *Toxicology Reports*, t. 7, s. 1242–1254, 2020, DOI: 10.1016/j.toxrep.2020.08.030.
- [69] S. Marcinčák, B. Semjon, D. Marcinčáková, A. Reitznerová, D. Mudroňová, J. Vašková, J. Nagy, „Humic Substances as a Feed Supplement and the Benefits of Produced Chicken Meat”, *Life*, t. 13, nr 4, 2023, DOI: 10.3390/life13040927.
- [70] H. X. Bai, Q. F. Chang, B. M. Shi, A. S. Shan, „Effects of fulvic acid on growth performance and meat quality in growing-finishing pigs”, *Livestock Science*, t. 158, nr 1–3, s. 118–123, 2013, DOI: 10.1016/J.LIVSCI.2013.10.013.
- [71] M. Çalişir, A. Akpınar, A. C. Talmaç, A. Lektumur Alpan, Ö. F. Göze, „Humic Acid Enhances Wound Healing in the Rat Palate”, *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, t. 2018, nr 1, 2018, DOI: 10.1155/2018/1783513.
- [72] M. Arif, M. Alagawany, M. E. Abd El-Hack, M. Saeed, M. A. Arain, S. S. Elnesr, „Humic acid as a feed additive in poultry diets: a review”, *Iranian Journal of Veterinary Research*, t. 20, nr 3, s. 167–172, 2019.
- [73] Z. Sun, B. Tang, H. Xie, „Treatment of waste gases by humic acid”, *Energy and Fuels*, t. 29, nr 3, s. 1269–1278, 2015, DOI: 10.1021/ef502299k.
- [74] R. Zhao, H. Liu, S. Ye, Y. Xie, Y. Chen, „Ca-Based Sorbents Modified with Humic Acid for Flue Gas Desulfurization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, t. 45, nr 21, s. 7120–7125, 2006, DOI: 10.1021/ie051253.
- [75] S. Kalembasa, S. Tengler, *Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu*. Siedlce: Wydawnictwo WSRP w Siedlach, 1992, 21, s. 20–22.
- [76] „Substancje próchniczne gleby”, *Strona internetowa Jerzego Webera*, [Online] <http://karnet.up.wroc.pl/~weber/humic-pl.htm>, data dostępu: 29.08.2024.

- [77] M. Mecozzi, M. Amici, E. Pietrantonio,, G. Romanelli, „An ultrasound assisted extraction of the available humic substance from marine sediments”, *Ultrasonics Sonochemistry*, t. 9, nr 1, s. 11–18, 2002, DOI: 10.1016/S1350-4177(01)00098-0.
- [78] S. Kuwatsuka, A. Watanabe, K. Itoh, S. Arai, „Comparison of Two Methods of Preparation of Humic and Fulvic Acids, IHSS Method and NAGOYA Method”, *Soil Science and Plant Nutrition*, t. 38, nr 1, s. 23–30, 1992, DOI: 10.1080/00380768.1992.10416948.
- [79] K. Aftab, J. Javed, U. H. Siddiqua, A. Malik, A. Hassan, M. R. Khan, R. Busquets, N. Ahmad, A. Haque, „Process optimization and method validation for efficient valorization of low-grade coal into humic substances”, *Fuel*, t. 369, 2024, DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131796.
- [80] B. K. Tiwari, „Ultrasound: A clean, green extraction technology”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, t. 71, s. 100–109, 2015, DOI: 10.1016/j.trac.2015.04.013.
- [81] V. Romarís-Hortas, A. Moreda-Piñeiro, P. Bermejo-Barrera, „Application of microwave energy to speed up the alkaline extraction of humic and fulvic acids from marine sediments”, *Analytica Chimica Acta*, t. 602, nr 2, s. 202–210, 2007, DOI: 10.1016/j.aca.2007.09.022.
- [82] J. Havel, D. Fetsch, E. M. Peña-Méndez, P. Lubal, J. Havliš, „Recent Developments in Humic Acid Characterization. Acidobasic and Complexation Properties, Separation and Reliable Fingerprints by Capillary Electrophoresis and MALDI-TOF Mass Spectrometry”, *Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments and Waters*. Atlanta: IHSS, s. 77–82, 2001.
- [83] K. Hamberger, „Petrografia”, *SUROWCE MINERALNE ŚWIATA Węgiel brunatny*, red. A. Bolewski. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 1981.
- [84] O. C. Kopp, „Coal”, *Encyclopaedia Britannica*, [Online] <https://www.britannica.com/science/coal-fossil-fuel>, data dostępu: 19.2024.
- [85] „Skały osadowe - Torfy i węgle”, *Strona internetowa Muzeum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego Państwowego Instytutu Badawczego*, [Online] <https://www.pgi.gov.pl/muzeum/kopalnia-wiedzy-1/10487-skały-osadowe.html?start=8>, data dostępu: 15.08.2024.

- [86] R. Fernández-Escobar, M. Benlloch, D. Barranco, A. Dueñas, J.A. Gutiérrez Gañán, „Response of olive trees to folk application of humic substances extracted from leonardite”, *Scientia Horticulturae*, t. 66, nr 3-4, s. 191–200, 1996, DOI: 10.1016/S0304-4238(96)00914-4.
- [87] B. B. K. Huat, S. Kazemian, A. Prasad, M. Barghchi, „State of an art review of peat: General perspective”, *International Journal of the Physical Sciences*, t. 6, nr 8, s. 1988–1996, 2011, DOI: 10.5897/IJPS11.192.
- [88] F. Tanneberger i in., „The peatland map of Europe”, *Mires and Peat*, t. 19, s. 1–17, 2017, DOI: 10.19189/MaP.2016.OMB.264.
- [89] M. Lourenco, J. M. Fitchett, S. Woodborne, „Peat definitions: A critical review”, *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, t. 47, nr 4, s. 506–520, 2023, DOI: 10.1177/03091333221118353.
- [90] M. Malawska, B. Wilłomirski, „Geochemistry and geochemical differentiation on major elements in selected peat bog profiles (south-east of Poland)”, *Soil Science and Plant Nutrition*, t. 50, nr 6, s. 925–930, 2004, DOI: 10.1080/00380768.2004.10408555.
- [91] “BGR Energy Data 2023 – German and Global Energy Supplies”, Strona internetowa BGR – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2024, DOI:10.25928/es-2023-tab-en.
- [92] E. J. Sobczyk, M. Nieć, „Źródła, ewolucja i istota kodeksu JORC”, *Górnictwo Odkrywkowe*, nr 4, s. 24–28, 2017.
- [93] O. C. Kopp, „World distribution of coal”, *Encyclopaedia Britannica*, [Online] <https://www.britannica.com/science/coal-fossil-fuel/World-distribution-of-coal>, data dostępu: 19.08.2024.
- [94] „Annual Report 2023”, Strona internetowa European Association for Coal and Lignite AISBL, Bruksela, 2024.
- [95] M. Widera, P. Urbański, S. Mazurek, W. Naworyta, „Polish lignite resources, mining and energy industries – what is next?”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi - Mineral Resources Management*, t. 40, s. 5–28, 2024, DOI: 10.24425/gsm.2024.150826.
- [96] Y. Abe, „Method for producing humic acid liquid”, JP 2005/089615 (A), 7.04.2005.

- [97] A. I. Petrov, K. N. Torop, L. Iosifovich Rabenko, V. N. Vary'gin, V. P. Sevastyanov, „Method for comprehensively processing brown coal and leonardite into humic fertilizers and preparations and into fuel briquettes”, EP 3135655 (B1), 23.12.2020.
- [98] J. Wikierak, H. Stopa, P. Malinowski, Z. Wadach, B. Frańczak-Szatko, E. Sarkowicz, B. Sobiechowska, R. Koziół, P. Janiga, „Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego ”, PL 234524 (B1), 31.03.2020.
- [99] Z. Bik, A. Bik, A. Bik, A. Bik, R. Tomaszewski, W. Urbaniak, K. Masłowski, K. Masłowska, M. Olejarczyk, „Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego”, PL 441251 (A1), 23.05.2022.
- [100] S. Yangui, J. Shanshan, L. Hao, W. Ping, „High-efficiency extraction method of humic acid”, CN 111675813 (A), 18.09.2020.
- [101] N. V. Proselkov, V. E. Glukhovtsev, N. V. Kapkin, S. V. Chestyunin, A. N. Kalinin, O. A. Panov, V. A. Filippov, V. I. Filianov, A. V. Novikov, „Method of production of concentrate of humic acid from brown coal and line of production of concentrate of humic acid”, RU 2473527 (C2), 27.01.2013.
- [102] J. Chwastowski, P. Dulian, A. Kabut, T. Szadurski, P. Staroń, „Sposób otrzymywania utlenionych kwasów humusowych (huminowych i fulwowych) stabilizowanych enzymatycznie oraz stabilizowane enzymatycznie utlenione kwasy humusowe”, PL 440946 (A1), 14.04.2022.
- [103] S. Atares Real, J. R. Martin Perez, J. Romero Lopez, I. Salaet Madorran, M. Ferrer Gines, M. A. Naranjo Olivero, „Improved method for extracting humic substances from carbon”, WO 2018/073463 (A1), 26.04.2018.
- [104] A. A. Dochnych, „Method for obtaining humic preparation containing humic acids and peat mineral components”, RU 2790724 (C1), 28.02.2023.
- [105] B. Jung, K. Jung, „Method for producing liquid humic acid fertilizer from coal waste pumice”, KR 102093800 (B1), 27.03.2020.
- [106] J. Juszczynski, M. Juszczynska, E. Kurasz, V. Belyavskiy, T. Kraszewski, Z. Sroka, H. Szkoda, „Sposób wytwarzania kwasów fulwowych z torfu metodami mechanochemicznymi oraz aparat do wytwarzania kwasów fulwowych z torfu”, PL 242443 (B1), 20.02.2023.
- [107] F. Yazaki, „Method for producing fulvic acid from low-grade coal using high-temperature water under pressure”, JP 2004/269484 (A), 30.09.2004.

- [108] D. Mikła, „Sposób wytwarzania zawiesinowego nawozu wapniowego zawierającego substancje humusowe”, PL 234654 (B1), 31.03.2020.
- [109] H. Ninnemann, R. Sorge, P. Langer, „Method for obtaining organic fertilizer with humic character”, EP 3448831 (B1), 1.09.2021.
- [110] K. Olęcka-Kaźmierska, J. Kaźmierski, „Preparat humusowy i sposób jego wytwarzania”, PL 221828 (B1), 31.05.2016.
- [111] A. Marszałek-Gubiec, T. P. Olejnik, T. W. Gluba, A. Z. Obraniak, R. D. Siuda, „Sposób wytwarzania granulowanego nawozu mineralnego”, PL 241757 (B1), 22.05.2019.
- [112] D. Augustyn, H. Urbaniak, H. Martyniuk, H. Dzik, „How to make a microelement fertilizer”, PL 107698 (B1), 29.02.1980.
- [113] „Humic-based Biostimulants Market Size, Share, Industry Growth Analysis, Trends Report by Type (Humic Acid, Fulvic Acid, Potassium Humate), Application (Seed Treatment, Soil Treatment, Foliar Spray), Form, Crop Type, and Region (North America, Europe, APAC South America, Row) - Global Forecast to 2027”, 2023, [Online] <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/humic-based-biostimulants-market-45726696.html>, data dostępu: 29.08.2024.
- [114] „Humic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By Form (Powdered, Granular, Liquid), By Grade (Technical Grade, Food Grade, Biotech Grade, Others), By Application (Agriculture, Animal Feed, Pharmaceuticals (Includes Dietary Supplements), Horticulture (Gardening), Other Applications), By Distribution Channel (Offline, Online) and By Region(North America, Europe, APAC, Middle East and Africa, LATAM) Forecasts, 2024-2032”, 2024, [Online] <https://straitresearch.com/report/humic-acid-market>, data dostępu: 30.08.2024.
- [115] „Humic Acid Market Report by Form (Powdered, Granular, Liquid), Sales Channel (Direct, Indirect), Application (Agriculture, Animal Feed, Pharmaceuticals, Horticulture, and Others), and Region 2024-2032”, 2024, [Online] <https://www.imarcgroup.com/humic-acid-market>, data dostępu: 31.08.2024.
- [116] „Humic Acid Market- Global Industry Analysis and Forecast (2024-2030)-by Type, Application and Region”, 2023, [Online] <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-humic-acid-market/54979/>, data dostępu: 31.08.2024.

- [117] K. Pulidini, M. Verma, „Humic Acid Market - By Application (Agriculture, Ecological Bioremediation, Horticulture, Dietary Supplements) & Forecast, 2024 – 2032”, 2024, [Online] <https://www.gminsights.com/toc/detail/humic-acid-market>, data dostępu: 31.08.2024.
- [118] Informacje handlowe o produktach firmy Bayer AG, [Online] <https://www.bayer.com/en/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [119] Informacje handlowe o produktach firmy Biolchim SPA, [Online] <https://www.biolchim.com/en/>, data dostępu: 29.08.2024.
- [120] Informacje handlowe o produktach firmy Borregaard, [Online] <https://www.borregaard.com/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [121] Informacje handlowe o produktach firmy FMC Corporation, [Online] <https://ag.fmc.com/in/en>, data dostępu: 30.08.2024.
- [122] Informacje handlowe o produktach firmy Haifa Group, [Online] <https://www.haifa-group.com/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [123] Informacje handlowe o produktach firmy Humintech GmbH, [Online] <https://www.humintech.com/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [124] Informacje handlowe o produktach firmy Koppert B.V., [Online] <https://www.koppert.com/>, data dostępu: 29.08.2024.
- [125] Informacje handlowe o produktach firmy Sikko Industries Ltd., [Online] <https://www.sikkoindia.co.in/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [126] Informacje handlowe o produktach firmy UPL Ltd., [Online] <https://www.upl-ltd.com/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [127] Informacje handlowe o produktach firmy Valagro USA Inc., [Online] <https://www.syngentabiologicals.com/usa/en-us/>, data dostępu: 29.08.2024.
- [128] Informacje handlowe o produktach firmy Denkavit Netherlands BV, [Online] <https://denkavit.com/en/>, data dostępu: 31.08.2024.
- [129] Informacje handlowe o produktach firmy GITES GmbH, [Online] <https://gites-gmbh.de/>, data dostępu: 31.08.2024.
- [130] Informacje handlowe o produktach firmy Life Force Group LLC., [Online] https://lifeforce.pro/main_eng, data dostępu: 31.08.2024.
- [131] Informacje handlowe o produktach firmy Saint Humic Acid, [Online] <https://www.humicacid.org/>, data dostępu: 30.08.2024.

- [132] Informacje handlowe o produktach firmy Humic Solution, [Online] <https://humicsolution.eu/en/>, data dostępu: 30.08.2024.
- [133] J. Hunt, M. Duponte, D. Sato, i A. Kawabata, „The Basics of Biochar : A Natural Soil Amendment”, *Soil and Crop Management*, t. 30, s. 1–4, 2010.
- [134] H. P. Schmidt, C. Kammann, N. Hagemann, J. Leifeld, T. D. Bucheli, M. A. S. Monedero, M. L. Cayuela, „Biochar in agriculture – A systematic review of 26 global meta-analyses”, *GCB Bioenergy*, t. 13, nr 11, s. 1708–1730, 2021, DOI: 10.1111/gcbb.12889.
- [135] D. Kufka i M. Bucha, „Piroliza wybranych surowców oraz możliwości aplikacyjne wytworzonego biowęgla”, *Górnictwo Odkrywkowe*, nr 1, s. 5–10, 2016.
- [136] J. Czarnocka, „Zastosowanie pirolizy mikrofalowej do przetwarzania biomasy”, *The Archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji*, t. 67, nr 1, s. 11–21, 2015.
- [137] „What is Biochar?”, *Strona internetowa European Biochar Industry Consortium*, [Online] <https://www.biochar-industry.com/biochar/>, data dostępu: 18.09.2024.
- [138] S. K. Das, G. K. Ghosh, „Development and evaluation of biochar-based secondary and micronutrient enriched slow release nano-fertilizer for reduced nutrient losses”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, t. 13, nr 3, s. 12193–12204, 2023, DOI: 10.1007/s13399-021-01880-5.
- [139] R. Labanya, P. C. Srivastava, S. P. Pachauri, A. K. Shukla, M. Shrivastava, P. Srivastava, „Valorisation of phyto-biochars as slow release micronutrients and sulphur carrier for agriculture”, *Environmental Technology*, t. 44, nr 16, s. 2431–2440, 2023, DOI: 10.1080/09593330.2022.2029953.
- [140] H. P. Schmidt, „55 Uses of Biochar”, *Ithaka Journal*, t. 1, s. 286–289, 2012.
- [141] P. Sashidhar, M. Kochar, B. Singh, M. Gupta, D. Cahill, A. Adholeya, M. Dubey, „Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives”, *Science of The Total Environment*, t. 703, 2020, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134892.
- [142] X. Jiang, M. L. Haddix, M. F. Cotrufo, „Interactions between biochar and soil organic carbon decomposition: Effects of nitrogen and low molecular weight carbon compound addition”, *Soil Biology and Biochemistry*, t. 100, s. 92–101, 2016, DOI: 10.1016/j.soilbio.2016.05.020.

- [143] D. Berslin, A. Reshmi, B. Sivaprakash, N. Rajamohan, P. S. Kumar, „Remediation of emerging metal pollutants using environment friendly biochar- Review on applications and mechanism”, *Chemosphere*, t. 290, 2022, DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133384.
- [144] M. Dębowski, H. Pawlak-Kruczek, M. Czerep, A. Brzdękiewicz, Z. Słomczyński, „Technologie produkcji biowęgla — zalety i wady”, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*. Warszawa-Opole, t. 26, s. 26–39, 2016.
- [145] „Polska Norma PN-EN ISO 21660-3:2021 Stałe paliwa wtórne - Oznaczenie zawartości wilgoci metodą suszarkową - Część 3: Wilgoć w próbce do analizy ogólnej”.
- [146] „Polska Norma PN-ISO 1171:2002 Paliwa stałe - Oznaczanie popiołu”.
- [147] „Norma ISO 19822:2018 Fertilizers and soil conditioners — Determination of humic and hydrophobic fulvic acids concentrations in fertilizer materials”.
- [148] „Vario EL cube CHNS elemental analyzer”, *Strona internetowa firmy Elementar*, [Online] <https://www.elementar.com/en-gb/products/organic-elemental-analyzers/vario-el-cube>, data dostępu 28.08.2024.
- [149] M. Żylewski, „Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)”, *Laboratoria Aparatura Badania*, t. 23, nr 3, s. 42–46, 2018.
- [150] J. Pertusatti, A. G. S. Prado, „Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach”, *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 314, nr 2, s. 484–489, 2007, DOI: 10.1016/j.jcis.2007.06.006.
- [151] „Spektroskopia FTIR”, *Strona internetowa firmy Mettler Toledo*, [Online] https://www.mt.com/pl/pl/home/applications/L1_AutoChem_Applications/ftir-spectroscopy.html, data dostępu: 29.08.2024.
- [152] D. Matyka-Sarzyńska, „Badanie elektrochemicznych właściwości murszy metodą miareczkowania potencjometrycznego”, *Acta Agrophysica*, t. 2, nr 3, s. 611–618, 2003.
- [153] E. Myślińska, „Parametry fizyczne torfów i ocena metod ich oznaczania”, *Przegląd Geologiczny*, nr 7, s. 676–682, 1999.
- [154] C. H. Fuchsman, *Peat Industrial Chemistry and Technology*. Nowy Jork: Academic Press, 1980.

- [155] Y. Sutejo, A. Saggaff, W. Rahayu, Hanafiah, „Physical and chemical characteristics of fibrous peat”, *AIP Conference Proceedings*, 1903 2017, DOI: 10.1063/1.5011609.
- [156] M. Zajączkowski, M. Sikora, Z. Kasztelewicz, „Analiza porównawcza górnictwa i energetyki opartej na węglu brunatnym w Australii i w Polsce”, *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, t. 20, nr 3, s. 29–40, 2017.
- [157] Red. S. Jasieńko, *Chemia i fizyka węgla*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.
- [158] V. N. L. Wong, R. S. B. Greene, R. C. Dalal, B. W. Murphy, „Soil carbon dynamics in saline and sodic soils: a review”, *Soil Use and Management*, t. 26, nr 1, s. 2–11, 2010, DOI: 10.1111/J.1475-2743.2009.00251.X.
- [159] R. Setia, P. Marschner, „Carbon mineralization in saline soils as affected by residue composition and water potential”, *Biology and Fertility of Soils*, t. 49, s. 71–77, 2013, DOI: 10.1007/s00374-012-0698-x.
- [160] O. Pedersen, M. Sauter, T. D. Colmer, M. Nakazono, „Regulation of root adaptive anatomical and morphological traits during low soil oxygen”, *New Phytologist*, t. 229, nr 1, s. 42–49, 2020, DOI: 10.1111/nph.16375.
- [161] K. M. Rath, J. Rousk, „Salt effects on the soil microbial decomposer community and their role in organic carbon cycling: A review”, *Soil Biology and Biochemistry*, t. 81, s. 108–123, 2015, DOI: 10.1016/j.soilbio.2014.11.001.
- [162] K. Singh, „Microbial and Enzyme Activities of Saline and Sodic Soils”, *Land Degradation & Development*, t. 27, nr 3, s. 706–718, 2015, DOI: 10.1002/ldr.2385.
- [163] X. Q. Lu, J. V. Hanna, W. D. Johnson, „Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study”, *Applied Geochemistry*, t. 15, nr 7, s. 1019–1033, 2000, DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00103-1.
- [164] P. Boguta, Z. Sokołowska, „Interactions of Zn(II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties”, *PLoS ONE*, t. 11, nr 4, 2016, DOI: 10.1371/journal.pone.0153626.
- [165] J. A. Rice, P. MacCarthy, „Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances”, *Organic Geochemistry*, t. 17, nr 5, s. 635–648, 1991, DOI: 10.1016/0146-6380(91)90006-6.

- [166] M. Klavins, O. Purmalis, „Properties and structure of raised bog peat humic acids”, *Journal of Molecular Structure*, t. 1050, s. 103–113, 2013, DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.07.021.
- [167] O. Francioso, C. Ciavatta, D. Montecchio, V. Tugnoli, S. Sánchez-Cortés, C. Gessa, „Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, ¹H-NMR and DTA analyses”, *Bioresource Technology*, t. 88, nr 3, s. 189–195, 2003, DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00004-X.
- [168] C. Zaccone, T. M. Miano, W. Shotyk, „Qualitative comparison between raw peat and related humic acids in an ombrotrophic bog profile”, *Organic Geochemistry*, t. 38, nr 1, s. 151–160, 2007, DOI: 10.1016/j.orggeochem.2006.06.023.
- [169] J. Hladký, L. Pospíšilová, T. Liptaj, „Spectroscopic characterization of natural humic substances”, *Journal of Applied Spectroscopy*, t. 80, nr 1, s. 8–14, 2013.
- [170] D. A. N. Ussiri, C. E. Johnson, „Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods”, *Geoderma*, t. 111, nr 1-2, s. 123–149, 2003, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00257-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00257-4).
- [171] V. Enev, L. Pospíšilová, M. Klučáková, T. Liptaj, L. Doskočil, „Spectral characterization of selected humic substances”, *Soil and Water Research*, t. 9, nr 1, s. 9–17, 2014, DOI: 10.17221/39/2013-swr.
- [172] P. Boguta, Z. Sokołowska, K. Skic, „Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry, quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids”, *PLoS ONE*, t. 12, nr 12, 2017, DOI: 10.1371/journal.pone.0189653.
- [173] O. T. Ore, A. O. Adeola, O. Fapohunda, D. T. Adedipe, A. A. Bayode, F. M. Adebisi, „Humic substances derived from unconventional resources: extraction, properties, environmental impacts, and prospects”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 30, nr 21, s. 59106–59127, 2023, DOI: 10.1007/s11356-023-26809-5.
- [174] S. Balicki, „Optymalizacja procesów jednostkowych w technologii organicznej”, *Przemysł Chemiczny*, t. 100, nr 5, s. 490–497, 2021, DOI: 10.15199/62.2021.5.10.
- [175] J. Prakash Maran, S. Manikandan, K. Thirugnanasambandham, C. Vigna Nivetha, R. Dinesh, „Box-Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide”, *Carbohydrate Polymers*, t. 92, nr 1, s. 604–611, 2013, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.09.020.

- [176] J. Prakash Maran, V. Sivakumar, R. Sridhar, V. Prince Immanuel, „Development of model for mechanical properties of tapioca starch based edible films”, *Industrial Crops and Products*, t. 42, s. 159–168, 2013, DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.05.011.
- [177] E. V. Rokhina, M. Sillanpää, M. C. M. Nolte, J. Virkutyte, „Optimization of pulp mill effluent treatment with catalytic adsorbent using orthogonal second-order (Box-Behnken) experimental design”, *Journal of Environmental Monitoring*, t. 10, nr 11, s. 1304–1312, 2008, DOI: 10.1039/b811556g.
- [178] T. Rashid, F. Sher, M. Jusoh, T. Ali Joya, S. Zhang, T. Rasheed, E. C. Lima, „Parametric optimization and structural feature analysis of humic acid extraction from lignite”, *Environmental Research*, t. 220, 2023, DOI: 10.1016/j.envres.2022.115160.
- [179] L. J. Huey, O. H. Ahmed, N. M. Ab. Majid, „Effects of Extractants on the Yields and Selected Chemical Characteristics of Humic Acids Isolated from Tropical Saprist Peat”, *American Journal of Applied Sciences*, t. 7, nr 7, s. 933–936, 2010, DOI: 10.3844/ajassp.2010.933.936.
- [180] E. Sarlaki, A. Sharif Paghaleh, M. H. Kianmehr, K. Asefpour Vakilian, „Valorization of lignite wastes into humic acids: Process optimization, energy efficiency and structural features analysis”, *Renewable Energy*, t. 163, s. 105–122, 2021, DOI: 10.1016/j.renene.2020.08.096.
- [181] C. Kolokassidou, I. Pashalidis, C. N. Costa, A. M. Efstathiou, G. Buckau, „Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid”, *Thermochimica Acta*, t. 454, nr 2, s. 78–83, 2007, DOI: 10.1016/j.tca.2006.12.022.
- [182] A. B. Solanki, J. R. Parikh, R. H. Parikh, „Formulation and Optimization of Piroxicam Proniosomes by 3-Factor, 3-Level Box-Behnken Design”, *AAPS PharmSciTech*, t. 8, nr 4, 2007, DOI: 10.1208/pt0804086.
- [183] J. D. Kechagias, N. Vidakis, „Parametric optimization of material extrusion 3D printing process: an assessment of Box-Behnken vs. full-factorial experimental approach”, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, t. 121, nr 5–6, s. 3163–3172, 2022, DOI: 10.1007/s00170-022-09532-2.
- [184] D. Yang, Q. Chen, R. Liu, L. Song, Y. Zhang, X. Dai, „Ammonia recovery from anaerobic digestate: State of the art, challenges and prospects”, *Bioresour Technol*, t. 363, 2022, DOI: 10.1016/j.biortech.2022.127957.

- [185] D. Nieweś, M. Biegun, K. Marecka, J. Hoffmann, „Ultrasound-Assisted Synthesis of Humic-Silica Composites by the Isolation of Humic Substances from Peat and Lignite”, *ChemPlusChem*, t. 89, nr 6, 2024, DOI: 10.1002/cplu.202300715.
- [186] L. G. Sivakova, N. P. Lesnikova, N. M. Kim, G. M. Rotova, „Physicochemical properties of the humic substances of peat and brown coal”, *Solid Fuel Chemistry*, t. 45, s. 1–6, 2011, DOI: 10.3103/S0361521911010125.
- [187] Q. Wu, Y. Zhang, Z. Zhao, M. Xie, D. Hou, „Estimation of Relative Chlorophyll Content in Spring Wheat Based on Multi-Temporal UAV Remote Sensing”, *Agronomy*, t. 13, nr 1, 2023, DOI: 10.3390/agronomy13010211.
- [188] D. M. Pham, T. Kasai, M. Yamaura, A. Katayama, „Humic: No longer inactive natural organic matter”, *Chemosphere*, t. 269, 2021, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128697.
- [189] J. Weber, E. Jamroz, A. Kocowicz, M. Dębicka, J. Bekier, I. Ćwieląg-Piasecka, A. Ukalska-Jaruga, L. Mielnik, R. Bejger, M. Jerzykiewicz, „Optimized isolation method of humin fraction from mineral soil material”, *Environmental Geochemistry and Health*, t. 44, s. 1289–1298, 2022, DOI: 10.1007/s10653-021-01037-3.
- [190] E. Klem-Marciniak, M. Biegun, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Degree of complexation of microelement ions by biodegradable IDHA chelator in water and simulated fertilization environment”, *Polish Journal of Chemical Technology*, t. 25, nr 4, s. 61–66, 2023, DOI: 10.2478/pjct-2023-0039.
- [191] E. Klem-Marciniak, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „The Aerobic biodegradation of EDDHA and EDDHSA in water under the static test conditions”, *Desalination and Water Treatment*, t. 134, s. 1–6, 2018, DOI: 10.5004/dwt.2018.22280.
- [192] S. Clemens, M. Weber, „The essential role of coumarin secretion for Fe acquisition from alkaline soil”, *Plant Signaling & Behaviour*, t. 11, nr 2, 2016, DOI: 10.1080/15592324.2015.1114197.
- [193] N. J. Barrow, A. E. Hartemink, „The effects of pH on nutrient availability depend on both soils and plants”, *Plant and Soil*, t. 487, s. 21–37, 2023, DOI: 10.1007/s11104-023-05960-5.
- [194] E. Ślęzak, J. Poluszyńska, „Możliwości sorpcyjne biowęglu w usuwaniu zanieczyszczeń ze środowiska wodnego”, *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych*. Warszawa-Opole, t. 33, s. 62–72, 2018.

- [195] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, P. Boguta, „Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects”, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, t. 19, s. 191–215, 2020, DOI: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [196] Z. Tan, S. Yuan, M. Hong, L. Zhang, Q. Huang, „Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd”, *Journal of Hazardous Materials*, t. 384, 2020, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121370.
- [197] P. Boguta, Z. Sokołowska, „Optymalizacja procesu miareczkowania potencjometrycznego kwasów huminowych w obecności substancji silnie buforujących”, *Acta Agrophysica*, t. 16, nr 2, s. 243–253, 2010.
- [198] A. Szatanik-Kloc, Z. Sokołowska, N. Hrebela, „Wpływ pH w warunkach stresu kadmowego na ładunek powierzchniowy korzeni jęczmienia (*Hordeum vulgare* L.)”, *Acta Agrophysica*, t. 10, nr 2, s. 473–482, 2007.
- [199] R. Wood, O. Mašek, V. Erastova, „Developing a molecular-level understanding of biochar materials using public characterization data”, *Cell Reports Physical Science*, t. 5, 2024, DOI: 10.1016/j.xcrp.2024.102036.
- [200] M. Cybulak, Z. Sokołowska, P. Boguta, „The influence of biochar on the content of carbon and the chemical transformations of fallow and grassland humic acids”, *Scientific Reports*, t. 11, 2021, DOI: 10.1038/s41598-021-85239-w.
- [201] M. Li, Q. Liu, Z. Lou, Y. Wang, Y. Zhang, G. Qian, „Method to characterize acid-base behavior of biochar: Site modeling and theoretical simulation”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, t. 2, nr 11, s. 2501–2509, 2014, DOI: 10.1021/sc500432d.
- [202] D. Matyka-Szarzyńska, Z. Sokołowska, „Właściwości fizykochemiczne utworów murszowych o różnym stopniu wtórnego przeobrażenia”, *Acta Agrophysica*, t. 123, 2005.
- [203] Z. Chen, X. Xiao, B. Chen, L. Zhu, „Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures”, *Environmental Science & Technology*, t. 49, nr 1, s. 309–317, 2015, DOI: 10.1021/es5043468.
- [204] A. Maciejewska, *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1998.

SPIS TABEL

Tab. 1. Porównanie torfowisk typu wysokiego i niskiego (opracowanie własne na podstawie [26, 57])	26
Tab. 2. Kraje o największej sumarycznej powierzchni torfowisk na świecie (według danych z 2022 roku) [12]	28
Tab. 3. Całkowite wydobycie torfu w poszczególnych województwach Polski w 2023 roku (opracowanie własne na podstawie [57]).....	33
Tab. 4. Globalne zasoby węgla brunatnego w 2022 roku (zasoby przypuszczalne) [91]....	36
Tab. 5. Wydobycie węgla brunatnego z polskich złóż w 2023 roku [57]	39
Tab. 6. Wybrane najbardziej znaczące przedsiębiorstwa funkcjonujące na rynku substancji humusowych (opracowanie własne na podstawie [114-117]).....	49
Tab. 7. Przykładowe produkty humusowe przeznaczone do zastosowania w rolnictwie w uprawie roślin (opracowanie własne na podstawie [118-127])	51
Tab. 8. Zawartość wilgoci i popiołu w badanych próbkach torfu i węgla brunatnego (w stanie roboczym i stanie suchym)	69
Tab. 9. Zawartość pierwiastków C, H, N, S i O w badanych próbkach torfu i węgla brunatnego (w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy próbek).....	70
Tab. 10. Ekstrahenty oraz czynniki zakwaszające założone w doświadczeniach nad otrzymywaniem kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego	76
Tab. 11. Zawartość pierwiastków C, H, N, S i O w kwasach huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariacie prowadzenia procesu ich otrzymywania	77
Tab. 12. Stosunki atomowe H/C, O/C oraz C/N dla kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego w I i II wariacie prowadzenia procesu ich otrzymywania	78
Tab. 13. Oznaczenia i wartości zmiennych niezależnych dla przyjętego planu Boxa- Behnkena	90
Tab. 14. Zaprojektowana macierz eksperymentu z odkodowanymi wartościami zmiennych niezależnych.....	91
Tab. 15. Macierz eksperymentu z eksperymentalnymi i przewidywanymi wartościami wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu.....	94
Tab. 16. Macierz eksperymentu z eksperymentalnymi i przewidywanymi wartościami wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego	95
Tab. 17. Oceny efektów badanych parametrów procesowych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z torfu	97

Tab. 18. Oceny efektów badanych parametrów procesowych na wydajność otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego	98
Tab. 19. Analiza wariancji dla zaproponowanych dla torfu i węgla brunatnego modeli wielomianowych opisujących zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych od wybranych parametrów procesu ekstrakcji.....	103
Tab. 20. Wartości parametrów technologicznych optymalne dla etapu ekstrakcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i węgla brunatnego	104
Tab. 21. Wydajność otrzymywania biowęgla w procesach pirolizy w zależności od rodzaju użytego substratu oraz temperatury procesu.....	109
Tab. 22. Bilans masowy etapu mieszania ekstrahenta w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	124
Tab. 23. Bilans masowy etapu ekstrakcji w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	124
Tab. 24. Bilans masowy etapu rozdziału faz I w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	124
Tab. 25. Bilans masowy etapu zakwaszenia w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	125
Tab. 26. Bilans masowy etapu rozdziału faz II w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	125
Tab. 27. Bilans masowy etapu suszenia żelu kwasów huminowych w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	125
Tab. 28. Bilans masowy etapu suszenia pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	126
Tab. 29. Bilans masowy etapu mielenia suchej pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	126
Tab. 30. Bilans masowy etapu pirolizy w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu.....	126

Tab. 31. Bilans masowy etapu mieszania ekstrahenta w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	131
Tab. 32. Bilans masowy etapu ekstrakcji w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	131
Tab. 33. Bilans masowy etapu rozdziału faz I w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	132
Tab. 34. Bilans masowy etapu zakwaszenia w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	132
Tab. 35. Bilans masowy etapu rozdziału faz II w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	132
Tab. 36. Bilans masowy etapu suszenia żelu kwasów huminowych w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	133
Tab. 37. Bilans masowy etapu suszenia pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	133
Tab. 38. Bilans masowy etapu mielenia suchej pozostałości poprocesowej w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	133
Tab. 39. Bilans masowy etapu pirolizy w koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego oraz technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	134

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Hipotetyczna budowa supramolekularnego asocjatu substancji humusowych (kolor czerwony: kationy metali; kolor brązowy: aromatyczne ugrupowania ligninowe; kolor niebieski: polipeptydy; kolor zielony: łańcuchy alifatyczne; kolor czarny: cukry złożone) [31].....	6
Rys. 2. Hipotetyczny model kwasów huminowych zaproponowany przez F. J. Stevensona [30].....	8
Rys. 3. Molekuły kwasów huminowych w środowisku o różnym odczynie (A: zasadowe pH, wzajemne odpychanie się ładunków; B: obniżanie pH, agregacja wewnątrz cząsteczki; C: dalsze obniżanie pH, agregacja między cząsteczkami; D: kwasowe pH, strącanie żelu kwasów huminowych) [36]	10
Rys. 4. Genetyczny szereg uwęglenia martwej materii organicznej (opracowanie własne na podstawie [75, 85])	24
Rys. 5. Rozmieszczenie torfowisk i torfu w glebach na Ziemi [12].....	27
Rys. 6. Rozmieszczenie torfowisk w Europie [88].....	29
Rys. 7. Rozmieszczenie głównych torfowisk w Polsce [90]	30
Rys. 8. Zasoby bilansowe i wydobycie torfu w Polsce w latach 1995-2023 [13]	32
Rys. 9. Główne złoża węgla na świecie z uwzględnieniem złóż węgla brunatnego [93]....	35
Rys. 10. Główne złoża węgla brunatnego w Polsce według stanu na koniec 2023 roku [95].....	37
Rys. 11. Zasoby bilansowe i wydobycie węgla brunatnego w Polsce w latach 1989-2023 [13].....	38
Rys. 12. Schemat otrzymywania biowęgla w procesie pirolizy [137].....	54
Rys. 13. Schemat przyjętej procedury otrzymywania kwasów huminowych	75
Rys. 14. Porównanie widm C^{13} NMR próbek kwasów huminowych otrzymanych z torfu zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu	80
Rys. 15. Porównanie widm C^{13} NMR próbek kwasów huminowych otrzymanych z węgla brunatnego zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu	81
Rys. 16. Porównanie widm ATR-FTIR próbek kwasów huminowych otrzymanych z torfu i węgla brunatnego zgodnie z I i II wariantem prowadzenia procesu ich otrzymywania....	83
Rys. 17. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od czasu ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta.....	99

Rys. 18. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od temperatury ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta.....	99
Rys. 19. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z torfu od temperatury i czasu ekstrakcji.....	100
Rys. 20. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od czasu ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta	100
Rys. 21. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od temperatury ekstrakcji i stężenia użytego ekstrahenta.....	101
Rys. 22. Wykres powierzchni odpowiedzi z wykresem warstwicowym przedstawiający zależność wydajności otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego od temperatury i czasu ekstrakcji.....	101
Rys. 23. Powierzchniowy ładunek ujemny pozostałości poprocesowej z torfu oraz wytworzonych z niej biowęgla w funkcji pH.....	111
Rys. 24. Powierzchniowy ładunek ujemny pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego oraz wytworzonych z niej biowęgla w funkcji pH.....	112
Rys. 25. Funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych pozostałości poprocesowej torfu oraz wytworzonych z niej biowęgla	114
Rys. 26. Funkcje rozkładu pozornych stałych dysocjacji powierzchniowych grup funkcyjnych pozostałości poprocesowej węgla brunatnego oraz wytworzonych z niej biowęgla	114
Rys. 27. Porównanie widm ATR-FTIR próbek biowęgla otrzymanych z pozostałości poprocesowej z torfu.....	115
Rys. 28. Porównanie widm ATR-FTIR próbek biowęgla otrzymanych z pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	116
Rys. 29. Uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu	122
Rys. 30. Bilans masowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z torfu i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z torfu w postaci wykresu Sankeya.....	127

Rys. 31. Uproszczony schemat ideowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego	129
Rys. 32. Bilans masowy koncepcji otrzymywania kwasów huminowych z węgla brunatnego i technologii biowęgla na bazie pozostałości poprocesowej z węgla brunatnego w postaci wykresu Sankeya	135

DOROBEK NAUKOWY

DOROBEK NAUKOWY ZWIĄZANY Z TEMATYKĄ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

PUBLIKACJE NAUKOWE

1. K. Marecka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, M. Huculak-Mączka, „Application of microwave-assisted extraction for the intensification of humic acid isolation from peat”, *Chemical and Process Engineering: New Frontiers*, t. 44, nr. 3, s. 1-4, 2023, DOI: 10.24425/cpe.2023.146735.
IF: 0,5 (2023). **Punktacja MNiSW: 100** (2023).
2. D. Nieweś, K. Marecka, **M. Braun-Giwerska**, M. Huculak-Mączka, „Application of a modified method of humic acids extraction as an efficient process in the production of formulations for agricultural purposes”, *Polish Journal of Chemical Technology*, t. 25, nr 3, s. 31-39, 2023, DOI: 10.2478/pjct-2023-0022.
IF: 0,7 (2023). **Punktacja MNiSW: 70** (2023).
3. D. Nieweś, M. Huculak-Mączka, **M. Braun-Giwerska**, K. Marecka, A. Tyc, M. Biegun, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Ultrasound-assisted extraction of humic substances from peat: assessment of process efficiency and products' quality”, *Molecules*, t. 27, nr 11, s. 1-17, 2022, DOI: 10.3390/molecules27113413.
IF: 4,6 (2022). **Punktacja MNiSW: 140** (2019-2022).
4. M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, D. Szopa, A. Tyc, J. Hoffmann, „Assessment of the efficiency of humic acids extractions with fertilizer components”, *Ecological Chemistry and Engineering. A*, t. 27, nr 1/2, s. 1-9, 2020, DOI: 10.2428/ecea.2020.27(1-2)1.
Punktacja MNiSW: 20 (2019-2022).
5. M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Evaluation of the efficiency of humic substances adsorption on activated carbon in ultrasound assisted process”, *Desalination and Water Treatment*, t. 199, s. 49-56, 2020, DOI: 10.5004/dwt.2020.25568.
IF: 1,254 (2020). **Punktacja MNiSW: 100** (2019-2022).

6. M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, M. Porwoł, K. Marecka, „Wykorzystanie komponentów nawozowych do ekstrakcji substancji humusowych”, *Proceedings of ECOpole*, t. 14, nr 1, s. 89-95, 2020, DOI: 10.2429/proc.2020.14(1)009.
7. M. Huculak-Mączka, **M. Braun-Giwerska**, D. Nieweś, M. Mulica, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania kwasów humusowych”, *Proceedings of ECOpole*, t. 12, nr 2, s. 499-505, 2018, DOI: 10.2429/proc.2018.12(2)049.
Punktacja MNiSW: 9 (2013-2018).
8. M. Huculak-Mączka, **M. Braun-Giwerska**, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Badania nad możliwością ekstrakcji substancji humusowych z wybranych surowców”, *Przemysł Chemiczny*, t. 97, nr 10, s. 1680-1683, 2018, DOI: 10.15199/62.2018.10.9.
IF: 0,428 (2018). **Punktacja MNiSW: 15** (2013-2018).

ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH I KSIĄŻKACH

1. K. Marecka, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, „Ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych”, w: *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2021*, red. Zofia Lendzion-Bieluń, Dariusz Moszyński, Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, s. 55-69, 2021.
2. K. Marecka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, „Wpływ zmodyfikowanych metod ekstrakcyjnych na wydajność otrzymywania substancji humusowych z torfu”, w: *Nowoczesne technologie - strategie, rozwiązania i perspektywy rozwoju. T. 2*, red. Izabela Mołdoch-Mendoń, Konrad Skrzątek, Lublin: Wydawnictwo Naukowe TYGIEL, s. 231-244, 2021.

PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, K. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, J. Zieliński, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, M. Biegun, „Sposób otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych z naturalnych surowców organicznych”, Patent Polska, nr PL 241814, opubl. 12.12.2022, zgłoszenie nr 434853.
Tożsamy z międzynarodowym zgłoszeniem patentowym nr WO2022025779.
2. Aktualnie opracowywane są 2 zgłoszenia patentowe dotyczące rozwiązania przedstawionego w rozprawie doktorskiej.

OPUBLIKOWANE STRESZCZENIA I KOMUNIKATY KONFERENCYJNE

1. D. Nieweś, K. Marecka, **M. Braun-Giwerska**, M. Huculak-Mączka, „Application of modified methods for extraction of humic acids from peat as efficient processes in the production of formulations for agricultural purposes”, w: *24th Polish Conference of Chemical and Process Engineering Szczecin, 13–16 June 2023 : Book of abstracts*, eds. Magdalena Cudak i in., Szczecin: The University Publishing House of the West Pomeranian University of Technology in Szczecin, s. 258-259, 2023.
2. K. Marecka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, M. Huculak-Mączka, „Ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych”, w: *VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin 10 maja 2021 : streszczenia*, red. Zofia Lendzion-Bieluń, Dariusz Moszyński, Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, s. 36-37, 2021.
3. K. Marecka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, „Wpływ zmodyfikowanych metod ekstrakcyjnych na wydajność otrzymywania substancji humusowych z surowców węglowych”, w: *XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021: "Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju": abstrakty*, red. Izabela Mołdoch-Mendoń, Kamil Maciąg, Lublin: Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, s. 232-232, 2021.

4. M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Ocena skuteczności sorpcji substancji humusowych na węglu aktywnym w procesie wspomaganym ultradźwiękami”, w: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka : streszczenia referatów i posterów, Częstochowa, 4-6 września 2019 r.*, red. Maria Włodarczyk-Makuła, Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, s. 64-64, 2019.

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, M. Porwoł, K. Marecka, J. Hoffmann, „Use of fertilizer components for extraction of humic substances”, *28th annual Central European Conference ECOpole'19*, 2019, Polanica Zdrój, **poster**.
2. M. Huculak-Mączka, **M. Braun-Giwerska**, D. Nieweś, M. Mulica, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Peat and lignite as raw materials for obtaining humic and fulvic acids”, *27th annual Central European Conference ECOpole'18*, 2018, Polanica Zdrój, **prezentacja w języku angielskim**.
3. M. Huculak-Mączka, **M. Braun-Giwerska**, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny jakości kwasów huminowych”, *XI Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”*, 2018, Lublin, **poster**.

RAPORTY SPR Z PROJEKTÓW I ZLECEŃ BADAWCZYCH W RAMACH WSPÓŁPRACY Z PRZEMYSŁEM

1. J. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, **M. Braun-Giwerska**, D. Nieweś, E. Klem-Marciniak, M. Kaniewski, M. Porwoł, J. Zieliński, M. Klakocar-Ciepacz, „Etap I - Badania w zakresie technologii otrzymywania kwasów huminowych i fulwowych z torfu”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2018, Ser. SPR nr 3, 112 s.

POZOSTAŁY DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE NAUKOWE

1. M. Józwiak, E. Pankalla, J. Hoffmann, **M. Braun-Giwerska**, „Wpływ dodatku surowców pochodzenia organicznego na wytrzymałość mechaniczną granulatów na bazie dolomitu”, *Chemik*, t. 72, nr 1-4, s. 50-53, 2023.
Punktacja MNiSW: 20 (2023).
2. J. Zieliński, M. Grygiel, **M. Braun-Giwerska**, M. Porwoł, M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, „Usuwanie wybranych zanieczyszczeń z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego”, *Proceedings of ECOpole*, t. 14, nr 1, s. 155-163, 2020.
3. M. Huculak-Mączka, M. Porwoł, **M. Braun-Giwerska**, J. Zieliński, E. Klem-Marciniak, K. Hoffmann, „Zastosowanie kwasu nitrylotris(metylofosfonowego) jako czynnika kompleksującego jony manganu w układach nawozowych”, *Przemysł Chemiczny*, t. 98, nr 9, s. 1485-1488, 2018, DOI: 10.15199/62.2019.9.32.
IF: 0,485 (2019). **Punktacja MNiSW: 70** (2019-2022).

ROZDZIAŁY W MONOGRAFIACH I KSIĄŻKACH

1. J. Zieliński, P. Owsiak, S. Penkala, **M. Braun-Giwerska**, M. Kaniewski, J. Hoffmann, „Zastosowanie absorpcyjnej spektrometrii atomowej do oceny procesu tworzenia adduktu mocznika z kwasem fosforowym(V)”, w: *Nauka i przemysł: metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości : praca zbiorowa*, red. Zbigniew Hubicki, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, s. 170-173, 2023.
2. M. Huculak-Mączka, J. Zieliński, M. Porwoł, **M. Braun-Giwerska**, J. Hoffmann, K. Hoffmann, „Badania nad zateżaniem surowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego”, w: *Nauka i przemysł : metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości : praca zbiorowa*, red. Zbigniew Hubicki, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, s. 538-541, 2019.
3. M. Porwoł, **M. Braun-Giwerska**, D. Nieweś, M. Kaniewski, M. Huculak-Mączka, K. Hoffmann, J. Hoffmann, „Wykorzystanie metody woltamperometrii pulsowej różnicowej do wyznaczenia stopnia skompleksowania jonów manganu kwasem nitrilotris(metylofosfonowym) w środowisku 0,1 M KCl”, w: *Nauka i przemysł : metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości : praca zbiorowa*,

red. Zbigniew Hubicki, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, s. 542-545, 2019.

PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. J. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, T. Olszewski, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, J. Zieliński, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, M. Klakocar-Ciepacz, „Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-di[(2-hydroksy-5sulfofenylo)octowego EDDHSA”, Patent Polska, nr PL 242328, opubl. 13.02.2023, zgłoszenie nr 433364.
2. J. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, T. Olszewski, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, J. Zieliński, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, M. Klakocar-Ciepacz, „Sposób wytwarzania kwasu etylenodiamino-N,N'-bis(2-hydroksyfenylooctowego) EDDHA oraz chelatów na jego bazie”, Patent Polska, nr PL 240991, opubl. 11.07.2022, zgłoszenie nr 433365.
3. J. Hoffmann, D. Nieweś, K. Hoffmann, A. Biskupski, M. Huculak-Mączka, S. Penkala, J. Zieliński, E. Klem-Marciniak, K. Marecka, M. Biegun, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, „Sposób wytwarzania granulowanego nawozu wieloskładnikowego na bazie polihalitu i mocznika oraz granulowany nawóz wieloskładnikowy na bazie polihalitu i mocznika”, zgłoszenie patentowe, nr 447137 z 18.12.2023.

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1. *II Ogólnopolska Konferencja Naukowa TuTech*, 2023, Wrocław, **udział w panelu dyskusyjnym.**

RAPORTY SPR Z PROJEKTÓW I ZLECENÍ BADAWCZYCH W RAMACH WSPÓŁPRACY Z PRZEMYSŁEM

1. J. Hoffmann, K. Hoffmann, D. Nieweś, A. Biskupski, M. Huculak-Mączka, M. Biegun, E. Klem-Marciniak, J. Zieliński, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, S. Penkala, K. Marecka, „Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych Etap VI: Wykonanie uproszczonego projektu procesowego produkcji, uwzględniającego działanie na środowisko, z uwzględnieniem dostępnych danych literaturowych”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2022, Ser. SPR nr 22, 43 s.

2. J. Hoffmann, A. Biskupski, K. Hoffmann, M. Huculak-Mączka, D. Nieweś, J. Zieliński, **M. Braun-Giwerska**, M. Kaniewski, M. Biegun, S. Penkala, „Opracowanie nowych antyzbrylaczy do nawozów saletrzanych Etap I: Rozpoznanie bazy surowcowej nowej generacji antyzbrylaczy oraz nowych technik ich badania”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2020, Ser. SPR nr 1, 90 s.
3. J. Hoffmann, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, M. Porwoł, „Analiza badań pomiarów wytrzymałości mechanicznej granul metodą ściskania poprzez zmierzenie siły niszczącej (aparatur Erweka) - Etap V”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2019, Ser. SPR nr 4, 14 s.
4. J. Hoffmann, D. Nieweś, **M. Braun-Giwerska**, J. Zieliński, „Analiza badań pomiarów wytrzymałości mechanicznej granul metodą ściskania poprzez zmierzenie siły niszczącej (aparatur Erweka) - Etap IV”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2019, Ser. SPR nr 3, 19 s.
5. J. Hoffmann, D. Nieweś, M. Kaniewski, **M. Braun-Giwerska**, „Analiza badań pomiarów wytrzymałości mechanicznej granul metodą ściskania poprzez zmierzenie siły niszczącej (aparatur Erweka) - Etap III”, Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2019, Ser. SPR nr 1, 18 s.
6. J. Hoffmann, K. Hoffmann, E. Klem-Marciniak, M. Huculak-Mączka, D. Popławski, M. Kaniewski, M. Grzymajło, **M. Braun-Giwerska**, D. Nieweś, „Badania właściwości układów zawierających kondycjoner cieczy roboczej "Full KONDYCJA" dyktator pH", Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2017, Ser. SPR nr 2, 31 s.

STAŻE I DOŚWIADCZENIE ZAWODOWE

1. Zatrudnienie w AMI Sp. z o.o. Sp. k., Mikstat, Polska, 10-12.2017 r.
2. Staż naukowy w „POLLENA” Przedsiębiorstwo Chemii Gospodarczej Sp. z o.o. Sp. k. realizowany w ramach projektu BioNaM, Ostrzeszów, Polska, 07-09.2015 r.