



B09B 1/00 (2006.01),
B01D 43/00 (2006.01),
C02F 1/00 (2006.01),
C02F 11/00 (2006.01),
C05F 17/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00754**

(22) Data de depozit: **22/03/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2019** BOPI nr. **7/2019**

(30) Prioritate:

10/04/2012 IT VE2012A000013

(41) Data publicării cererii:

30/06/2015 BOPI nr. **6/2015**

(86) Cerere internațională PCT:

Nr. **EP 2013/056081 22/03/2013**

(87) Publicare internațională:

Nr. **WO 2013/152943 17/10/2013**

(73) Titular:

• **DEPURAQUE S.R.L., VIA PRIMO
MAZZOLARI S.C., CHIETI, IT**

(72) Inventatori:

• **TONOLO GIORGIO, (DECEDAT), IT**

(74) Mandatar:

**ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

CN 101701025; JPS 58112086; US 4459149

(54) **PROCEDEU DE RECUPERARE A SUBSTANȚELOR HUMICE
DIN PERCOLAT PROVENIT DIN DEPOZITE URBANE
DE GUNOI SOLID SAU ALTELE ASEMENEA, ȘI SUBSTANȚE
HUMICE OBTINUTE PRIN PROCEDEU**



RO 130328 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de recuperare a substanțelor humice din
percolatul provenit din depozite urbane de gunoi solid sau altele asemenea, și la o substanță
3 humică obținută prin acest procedeu.

5 Substanțele humice sunt substanțe organice complexe cu structură variabilă și încă
incomplet definită (structură macromoleculară, supramoleculară), care constă din catene
ramificate, în principal, dar nu exclusiv, mono- și policiclice, incluzând heterocicluri, aromatice
7 cu grupe funcționale, în principal, carboxil, fenol și hidroxil, dar și eteri, esteri, amino etc.

9 Aceste substanțe se clasifică în funcție de "solubilitatea" lor în apă (mai precis, capa-
citatea acestora de a forma "soluri" coloidale) la diferite valori ale pH-ului (pH acid 0...7, pH
neutru 7, pH bazic 7...14), după cum se indică mai jos:

- 11 - acizi humici (HA) insolubili la pH acid și solubili la pH bazic;
- 12 - acizi fulvici (FA) solubili la pH acid și la pH bazic;
- 13 - humine insolubile la pH acid și la pH bazic.

15 Aceste caracteristici de solubilitate fac ca substanțele humice să fie extrase din minerale
cărbunoase, cum ar fi leonardit, lignit, turbă și, de asemenea, recent, din compușii produși prin
transformarea și stabilizarea, în instalații controlate, a gunoiului menajer organic, cum ar fi
17 fracția organică a gunoiului menajer solid, urban (S.U.R).

19 Leonarditul, care se formează prin descompunerea lentă a substanțelor organice (în
special a ligninei), este faza oxidată la suprafață cea mai recentă a transformării geochimice a
substanțelor organice vegetale din turbă și lignit. Acesta este deosebit de bogat în substanțe
21 humice, care se extrag în soluție apoasă bazică de hidroxid de potasiu (pH 9...12). Aceste
soluții, care pot conține săruri anorganice solubile în apă bazică în cantități variabile, în funcție
23 de zonele de origine, se comercializează în mod normal, cu diferite concentrații de substanțe
humice, în special ca amelioratori pentru sol în agricultură. În acest sens, substanțele humice
25 modifică caracteristicile solurilor și ameliorează creșterea și sănătatea celor mai diferite culturi
agricole atât prin tratarea solului, cât și prin aplicare foliară.

27 În special, substanțele humice ameliorează:

- 29 - capacitatea de retenție a apei în sol;
- structura și fertilitatea solului; prin efectul de chelatare a grupelor funcționale prezente
în substanțele humice, se previne îndepărtarea prin spălare a nutrienților și a microelementelor
31 (fier, calciu, fosfor etc.) și se mărește accesibilitatea acestora în timp, cu avantajul creșterii și
sănătății plantelor.

33 Substanțele humice sunt practic ne-biodegradabile; acestea constau din macromolecule
cu masă moleculară medie (FA) și masă moleculară mare (HA), cu părți hidrofobe și grupe
35 funcționale hidrofile care sunt parțial acide și în formele lor salifiate cu metale alcaline prezintă
proprietăți tensioactive care le fac apte de a fi folosite ca agenți tensioactivi pentru spălarea
37 pământului și a solurilor, în vederea decontaminării acestora de hidrocarburi și/sau de metale
grele, folosind, de asemenea, proprietățile acestora de chelatare a diferitelor metale grele.

39 Substanțe similare celor humice, dar nu de origine naturală, s-au obținut prin oxidarea
controlată a cărbunelui și s-au propus ca amelioratori ai solului sau pentru inertizarea cenușii
41 industriale bogate în metale grele.

43 Se cunoaște că, în funcție de calitatea gunoiului menajer, de gradul de maturare al
depozitului de gunoi și de nivelul de ploi, percolatul din depozitele S.U.R. poate conține cantități
45 de substanțe humice (0,05...5% în greutate) considerate interesante pentru scopuri industriale
și comerciale; totuși, recuperarea directă a acestora din percolat prin metode cunoscute nu
47 permite obținerea unui produs, la un cost competitiv, care să fie lipsit de diferite impurități
prezente în percolat, în special în ceea ce privește compușii cu azot și amoniac, și, ca urmare,
este inadecvat pentru o utilizare similară a substanțelor humice obținute prin metodele descrise
49 anterior.

RO 130328 B1

Problema prezentei invenții este de a realiza un procedeu care să permită obținerea de substanțe humice de calitate comercială din percolatul din depozite S.U.R. și gunoi menajer similar, cu un consum mai mic de reactivi (acizi, aditivi) și prin folosirea de tehnologii simple, care pot fi integrate și utilizate cu tehnologiile existente, astfel încât să necesite investiție mică și costuri de exploatare scăzute.

În rezolvarea acestei probleme trebuie luate în considerare următoarele.

Concentrația de substanțe humice în percolat se modifică cu durata (vârsta) de activitate a depozitului S.U.R.; succesiunea etapelor de degradare biologică care au loc asupra unei componente organice a gunoiului menajer depozitat se cunoaște a fi următoarea:

- o etapă inițială scurtă, de biodegradare aerobică, în principal datorită oxigenului interstițial, în timpul căreia este o producție mică de percolat sau de substanțe humice;
- o a doua etapă prelungită, de degradare anaerobă, care, la rândul său, este împărțită în etape succesive:

a) etapa acidogenă, în care se formează acizi grași volatili și dioxid de carbon prin fermentație, cu o scădere consecutivă a pH-ului. Se formează o cantitate mare de percolat cu pH acid (5...6) având BOD₅ ridicat, concentrație ridicată de săruri, mobilizare a metalelor grele, dar o prezență scăzută de substanțe humice;

b) etapa acetogenă, în care acizii volatili cu catenă scurtă formați prin fermentație sunt degradați de bacteriile acetogene la acid acetic, un substrat al bacteriilor metanogene. Se produce metan, hidrogenul și dioxidul de carbon scad și pH-ul crește. Percolatul prezintă o concentrație mai mică de metal și BOD₅ decât în etapa anterioară și o creștere în substanțe humice și a concentrației de amoniac;

c) etapa metanogenă, în care se formează o cantitate mare de metan prin prevalența bacteriilor metanogene, hidrogenofile și, mai presus de toate, a celor acetofile (răspunzătoare de producția a 70% din metan). Această etapă caracterizează "maturitatea" depozitului de gunoi: percolatul prezintă pH neutru-alkalin (7...10); concentrații scăzute de acid volatil și de solide dizolvate (BOD₅ scăzut), mobilitate scăzută a metalelor grele (de exemplu: Fe, Zn), concentrație ridicată de amoniac, concentrație maximă de substanțe humice.

Percolatul dintr-un depozit de gunoi "matur" este, de fapt, recognoscibil vizual prin culoarea brun închis tipică substanțelor humice (culoare brun-negru pentru HA; culoare galben-brun pentru FA). Studiile efectuate privind natura chimică și structurală a substanțelor humice obținute din percolatul din diferite depozite S.U.R., prin analize chimico-fizice (spectroscopie, UV, FTIR, RMN etc.) au arătat că acestea sunt similare, dar nu egale, cu cele obținute prin extracție din leonardit, turbă, lignit, compost.

În purificarea percolatelor depozitelor de gunoi, substanțele humice se îndepărtează, în principal, împreună cu hidroxizii și carbonații bazici ai metalelor grele, prin precipitare/limpezire prin floculare cu săruri de aluminiu și de fier, hidroxid de calciu, floculanți organici etc., implementate prin tehnologii cu membrane (ultrafiltrare, osmoză inversă), care se colmatează, însă, cu ușurință cu substanțele humice. Nămolurile produse prin purificarea percolatului se reciclează, de regulă, la depozitul de gunoi sau se evacuează în alt mod, acestea nefiind convenabile din punct de vedere economic pentru recuperarea substanțelor humice de calitate comercială satisfăcătoare.

Percolatul "matur" este o soluție bazică de substanțe humice și se clasifică, în mod normal, conform reglementărilor din Italia și a celor Europene, ca "gunoi menajer percolat, nepericulos în mod special" (CER cod 190703). Este posibilă, de asemenea, o filtrare inițială pentru ca orice "solide suspendate" să fie la valori scăzute, sub 500 mg/l, cunoscut fiind că unele microimpurități organice periculoase, cum ar fi policlordibenzodioxinele și policlordibenzofurani, în caz că sunt prezente, sunt practic absorbite în materialul insolubil sub formă de particule (solide suspendate).

RO 130328 B1

1 Problema invenției este de a recupera substanțele humice din această soluție și de a
le purifica de orice impurități prezente care le fac neadecvate pentru orice utilizare specifică.

3 În prezenta invenție, s-a constatat că, dacă în loc de a trata percolatul matur la pH 7...10
cu acid anorganic, de exemplu acid sulfuric, până la precipitarea completă a substanțelor
5 humice la pH 2...2,5, aceeași operație se efectuează pe percolat după concentrarea acestuia,
de la 10 până la de 20 de ori, prin evaporare, de exemplu sub vid; este suficient să se utilizeze
7 o cantitate de acid anorganic egală cu un sfert din cea care s-ar folosi pentru tratarea aceleiași
cantități de percolat neconcentrat. Această reducere de aproximativ patru ori a consumului
9 specific de acid se realizează prin scăderea semnificativă a alcalinității percolatului în timpul
procedului de concentrare, datorită descompunerii termice a bicarbonaților și în special a
11 bicarbonatului de amoniu, prezent, de regulă, în concentrație ridicată în percolatul matur, în
amoniac și dioxid de carbon, care se îndepărtează ulterior din percolat prin evaporare.

13 Alt avantaj al precipitării acide a substanțelor humice din percolat concentrat prin
evaporare, de exemplu sub vid, este absența practic totală în percolatul concentrat și, ca
15 urmare, în substanțele humice precipitate din acesta, a posibilelor impurități volatile, organice
(acizi carboxilici, hidrocarburi, alte substanțe organice alifactice/aromatice, inclusiv halogenate
17 și cu azot) sau anorganice (în principal amoniac); aceasta facilitează etapa de purificare
ulterioară a substanțelor humice, pentru a obține substanțe humice de calitate comercială.

19 Alt avantaj este acela că etapa de precipitare a substanțelor humice cu acid se poate
efectua la temperatură ridicată, 50...100°C, la temperatura percolatului concentrat evacuat din
21 evaporator, fără costuri energetice suplimentare, îmbunătățind astfel morfologia precipitatului
și eficiența etapelor ulterioare de separare solid-lichid și de purificare prin spălare cu apă,
23 eventual acidulată cu acid anorganic la pH < 7, pentru a reduce impurități, cum ar fi săruri
anorganice și compuși organici solubili în apă.

25 Alt avantaj al operării pe percolat concentrat este acela că, în timpul evaporării, acesta
suferă tratament termic, la temperaturi de 50...130°C, un timp de staționare mediu ridicat
27 (2...7 h), cu reducerea ulterioară a încărcării bacteriene inițiale, care, în continuare, se reduce
în etapa următoare de acidulare la pH 2, obținând un produs practic lipsit de bacterii nocive,
29 cum ar fi *Escherichia coli* și *Salmonella*.

În cele din urmă, prezenta invenție, pe lângă implicațiile economice avantajoase
31 (substanțele humice fiind un produs valoros care, pe lângă utilizările curente menționate, își
poate găsi alte aplicații profitabile în viitor), are și valabilitate ecologică considerabilă, deoarece
33 se recuperează din gunoaie menajere o substanță înalt eco-compatibilă deosebit de utilă pentru
recuperarea și ameliorarea solurilor aride și/sau epuizate, favorizând conversia dioxidului de
35 carbon în biomasă vegetală pentru scopuri alimentare sau pentru formarea de surse de energie
regenerabile, cu reducerea succesivă a emisiei acestui gaz de seră în atmosferă.

37 Problema invenției este rezolvată printr-un procedeu de recuperare a substanțelor
humice din percolatul provenit din depozite de gunoaie solide urbane sau altele asemenea,
39 după cum se descrie în revendicarea 1.

O formă de realizare preferată a prezentei invenții este explicată, în continuare, cu
41 referire la diagrama bloc însoțitoare și la unele exemple care nu sunt limitative.

După cum se poate vedea din diagrama bloc, în procedeul conform invenției, dacă
43 percolatul provenit dintr-un depozit S.U.R. sau altul asemenea în faza de "maturare" conține
solide suspendate, acesta se filtrează inițial cu filtre adecvate, cum ar fi filtre de nisip, microfiltre,
45 decantoare, centrifuge, pentru a obține o concentrație de "solide suspendate" sub 500 mg/l
(determinată prin metoda IRSA-CNR 2090) pentru a îndepărta orice substanțe organice con-
47 taminante, cum ar fi policlordinbenzodioxine și policlordinbenzofurani, care, dacă sunt prezente,
se cunoaște că sunt adsorbite în materialul sub formă de particule solide suspendate.

RO 130328 B1

Percolatul sub formă de particule are pH neutru sau bazic (pH 7...10), este de culoare brun, conține cel mult 0,1% în greutate substanțe organice determinate ca diferența dintre solidele de la 105°C (R105) și solidele de la 600°C (R600), determinate prin metoda IRSA Q64(2) 84 met.02 și, în special, peste 0,05% în greutate carbon humic, determinat prin metoda DM 23-01-91 S.O.G.U No. 29/91. 1
3
5

Percolatul se supune, apoi, unei etape de evaporare continuă, sub vid, la o presiune de 5...200 KPa, la temperatura de 50...130°C, de preferință printr-un procedeu continuu cu efect multiplu, un timp de staționare mediu de 2...7 h, până la obținerea unui reziduu lichid cu un volum redus la 1/5...1/29 din volumul inițial de percolat, la pH bazic de 8...11. 7
9

Percolatul concentrat conține toate substanțele humice în soluție, în special acizi humici solubili în mediu bazic, acizi fulvici și săruri anorganice, în special cloruri, sulfați, fosfați, silicați alcalini (săruri de Na, K) și silicați alcalino-pământoși (săruri de Ca, Mg). 11
Apa condensată din etapa de evaporare-concentrare conține impurități volatile prezente în percolatul inițial, cum ar fi amoniac, substanțe organice volatile, hidrocarburi, substanțe organice halogenate. Aceste substanțe se elimină din apa condensată într-o etapă ulterioară de stripare/absorbție care permite recuperarea soluției de sulfat de amoniu, utilizabil în industrie. 13
Apa de condensare, purificată în acest fel, se poate utiliza în etapa de spălare acidă a substanțelor humice brute sau se poate evacua la sistemul de canalizare publică, în ape de suprafață sau în sol, după o eventuală purificare suplimentară prin procedee cunoscute, de exemplu prin oxidare, adsorbție pe cărbune activ, ultrafiltrare, osmoză inversă etc., pentru a obține limitele de contaminare acceptabile pentru evacuare. 15
19
21

Percolatul concentrat se supune unei etape de acidulare prin adăugare, sub agitare, a unei soluții apoase de acid organic, de exemplu acid sulfuric concentrat 37,5% g, acid clorhidric 37,5% g, acid fosforic 75% g, la o temperatură între temperatura ambiantă și punctul de fierbere al percolatului concentrat, într-un utilaj de precipitare discontinuu sau continuu, de exemplu în trei etape, cu linie continuă de distribuire a acidului, cu controlul pH -ului și cu agitare, de exemplu prin reciclare cu amestecătoare statice, până la precipitarea completă a unui solid floconos de substanțe humice, la pH 1...3, de preferință constant la 2,0; cantitatea de acid necesară variază în funcție de tipul de percolat și de tipul acidului; de exemplu, pentru un percolat matur, acidul sulfuric 37,5% g poate fi de aproximativ 10% vol din volumul de percolat concentrat. 23
25
27
29
31

Precipitarea substanțelor humice începe la pH 4,5...4,0, cu o eventuală formare de spumă, care poate fi redusă și controlată prin adăugare de cantități mici de agent anti-spumant, de exemplu de tip silicon; sistemul de acidulare și de precipitare este prevăzut cu mijloace de agitare, mijloace de evacuare și de tratare a vaporilor și a substanțelor necondensabile, cum ar fi dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat și substanțele acide anorganice și organice volatile la respectivele condițiile de pH și temperatură; ca urmare, această etapă contribuie, de asemenea, la purificarea substanțelor humice de substanțele care ar reduce calitatea acestora, de exemplu sulfuri nocive cu miros neplăcut. 33
35
37
39

Substanțele humice se supun apoi unei etape de separare solid/lichid, realizată prin una sau mai multe dintre metodele cunoscute, cum ar fi prin filtrare, incluzând filtrarea sub vid, centrifugare, decantare, flotație etc. Pentru a îmbunătăți eficiența acestor operații, poate fi oportună adăugarea cantităților mici, în general sub 1,0% vol, agenți de floclurare polimerici, cum ar fi poliacriilați, polielectroliti cationici pe bază de poliacrilamide, aditivi care, în orice caz, nu influențează calitatea produsului final. 41
43
45

La terminarea acestor etape, se obțin următoarele:

- o soluție acidă de săruri anorganice la pH 1...3, de preferință 2,0, în cantitate de 20...90% vol din suspensia obținută anterior prin acidulare, conținând o parte de acizi fulvici (colorare galbenă) și alte substanțe organice nevolatile solubile în apă, prezente în percolatul 47
49

RO 130328 B1

1 inițial; această soluție se alimentează la o secțiune de neutralizare, la pH mai mare de 4 și apoi
la evacuare sau la o etapă de concentrare și cristalizare pentru separarea prin precipitare în
3 special a sărurilor alcaline și a celor de metale grele, în principal cloruri și sulfati, în timp ce
apele de condensare se recuperează și se reciclează la următoarea secțiune de spălare, sau
5 se evacuează, după o eventuală tratare;

- o suspensie acidă concentrată de substanțe humice brute cu pH 1...3, de preferință
7 2,0, în cantitate de 80...10% vol din suspensia de substanțe humice brută, obținută anterior prin
acidularea percolatului concentrat, cu solide la 105°C de 10...80% g substanțe humice brute,
9 constând în principal din acid humic și, într-o mai mică măsură, acid fulvic. Substanțele humice
brute se dizolvă apoi ca humați alcalini solubili prin adăugarea unei soluții apoase de hidroxid
11 alcalin, de preferință de potasiu, la pH 5,0...10,0, de preferință pH 7,0; se obține o soluție
apoasă de substanțe humice brute care, eventual diluată, se poate folosi ca ameliorator pentru
13 sol în agricultură, după verificarea complianței, din punct de vedere calitativ și cantitativ, cu
limitele analitice prevăzute de reglementările curente pentru produse de origine similară, cum
15 ar fi nămolul de la instalațiile de purificare a apei municipale și composturile din fracția organică
S.U.R.

17 Dacă este necesar, înainte de dizolvare în soluție apoasă de hidroxid alcalin,
substanțele humice brute se purifică prin spălare cu apă, eventual provenită de la purificarea
19 condensatelor produse în etapele de evaporare ale prezentului procedeu (figura), acidulată la
pH < 7 cu acid anorganic, de exemplu acid sulfuric și/sau acid clorhidric și/sau acid fosforic, prin
21 metode cunoscute de spălare discontinuă sau continuă.

Se obține o suspensie de substanțe humice purificate cu un conținut de solide la 105°C
23 de 10...80% g, de preferință 40%, cu pH 5...7 și salinitate scăzută, exprimată ca solide la 600°C,
sub 15% g, de preferință 5% g.

25 Dacă se consideră necesar, soluția apoasă de substanțe humice brute sau purificate,
solubilizate ca humați alcalini, poate fi în continuare purificată prin tratare cu produse adsor-
27 bante solide, cum ar fi cărbune activ, caolin, argilă etc., pentru a îndepărta orice microimpurități
organice, cum ar fi alchilftalați, în special 2-etil-hexilftalat, nonil- și octil-fenoli, bisfenol A.

29 Soluția apoasă de substanțe humice brute sau purificate descrisă mai sus, pe lângă
utilizarea, după eventuala diluție, ca ameliorator pentru sol pentru culturi agricole, conform
31 limitelor calitative și cantitative prevăzute de reglementări, poate fi transformată în următoarele
forme similare celor existente pe piața substanțelor humice:

33 - produs sub formă de pulbere sau granulat, cu conținut în umiditate de 10...30% g,
obținut prin uscare, de exemplu în bazine lagunare și expunere la aer, în cuptoare cu încălzire
35 electrică sau cu microunde, raze infraroșii etc.;

- produs sub formă de soluție de humat de fier (II), obținut prin adăugarea de sulfat feros
37 la soluția bazică;

- produs sub formă de suspensie sau uscat de humat de calciu sau magneziu, obținut
39 prin adăugare de CaO, Ca(OH)₂ sau MgO sau Mg(OH)₂, la pH > 7, cu precipitarea humaților
insolubili de calciu sau magneziu, la pH bazic.

41 Următoarele exemple ilustrează prezenta invenție, fără, însă, a o limita.

Exemplul 1

43 La 100 ml de percolat filtrat ca atare (proba 1 p), provenit dintr-un depozit de gunoi
S.U.R. "matur" (A), cu mai puțin de 500 mg/l solide suspendate, de culoare brun, având carac-
45 teristicile prezentate în tabelul 1, se adaugă, la temperatura ambiantă, sub agitare continuă,
cantități incrementale (ml), succesive, de soluție apoasă 37,45% de acid sulfuric, densitate
47 1,28 g/ml, măsurând pH-ul cu un pH-metru prevăzut cu un electrod de sticlă calibrat, și la
fiecare adăugare de acid se înregistrează valorile la pH constant.

RO 130328 B1

Inițial, se observă efervescentă cu formare de spumă, care se reduce și se controlează prin adăugare de agent antispumant pe bază de silicon (0,2 ml de soluție 10% Dinapan 16WD). La aproximativ pH 4, începe formarea unui precipitat brun floconos, culoarea soluției trecând spre galben, iar efervescenta și spumarea încetează și se continuă adăugarea de acid sulfuric.

La pH 2 se întrerupe adăugarea de acid sulfuric și o porțiune a suspensiei se pune într-o fiolă și se centrifughează la 3200 rpm, timp de 10 min, iar supernatantul se separă ca soluție limpede. La aceasta s-a adăugat acid sulfuric; nu s-a mai observat formare suplimentară de precipitat, astfel încât precipitarea s-a considerat practic completă. Tot produsul obținut s-a centrifugat într-un aparat de laborator adecvat, la 3200 rpm, timp de 10 min, și supernatantul limpede s-a separat de precipitat, suspensia de la partea inferioară constând din substanțe humice brute umede în cantitate de 10 g (proba HS1) cu caracteristicile chimice prezentate în tabelul 2.

Tabelul 3 prezintă pentru respectiva probă (1p) cantitățile, exprimate în volum și greutate, de acid sulfuric 37,45 în greutate adăugat și valorile pH obținute după fiecare adăugare; la pH 2,2 s-au folosit 1,97 g acid sulfuric pur (20,1 mmol) per 100 ml percolat ca atare.

S-au concentrat, prin evaporare într-un aparat de laborator Rotavapor, 2000 ml din respectivul percolat (proba 1p), la o temperatură de 70°C, sub vid, la presiune de 46 Kpa, timp de aproximativ 3 h, până la o reducere a volumului de 11 ori, pentru a obține 182 ml percolat concentrat (proba 1pc, caracteristicile în tabelul 1) de culoare brun închis și 1818 ml de condensat apos. După răcire la temperatura ambiantă, s-au adăugat cantități de acid sulfuric la 100 ml de percolat concentrat, proba 1pc (corespunzând la 1100 ml percolat ca atare) și s-a măsurat pH-ul până la precipitarea completă a substanțelor humice, în același mod și cu aceleași observații ca pentru proba 1p descrisă anterior; după centrifugare s-au obținut 41,8 g substanțe humice brute umede (proba HS1c) cu caracteristicile prezentate în tabelul 2.

Tabelul 3 prezintă volumele (ml) și greutatea (g) de acid sulfuric folosit și pH-ul pentru:

1. Proba 1p per 100 ml percolat ca atare;
2. Proba 1pc per 100 ml percolat concentrat de 11 ori (corespunzător la 1100 ml percolat ca atare);
3. Proba 1pc normalizată la 100 ml percolat ca atare (corespunzător la 9,09 ml percolat concentrat).

Comparația arată că s-au folosit 5,71 g (5,82 mmol) acid sulfuric per 100 ml de percolat concentrat (1pc), ceea ce corespunde la 0,519 g (5,29 mmol) acid sulfuric per 100 ml percolat ca atare, înainte de concentrare; în timp ce pentru proba neconcentrată (proba 1p) a fost necesară o cantitate mai mare, 1,97 g (20,1 mgmoli) acid sulfuric per 100 ml percolat ca atare (proba 1p), cu o creștere de aproximativ de 3,7 ori a acestui consum.

Tabelul 2 prezintă diferențele dintre caracteristicile chimice ale celor două probe, produsul concentrat (HS1c) prezintă un conținut de solide la 105°C mai ridicat, 23,50%, un nivel bun de carbon humic și fulvic, nivele scăzute de metale grele și un nivel ridicat de săruri alcaline solubile (sodiu, potasiu), care se pot reduce eventual prin spălări ulterioare.

Acest exemplu evidențiază noutatea invenției, care constă în implementarea precipitării inovative cu acid a percolatului concentrat obținut prin evaporare termică, prin aceasta realizând o reducere importantă a cantității necesare de acid, cu avantajul economic consecutiv.

Referitor la eventuala contaminare a percolatului ca atare (proba 1p) și a concentratului corespunzător (proba 1pc) cu compuși organici nocivi, s-au urmărit în aceste probe, prin metode analitice normale cu sensibilitate și specificitate adecvată, următorii compuși:

- policlorbifenili (PCB);
- hidrocarburi policiclice aromatice (APH) (naftalină, benzo(e)piren, acenaften, acenaften, fluorin, fenantren, piren, benzo(a)antracen, crisen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(123cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perilen, dibenzo(al)piren, dibenzo(ae)piren, dibenzo(ai)piren, dibenzo(ae)piren);

RO 130328 B1

1 - compuși alifatici halogenați carcinogeni (bromformio, 1,2-dibrom-metan, clordibrommetan, bromdiclormetan);

3 - compuși alifatici clorurați necarcinogeni (1,1-diclorețan, 1,2-diclor-etan, 1,1,1-triclor-etan, 1,2-diclorpropan, 1,1,2-triclorețan, 1,2,2-triclorpropan, 1,1,2,2-tetraclor-etan);

5 - compuși alifatici clorurați carcinogeni (clormetan, diclormetan, cloroform, clorură de vinil, 1,2-diclorețan, 1,1-dicloretilenă, tricloretilenă, tetracloretilenă);

7 - compuși aromatici clorurați (clorbenzen, 1,2-diclorbenzen, 1,4-diclorbenzen, 1,2,4-triclorbenzen);

9 - solvenți organici aromatici (benzen, toluen, etil benzen, stiren, xileni, izopropilbenzen).

Rezultatele corespunzătoare pentru toți compușii organici menționați au avut un conținut sub limitele de determinare a metodelor analitice, de 1 mg/kg. Sub respectivele limite de determinare analitică au fost următorii:

13 - hidrocarburi totale (< 10 mg/kg);

- hidrocarburi C < 12 (< 5 mg/kg);

15 - hidrocarburi C > 12 (< 5 mg/kg).

Ca urmare, chiar după o concentrare de 11 ori, percolatul (A) din depozit de gunoi "matur" nu a prezentat, în limitele de determinare analitică specificate, contaminare cu respectivii compuși organici nocivi.

19 Exemplul 2

2000 ml Percolat (A) din depozit de gunoi "matur", ca în exemplul 1, s-au concentrat în laborator prin aceeași metodă, temperatură și presiune ca în exemplul 1, cu obținerea a 166 ml percolat concentrat de 12 ori (proba 2pc).

S-au adăugat cantități succesive de acid fosforic 75% g (d:1,5), sub agitare, la temperatura ambiantă, la o porțiune de 100 ml din respectivul percolat concentrat, cu măsurarea continuă a pH-ului, ca în exemplul anterior; cantitățile, în volum și greutate (ml și g), și pH-ul sunt prezentate în tabelul 4 per 100 ml de percolat concentrat și pentru cantitatea de 8 ml concentrat corespunzătoare la 100 ml percolat neconcentrat, ca atare.

Se poate observa că precipitarea substanțelor humice începe, ca în exemplul 1, la pH 4,4 și se termină la pH 2,3; acidul fosforic utilizat fiind de 143 mmol per 100 ml percolat concentrat și 11,48 mmol per 100 ml percolat ca atare.

Pentru a îmbunătăți capacitatea de filtrare a precipitatului, s-a adăugat o soluție de agent de floclurare, Hydrapol C180 (80 mg/100 ml), apoi, după agitare, amestecul s-a filtrat prin hârtie de filtru (bandă neagră), sub vid (0,8 KPa presiune reziduală); s-au obținut substanțe humice umede pentru 31,7% g/g percolat concentrat, cu solide la 105° 26% g (R105).

Utilizarea acidului fosforic permite obținerea substanțelor humice care conțin fosfați, de regulă folosite ca fertilizanți în agricultură, în felul acesta valorificând materiile prime utilizate în prezenta invenție.

Exemplul 3

S-a obținut un percolat concentrat industrial prin evaporare termică, sub vid, într-o instalație care funcționează într-un depozit de gunoi "matur" (B) având următoarele caracteristici:

- pH: 9,6;

- solide la 105°C (R105): 14,1% g;

- solide la 600°C (R600): 10,0% g;

- substanțe organice (R105 - R600): 4,37% g;

- cloruri (Cl): 3,9% g;

- sulfați (SO₄): 0,4% g.

RO 130328 B1

200 ml din respectivul percolat (proba 3pc) s-au încălzit la 65°C, pentru a simula posibila precipitare prin acidulare la temperatura de ieșire din concentrator, apoi, menținând proba încălzită, s-au adăugat cantități progresive de acid sulfuric 37,45% g în același mod ca în exemplul 1, cu determinarea continuă a pH-ului, care, la sfârșitul precipitării a fost 2,2; au fost necesari 22 ml de acid sulfuric (egal cu 11% vol din percolatul concentrat).

Tabelul 5 prezintă cantitățile, exprimate în volum și greutate, de acid sulfuric 37,45% g adăugat la 100 ml de percolat concentrat (proba 3pc) și valorile pH-ului obținut după fiecare adăugare; în total au fost necesari 53,8 mmol/100 ml percolat concentrat, o valoare foarte similară celei găsite în exemplul 1, de 58,2 mmol/100 ml de percolat concentrat diferit.

Substanțele humice brute umede (7,1% g proba 3pc) s-au separat din suspensia obținută prin centrifugare, ca în exemplul 1, având solide la 105°C: 28,9% g; solide la 600°C: 17,1% g; (R105 - R600): 10,8% g.

Supernatantul este o soluție limpede, galben-brună, de 92,9% g cu R105: 14,67% g și R600: 12,5% g; (R105 - R600): 2,17% g.

Pentru a verifica eficiența purificării de sărurile solubile prin spălare cu apă, s-a adăugat o cantitate egală (raport 1/1 în greutate) apă acidulată la pH 1 cu acid sulfuric; după amestecare normală prin agitare, s-a separat prin centrifugare supernatantul, care constă dintr-o soluție galbenă, limpede, de precipitatul de substanțe humice spălat; R105; R600; clorurile; sulfații s-au determinat pe ambele fracții; s-au efectuat patru spălări succesive.

Tabelul 6 prezintă rezultatele analitice, din care se poate observa că:

- în supernatant, cantitățile extrase s-au redus cu aproximativ 50% g la fiecare spălare la raport de 1/1 g; după a 4-a spălare, valorile determinărilor făcute s-au redus la aproximativ 10% din valoarea inițială, indicând o capacitate satisfăcătoare de extracție a sărurilor solubile;

- în substanțele humice precipitate se poate observa că, după a 4-a spălare, R105 s-a redus la 10,7% g, iar R600 s-a redus la 10,4% g, în timp ce substanțele organice (R105 - R600) au fost de 11,5% g, practic nemodificate.

Aceste rezultate demonstrează ușurința purificării substanțelor humice de sărurile solubile prin spălări cu apă, mai eficient cu apă acidulată. Într-un sistem tehnologic integrat se poate folosi apa provenită din condensatele din etapa de concentrare termică, incluzând-o pe cea de sub vid, așa cum se indică în diagrama de proces din figură.

Exemplul 4

S-au adăugat, sub agitare, 20 ml soluție de antispumant siliconic, utilizat în exemplul 1, la 25 kg percolat concentrat industrial (proba 4pc), provenit de la instalația care funcționează la același depozit de gunoi (B) ca în exemplul 3, dar la o perioadă diferită și având următoarele caracteristici:

- pH:	9,6;
- densitate:	1,1 g/ml;
- solide la 105°C (R105):	13,8% g;
- 600°C (R600):	10,5% g;
- substanțe organice (R105 - R600):	3,3% g;
- calciu (Ca):	0,22% g,
- sodiu (Na):	3,0% g;
- magneziu (Mg):	0,1% g,

iar sub controlul efervescenței și a spumei corespunzătoare, s-au adăugat 2,7 l de acid sulfuric 37,45% g, la 20°C, până la pH 2,1; s-a obținut un precipitat floconos de culoare brun închis la care s-au adăugat 25 g flocculant Idrapol C180; produsul s-a menținut sub agitare timp de 1 h și apoi s-a filtrat prin gravitație, printr-un material neșesut din polipropilenă, tip Polyfelt TS20 (4,01), separând precipitatul și obținând 2,5 kg substanțe humice brute umede.

RO 130328 B1

1 S-a preluat o fracție de 10 g substanțe humice brute umede și s-a spălat cu apă
acidulată la pH 1, cu acid sulfuric la un raport 1/1 v/v substanțe humice brute/apă, urmată de
3 centrifugare și separarea precipitatului; în total, s-au efectuat patru spălări, în etape succesive,
pentru îndepărtarea sărurilor solubile în apă. S-a obținut o probă de substanțe humice purificate
5 (proba HS4). Rezultatele analizelor probei HS4, exprimate în %g solide la 105°C, și metodele
utilizate sunt prezentate în tabelul 7. În special, se poate observa un conținut în solide ridicat
7 la 600°C cu conținut ridicat de calciu (Ca) (9,5% g) și conținut ridicat de sulfat (SO₄) (30,5% g),
la un raport molar (0,7:1), astfel se prezumă prezența majorității ionului sulfat (SO₄) ca sulfat
9 de calciu (CaSO₄).

Compoziția probei HS4, parțial prezentată mai jos, evidențiază un conținut redus de
11 clorură (Cl), sodiu (Na) și potasiu (K):

13	- sulfați (SO ₄):	30,5% s/s;
13	- cloruri (Cl):	0,37% s/s;
15	- calciu (Ca):	9,5% s/s;
15	- silice (SiO ₂):	5,9% s/s;
17	- sodiu (Na):	0,22% s/s;
17	- potasiu (K):	0,08% s/s.

19 Ca urmare, prin acidulare cu acid sulfuric, împreună cu substanțele humice, precipită
și sulfați ai metalelor alcalino-pământoase, în special sulfat de calciu și silice coloidală. Acești
compuși sunt insolubili în apa acidulată la pH 1 cu acid sulfuric, folosită pentru spălări, în timp
21 ce sărurile metalelor alcaline, în special cloruri (Cl) de sodiu (Na) și potasiu (K) sunt prezente
în concentrație totală sub 1%.

23 Se poate observa că sulfatul de calciu (CaSO₄) și silicea coloidală (SiO₂) se utilizează,
de asemenea, ca amelioratori pentru sol și pentru corectarea pH-ului solului în agricultură
25 (sulfatul de calciu); ca urmare, din percolate bogate în calciu, folosind aceeași tehnologie, se
pot obține amestecuri de produse care pot avea mai multe funcții utile în agricultură.

27 O mică porțiune din proba HS4 s-a uscat într-o etuvă cu aer la 105°C până la greutate
constantă, timp de 2 h; aproximativ 0,6 g s-au amestecat cu 200 mg bromură de potasiu (KBr)
29 și, prin presare, s-a obținut o tabletă; pe aceasta din urmă s-a obținut un spectru FT-IR care s-a
comparat cu al tabletelor de KBr, obținute prin aceeași metodă, dintr-o probă de substanțe
31 humice extrasă din leonardit (COM2) și sulfat de calciu standard. Compararea spectrelor indică
prezența simultană a benzilor de absorbție caracteristice substanțelor humice comerciale
33 (COM2) și ale sulfatului de calciu, ceea ce confirmă prezența acestuia din urmă în proba HS4.

35 În ceea ce privește posibila contaminare cu compuși organici nevolatili nocivi, se poate
observa, din tabelul 7, că în percolatul depozitului de gunoi (B) și în substanțele humice
purificate, majoritatea celor vizați nu sunt prezenți în concentrații mai mari decât cantitățile limită
37 ale metodelor analitice, cei găsiți fiind prezenți în concentrații mai mici decât limitele reglemen-
tate actuale din Italia și în Uniunea Europeană referitoare la utilizarea nămolurilor purificate ca
39 amelioratori pentru solul agricol, cu referire specială la micro-impurități, cum ar fi policlor-
dibenzodioxine/furani (PCDD/PCDF), 2-etil-hexilftalat, hidrocarburi policiclice aromatice (APH),
41 policlorbifenili (PCB).

43 În final, referitor la contaminarea biologică a percolatului depozitului de gunoi (B), a
percolatului concentrat obținut din acesta prin evaporare și a substanțelor humice purificate
HS4, concentrațiile totale de coliform găsite trec de la 18000 UFC/100 ml în percolat la < 1
45 UFC/100 ml atât în percolatul concentrat, cât și în substanțele humice purificate HS4. Aceasta
demonstrează modul în care procedeul de concentrare a percolatului, prin evaporare termică
47 sub vid, efectuat la temperatură ridicată, este eficient pentru sterilizarea percolatului concentrat.

RO 130328 B1

O garanție suplimentară a sterilizării substanțelor humice precipitate este tratarea cu acid, la pH 2, a percolatului concentrat.	1
Nu s-a găsit salmonella nici în percolatul din depozitul de gunoi (B), nici în percolatul concentrat sau în proba de substanțe humice purificată HS4.	3
Exemplul 5	5
S-a adăugat, sub agitare, 1 ml agent antispumare (0% g Dinapan 16WD) și cantități progresive de acid clorhidric 37,45% g (densitate: 1,186 g/ml) la 200 ml percolat concentrat industrial provenit din același depozit de gunoi (B) ca în exemplele 3...4, dar la perioade diferite, având următoarele caracteristici:	7
- pH:	10;
- solide la 105°C (R105):	15,4% g; 11
- solide la 600°C (R600):	11,1% g; 11
- substanțe organice (R105 - R600):	4,3% g, 13
- cloruri (Cl):	3,2% g; 13
- sulfați (SO ₄):	0,6% g. 15
Tabelul 8 prezintă volumele și cantitățile de acid clorhidric (ml și g, în funcție de pH).	
Precipitarea începe la pH 4,3, ca în exemplele anterioare, cu un solid floconos brun închis, și se termină la pH 2,0. S-au folosit, în total, 15,6 ml de acid clorhidric 37,45% g (densitate: 1,186 g/ml), 6,85 g acid pur, ceea ce corespunde la 3,42 g acid per 100 ml percolat concentrat (proba 5pc), echivalent cu 95 mmol de acid (HCl).	17
După adăugarea flocculantului, urmată de centrifugare, ca în exemplele precedente, s-a separat un solid brut de substanțe humice umede (proba HS5g) 20,0 g, egal cu 10% din (5pc) cu conținut în solide la 105°C de 25% g.	19
După uscare la 105°C până la greutate constantă, o porțiune din HS5g s-a supus la patru spălări succesive cu apă acidulată, la pH aproximativ 1, cu acid clorhidric, în modul descris în exemplul 4. S-a recuperat un solid de substanțe humice umede (proba HS5) cu solide la 105°C de 36% g. După uscare la 105°C, proba HS5 a avut o greutate egală cu 26% din greutatea HS5g, din care s-a obținut, uscată la 105°C.	21
Tabelul 9 prezintă caracteristicile probelor HS5g și HS5.	23
Din tabelul 9 se poate observa că, folosind acid clorhidric pentru precipitarea substanțelor humice, prezența sulfatului de calciu și a altor compuși anorganici posibili, insolubili în substanțele humice purificate, este drastic redusă. În acest sens, proba HS5 are un conținut în solide la 600°C de 3,7% (egal cu 10% solide la 105°C) în timp ce proba HS4, bogată în sulfat de calciu, are un conținut de solide la 600°C de 17,3% (egal cu 48% solide la 105°C).	25
În plus, după cum se prezintă în exemplele 1, 2, 3 și în acest exemplu, se demonstrează că precipitarea începe la pH sub 5 și se termină la pH sub 2,5, pentru diferite tipuri de percolat și diferite tipuri de acizi anorganici.	27
Porțiuni mici din probele HS5g și HS5, uscate în etuvă cu aer la 105°C până la greutate constantă, timp de 2 h, s-au amestecat cu bromură de potasiu și s-au format tablete pe care s-au obținut spectre FT-IR în același mod ca pentru HS4 în exemplul 4. Spectrele HS5g și HS5 sunt foarte similare între ele, indicând absența variațiilor semnificative după procedeul de spălare. Ambele sunt bine superpozabile pe cele ale produsului comercial.	29
Spectrele probelor HS5g și HS5 arată o superpozabilitate bună cu spectrul respectivului material de referință.	31
Exemplul 6	33
20,0 kg percolat ca atare din depozit de gunoi matur italian (C) (proba 6p) s-au concentrat de 18 ori în laborator, prin metoda menționată în exemplele anterioare, obținându-se 1,10 kg percolat concentrat (proba 6pc) cu caracteristicile prezentate în tabelul 10, în care pentru concentrat (6pc) se menționează, în mod deosebit, o reducere netă a azotului amoniacal și a sulfurilor.	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 130328 B1

1 La percolatul concentrat (6pc) s-a adăugat acid sulfuric 37,45% g până la pH 2,0, în
2 același mod ca în exemplul 4, cu obținerea unui precipitat floconos de culoare brun închis, care
3 după separare de supernatant (soluția limpede de lichide mumă), prin centrifugare, formează
4 proba brută de substanțe humice umede nepurificată prin spălare cu apă; la această probă de
5 suspensie de substanțe humice s-a adăugat hidroxid de potasiu (KOH) până la neutralitate (pH
6 7,0), pentru a obține o soluție apoasă de humați de potasiu solubili (proba HS6). Caracteristicile
7 respectivei probe, comparativ cu un produs comercial (COM1) de soluție de humat de potasiu
8 și un produs comercial sub formă pulbere de substanțe humice (COM2) extras din leonardit,
9 sunt prezentate în tabelul 11.

10 Se poate observa, în special, că proba (HS6) în soluție conține o cantitate de carbon
11 humic similară probei comerciale în soluție (COM1), cantitățile de sare anorganică solubilă
12 (reziduu la 600°C) fiind similare și constând din săruri alcaline (potasiu, sodiu), cloruri, sulfati;
13 proba de pulbere (COM2) prezintă în special cantități mari de fosfat, metalele grele fiind reduse
14 și practic similare pentru cele trei probe și în limitele reglementare privind aplicațiile în agri-
15 cultură; cele două probe comerciale obținute prin extracție din leonardit prezintă cantități mari
16 de fier care, însă, se folosește ca ameliorator pentru sol în agricultură.

17 Ca urmare, s-a demonstrat că se pot prepara produse, cu compoziție similară diferitelor
18 produse comerciale utilizate în agricultură, din substanțe humice obținute, prin precipitare acidă,
19 din percolat concentrat.

Exemplul 7

20 Probele din exemplul 6 anterior (HS6) și (COM1), sub formă de soluții de substanțe
21 humice, s-au analizat la laboratorul de analiză agro-chimică din Departamentul de Biotehnologie
22 Agricolă al Universității din Padova (Italia) pentru a determina activitatea biostimulatoare a
23 acestora, conform metodelor indicate în:

24 - **Fertilias Agrorum 1(1): 47-53 - Serenella Nardi, Andrea Ertani, Giuseppe**
25 **Concheri, Diego Pizzeghiello - "Metodi di determinazione dell'attività biostimolante"**
26 (Metode de determinare a activității biostimulatoare).

27 Tabelul 12 prezintă caracteristicile substanțelor humice, și anume: densitatea, carbonul
28 organic total (COT), carbonul extractabil total (TEC), acizii humici (HA), acizii fulvici (HF); gradul
29 de humificare $HD = (HA + HF)/TEC$; rata de humificare $HR = (HA + HF)/TOC$; indicele de
30 humificare $HI = [TEC - (HA + HF)]/(HA + HF)$.

31 Cele două probe prezintă valori similare, ambele cu humificare satisfăcătoare (HD, HR,
32 HI), tipică produselor "mature".

33 Distribuția maselor moleculare, tabelul 13, determinată prin cromatografie prin permeație
34 de gel (LPLC), este similară pentru cele două probe, proba HS6 prezentând o cantitate mai
35 mare din prima și a treia fracție, corelată, în general, cu gradul de maturare al substanțelor
36 humice și cu activitatea biologică. Activitatea biostimulatoare s-a determinat prin biotestul
37 "AUDUS", tabelul 14, în care cele două probe s-au tratat cu cantități crescânde de acid 3-
38 indolacetic și acid giberelic (GA3), pentru a determina inhibarea dezvoltării radicalilor pe
39 năsturel (*Nasturtium officinale*) și stimularea alungirii hipocotilului pe cicoarea albă de Triest,
40 obținând activitate auxinică maximă pentru proba HS6, în timp ce niciuna dintre probe nu a
41 prezentat activitate giberelinică.

42 În final, tabelul 15 prezintă evaluarea activității biostimulatoare asupra răsadului de
43 porumb de 14 zile.

44 Testul, care constă din cultivarea hidroponică a răsadului de porumb, timp de 12 zile,
45 cu înlocuirea zilnică a soluției de nutrient, urmată de o perioadă de 48 h în care răsadurile sunt
46 puse în contact cu două concentrații (1,0 ml și 0,5 ml per litru) a două probe de extract humic,
47 a arătat că proba HS6 dă o creștere mai mare și mai bună a greutateii răsadului proaspăt.

RO 130328 B1

Ca urmare, exemplul arată că substanțele humice brute, așa cum se obțin din procedeul conform invenției, chiar fără spălare pentru a reduce sărurile solubile (purificare), prezintă caracteristici bune pentru aplicare ca amelioratori de sol în agricultură.

Tabelul 1

Caracteristicile percolatului (Bellolampo, Sicilia) ca atare (proba 1)
și concentrat (proba 1pc) - exemplul 1

	u.m.	Probe	
		1p	1pc
Volum	ml	2000	180
Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/l	1	1,07
pH	pH	8,26	9,6
Reziduu la 105°C	% masă	1,9	19,5
Reziduu la 600°C	% masă	1,28	14,2
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	0,62	5,3
BOD5	mg/kg	640	5025
COD	mg/kg	7350	95550
Rezervă acid alcalin	CaCO ₃ mg/Kg	15700	39500
Alcalinitate (echivalenți NaOH)	mechiv./Kg	314	789
COT (Carbon Organic Total)	mg/Kg	1667	25250
Azot Kjeldahl total (TKN)	mg/kg	4615	3470
Azot amoniacal (N)	mg/kg	3500	122
Raport Carbon/Azot	-	2,8	7,3
Raport BOD5/COD	-	0,09	0,05
Fosfor total (P)	mg/kg	32	402
Metale totale			
Arsen total (As)	mg/kg	0,68	5,2
Bariu (Ba)	mg/kg	0,59	3,8
Cadmium (Cd)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Crom total (Cr)	mg/kg	3,29	37
Crom hexavalent (Cr (VI))	mg/kg	< 1	< 1
Cupru total (Cu)	mg/kg	0,26	30,5
Fier (Fe)	mg/kg	19,6	202
Potasiu (K)	mg/kg	4404	35630
Mercur (Hg)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
Sodiu (Na)	mg/kg	6305	41600

RO 130328 B1

Tabelul 1 (continuare)

		Probe		
3	Nichel (Ni)	mg/kg	0,88	9,2
	Plumb (Pb)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
5	Stibiu total (Sb)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
	Seleniu (Se)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
7	Zinc (Zn)	mg/kg	< 0,1	< 0,1
	Anioni			
9	Cloruri (Cl)	mg/kg	5790	38280
	Sulfați (SO ₄)	mg/kg	105	1170
11	Azot nitric (N)	mg/kg	< 10	130
	Azot nitros (N)	mg/kg	< 0,02	< 0,02
13	Organice			
	Policlorbifenili (PCB)			
15	Aroclor 1242, 1254, 1260	mg/kg	< 1	< 1
	IPA	-		
17	Naftalină	mg/kg	< 1	< 1
	Benzo(j)fluoranten	mg/kg	< 1	< 1
19	Benzo(e)piren	mg/kg	< 1	< 1
	Acenaftilen	mg/kg	< 1	< 1
21	Acenaften	mg/kg	< 1	< 1
	Fluoren	mg/kg	< 1	< 1
23	Fenantren	mg/kg	< 1	< 1
	Antracen	mg/kg	< 1	< 1
25	Fluoranten	mg/kg	< 1	< 1
	Piren	mg/kg	<1	<1
27	Benzo(a)antracen	mg/kg	< 1	< 1
	Crisen	mg/kg	< 1	< 1
29	Benzo(b)fluoranten	mg/kg	< 1	< 1
	Benzo(k)fluorantene	mg/kg	< 1	< 1
31	Benzo(a)piren	mg/kg	< 1	< 1
	Indeno(123cd)piren	mg/kg	< 1	< 1
33	Dibenzo(ah)antracen	mg/kg	< 1	< 1
	Benzo(ghi)perilen	mg/kg	< 1	< 1

RO 130328 B1

Tabelul 1 (continuare)

		Probe		
Dibenzo(al)piren	mg/kg	< 1	< 1	3
Dibenzo(ae)piren	mg/kg	< 1	< 1	
Dibenzo(a,i)piren	mg/kg	< 1	< 1	5
Dibenzo(ah)piren	mg/kg	< 1	< 1	
Total hidrocarburi	mg/kg	< 10	< 10	7
Hidrocarburi C < 12	mg/kg	< 5	< 5	
Hidrocarburi C > 12	mg/kg	< 5	< 5	9
Alifatică halogenată carcinogenă				
Bromoform	mg/kg	< 1	< 1	11
1,2-Dibrometan	mg/kg	< 1	< 1	
Clordibrometan	mg/kg	< 1	< 1	13
Bromodiclormetan	mg/kg	< 1	< 1	
Alifatică clorurată ne-carcinogenă				
1,1-Diclorețan	mg/kg	< 1	< 1	15
1,2-Diclorețilen	mg/kg	< 1	< 1	17
1,1,1-Triclorețan	mg/kg	< 1	< 1	
1,2-Dicloropropan	mg/kg	< 1	< 1	19
1,1,2-Triclorețan	mg/kg	< 1	< 1	
1,2,3-Tricloropropan	mg/kg	< 1	< 1	21
1,1,2,2-Tetraclorētan	mg/kg	< 1	< 1	
Alifatică carcinogenă clorurată				
Clormetan	mg/kg	< 1	< 1	23
Diclorometan	mg/kg	< 1	< 1	25
Cloroform	mg/kg	< 1	< 1	
Clorură de vinil	mg/kg	< 1	< 1	27
1,2-Diclorețan	mg/kg	< 1	< 1	
1,1-Diclorețilenă	mg/kg	< 1	< 1	29
Triclorețilenă	mg/kg	< 1	< 1	
Tetraclorēțilenă	mg/kg	< 1	< 1	31
Clorbenzeni				
Clorbenzen	mg/kg	< 1	< 1	33
1,2-Diclorbenzen	mg/kg	< 1	< 1	

RO 130328 B1

Tabelul 1 (continuare)

		Probe	
3	1,4-Diclorbenzen	mg/kg	< 1
	1,2,4-Triclorbenzen	mg/kg	< 1
5	Solvenți organici aromatici	-	
	Benzen	mg/kg	< 1
7	Toluen	mg/kg	< 1
	Etilbenzen	mg/kg	< 1
9	Stiren	mg/kg	< 1
	Xilen (amestec de izomeri)	mg/kg	< 1
11	Izopropilbenzen (Cumen)	mg/kg	< 1

Tabelul 2

Caracteristicile substanțelor humice din percolatul (A), ca atare (proba HS1)
și concentrat (proba HS1c) - exemplul 1

		Probe	
		HS1	HS1c
17		u.m.	
	Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/l	1,02
19	pH	pH	2,26
	Reziduu la 105°C	% masă	8
21	Reziduu la 600°C	% masă	23,5
	Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	1,22
23	COT (Carbon Organic Total)	% ss	6,78
	Carbon humic (HA)	% C	46,0
25	Carbon fulvic (FA)	% C	15,1
	Azot Kjeldahl total (TKN)	mg/kg ss	15,7
27	Raport Carbon/Azot	-	3680
	Fosfor total (P)	mg/kg ss	125
29	Total metale		467
	Arsen total (As)	mg/kg ss	916
31	Bariu (Ba)	mg/kg ss	< 0,1
	Cadmium (Cd)	mg/kg ss	< 0,1
33	Crom total (Cr)	mg/kg ss	3,16
	Crom hexavalent (Cr)	mg/kg	14
			< 0,1
			< 0,1
			25,3
			88,2
			<1
			<1

RO 130328 B1

Tabelul 2 (continuare)

	u.m.	Probe	
		HS1	HS1c
Cupru total (Cu)	mg/kg ss	4,19	7,04
Fier (Fe)	mg/kg ss	104	406
Potasiu (K)	% ss	1,98	8,0
Mangan (Mn)	mg/kg ss	0,63	2,13
Molibden (Mo)	mg/kg ss	0,8	2
Sodiu (Na)	% ss	3,22	13,8
Nichel (Ni)	mg/kg ss	6	21,4
Plumb (Pb)	mg/kg ss	0,48	2,45
Stibiu total (Sb)	mg/kg ss	< 0,1	4,4
Seleniu (Se)	mg/kg ss	< 0,1	< 0,1
Zinc (Zn)	mg/kg ss	29,2	42,6
Anioni			
Cloruri (Cl)	% ss	0,52	32,3
Sulfati (SO ₄)	% ss	1,78	5,77

Tabelul 3

Precipitarea substanțelor humice din percolatul (A) - cantitatea de acid sulfuric 37,45% g (d: 1,28 kg/dm³) per 100 ml percolat ca atare - ml H₂SO₄ în funcție de pH; proba 1p: percolat ca atare (100 ml); proba 1pc: percolat concentrat de 11 ori (100 ml) - exemplul 1

Proba 1p (100 ml)				Proba 1pc (100 ml)			
Soluție H ₂ SO ₄ 37,45% g (ml)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Obs.	Soluție H ₂ SO ₄ 37,45% g (ml)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Obs.
0,0	0,00	7,95		0,0	0,00	9,5	
1,0	0,48	6,77		5,0	2,40	6,80	
2,0	0,96	6,48		10,0	4,80	4,47	începe precipitarea
2,5	1,20	6,20		11,0	5,28	3,68	
3,0	1,44	5,80		11,5	5,52	3,00	
3,3	1,58	5,10		11,7	5,62	2,70	
3,4	1,63	4,75		11,9	5,71	2,38	precipitare completă
3,5	1,68	4,43	începe precipitarea				
3,6	1,73	4,30					
3,7	1,78	4,00					
3,8	1,82	3,70					
3,9	1,87	2,70					
4,0	1,92	2,40					
4,1	1,97	2,20	precipitare completă				

RO 130328 B1

Tabelul 4

Precipitarea substanțelor humice din percolatul concentrat (A) - cantitatea de acid fosforic 75% g (d:1,57 kg/dm³) raportată la 100 ml percolat ca atare (ml H₃PO₄ în funcție de pH); proba 2pc: percolat concentrat de 12,1 ori, 100 ml - exemplul 2

Proba 2pc				Proba 2pc calcul standardizat la 100 ml percolat ca atare (8,0 ml probă 2pc)		
Soluție H ₃ PO ₄ 75% g (ml)	H ₃ PO ₄ (g)	pH	Observații	Soluție H ₃ PO ₄ 75% g (ml)	H ₃ PO ₄ (g)	pH
0,0	0,00	9,5		0,0	0,00	9,5
1,0	1,18	8,90		0,1	0,09	8,90
2,0	2,36	7,20		0,2	0,19	7,20
3,0	3,53	6,60		0,2	0,28	6,60
4,0	4,71	6,30		0,3	0,38	6,30
5,0	5,89	5,80		0,4	0,47	5,80
6,0	7,07	5,50		0,5	0,57	5,50
7,0	8,24	5,00		0,6	0,66	5,00
8,0	9,42	4,70		0,6	0,75	4,70
9,0	10,60	4,40	începe precipitarea	0,7	0,85	4,40
9,5	11,19	4,00		0,8	0,89	4,00
10,0	11,78	3,80		0,8	0,94	3,80
10,5	12,36	3,20		0,8	0,99	3,20
11,0	12,95	3,00		0,9	1,04	3,00
11,5	13,54	2,80		0,9	1,08	2,80
12,5	14,72	2,30	precipitare completă	1,0	1,18	2,30

Tabelul 5

Precipitarea substanțelor humice din percolat concentrat industrial (B) - cantitatea de acid sulfuric 37,45% g (d: 1,28 kg/dm³) raportată la 100 ml percolat concentrat - (ml H₂SO₄ în funcție de pH) - proba 3pc. exemplul 3

Proba 3pc			
Soluție de acid sulfuric 37,45 % g (ml)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Observații
0,0	0	9,50	
7,5	3,60	6,70	
8,0	3,84	5,50	
8,5	4,08	4,70	începe precipitarea

RO 130328 B1

Tabelul 5 (continuare)

Proba 3pc			
Soluție de acid sulfuric 37,45 % g (ml)	H ₂ SO ₄ (g)	pH	Observații
9,0	4,32	3,90	
9,5	4,56	3,70	
10,0	4,80	2,90	
11,0	5,28	2,20	precipitare completă

Tabelul 6

Purificarea substanțelor humice (proba HS3) prin spălare cu apă acidulată
la pH 1 cu acid sulfuric - exemplul 3

	Spălare nr.	R 105° (%)	R 600° (%)	R 105° - R100°C (%)	Cloruri (mg/l)	Sulfați (mg/l)
soluție supernatant	0	14,67	12,50	2,17	36200	52700
	1°	7,60	5,20	2,40	13000	22000
	2°	3,98	2,90	1,00	6900	14000
	3°	2,33	1,70	0,63	3100	7800
	4°	1,48	0,84	0,21	2600	5000
Substanțe humice precipitate umede	0	28,9	17,1	11,8		
	1°	23,2	13,2	10,0		
	4°	18,2	6,7	11,5		

Tabelul 7

Caracteristicile chimice ale solidelor substanțelor humice purificate din percolat concentrat
(B) (Proba HS54) și percolat (B) ca atare - exemplul 4

		Probă		Probă
	u.m.	HS4	u.m.	percolat (B)
Greutate specifică (20°C/20°C)	kg/l	1,4	kg/l	nd
pH	pH	2,1	pH	7,6
Reziduu la 105°C	% masă	36	% masă	< 1
Reziduu la 600°C	% masă	17,3	% masă	< 1
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	18,7	% masă	< 1
COT (Carbon Organic Total)	% solide	36,3	% solide	0,017
Carbon humic (HA)	% C	11,4	% C	nd
Carbon fulvic (FA)	% C	9,0	% C	nd
Azot Kjeldahl total (TKN)	%N	2,6	%N	0,031
Raport Carbon/Azot		14,0		0,6
Fosfor total (P)	mg/kg solide	404	mg/kg	41,2
Total metale	-		-	nd

RO 130328 B1

Tabelul 7 (continuare)

		Probă		Probă	
	u.m.	HS4	u.m.	percolat (B)	
3	Arsen total (As)	mg/kg solide	7	mg/kg	< 0,1
5	Bariu(Ba)	mg/kg solide	151	mg/kg	nd
	Cadmiu (Cd)	mg/kg solide	< 0,5	mg/kg	< 0,1
7	Crom total (Cr)	mg/kg solide	191	mg/kg	0,13
	Crom hexavalent (Cr)	mg/kg solide	< 0,5	mg/kg	< 0,1
9	Cupru total (Cu)	mg/kg solide	38	mg/kg	< 5
	Fier (Fe)	mg/kg solide	1618	mg/kg	1,99
11	Potasiu (K)	mg/kg solide	765	mg/kg	268
	Mangan (Mn)	mg/kg solide	1,3	mg/kg	0,226
13	Molibden (Mo)	mg/kg solide	7,2	mg/kg	nd
	Sodiu (Na)	mg/kg solide	2172	mg/kg	345
15	Nichel (Ni)	mg/kg solide	99	mg/kg	0,0716
	Plumb (Pb)	mg/kg solide	13	mg/kg	< 5
17	Stibiu total (Sb)	mg/kg solide	< 0,1	mg/kg	nd
	Seleniu (Se)	mg/kg solide	22	mg/kg	Nd
19	Zinc (Zn)	mg/kg solide	71	mg/kg	0,074
	Aluminiu (Al)	mg/kg solide	413	mg/kg	nd
21	Bor (B)	mg/kg solide	55	mg/kg	nd
	Cobalt (Co)	mg/kg solide	25	mg/kg	nd
23	Mercur (Hg)	mg/Kg solide	< 0,1	mg/kg	< 0,1
	Staniu (Sn)	mg/Kg solide	85	mg/kg	nd
25	Stronțiu (Sr)	mg/Kg solide	343	mg/kg	nd
	Magneziu (Mg)	mg/Kg solide	320	mg/kg	70,3
27	Calciu (Ca)	% solide	9,5	%	0,018
	Siliciu (ca SiO ₂)	% solide	5,9	%	nd
29	Anioni				
	Cloruri (Cl)	% solide	0,37	%	0,077
31	Sulfați (SO ₄)	% solide	30,5	%	0,0082
	Organice				
33	Policlorbifenili (PCB)				
	Aroclor 1242, 1254, 1260	μg/kg solide	< 1000	μg/kg	nd
35	Total Policlorbifenili	μg/kg solide	270	μg/kg	0,006
	indicator PCB	μg/kg solide	90,0	μg/kg dry matter	< 0,0025
37	PCB similari dioxinei IPA	ng I-TE/kg solide	0,91	ng I-TE/Kg	0,000031
39	Naftalină	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 5
41	Benzo(j)fluoranten	mg/kg solide	< 1	mg/kg	nd

RO 130328 B1

Tabelul 7 (continuare)

		Probă		Probă	
	u.m.	HS4	u.m.	percolat (B)	3
Benzo(e)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	nd	
Acenaftilen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	5
Acenaften	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Fluoren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	7
Fenantren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Antracen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 5	9
Fluoranten	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	11
Benzo(a)antracen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Crisen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	13
Benzo(b)fluoranten	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Benzo(k)fluoranten	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	15
Benzo(a)pyrene	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Indeno(123cd)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	17
Dibenzo(ah)antracen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Benzo(ghi)perilen	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	19
Dibenzo(al)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 5	
Dibenzo(ae)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	21
Dibenzo(a,i)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	
Dibenzo(ah)piren	mg/kg solide	< 1	mg/kg	< 0,5	23
Total hidrocarburi	mg/kg solide	< 10	mg/kg	nd	
2-etil ftalat	mg/kg solide	32,6	mg/kg	nd	25
Alți ftalați	mg/kg solide	< 5	mg/kg	nd	
2,3,7,8-PCDD/F	ng I-TE/Kg solide	15,0	ng I-TE/Kg	0,017	27
Biocide și substanțe fitofarmaceutice (99 compuși vizați)	μg/Kg	ND	μg/Kg	< 0,01 - < 50	29
Total Coliforme	UFC/100g	absent	UFC/100ml	18000	
Salmonella	-	absent	-	absent	31

RO 130328 B1

Tabelul 7/1

Impurități organice și anorganice prezente în substanțele humice purificate din percolat concentrat (B) (Proba HS4), și referințele regulamentare - exemplul 4

Parametri	U.m.	Proba HS4	D.Lgs75 26/04/2010 (limite fertilizatori pentru amelioratorii de sol)	Directiva Europeană 86/278/CEE 27/04/2000 - în revizie - (Valori din "Draftul al 3-lea" propuse pt. utilizarea nămolurilor purificate în agricultură)	Regiunea Veneto - DGRV235 10/02/2009 (nămoluri netoxice cu utilitate dovedită în scopuri agricole)	Regiunea Emilia Romagna - DGRn. 2773 30/12/04 (utilizarea nămolurilor purificate în agricultură)
Metale						
As	mg/kg (solide)	7		10	10	10
Cd	mg/kg (solide)	< 0,5	1,5	20	20	20
Total Cr	mg/kg (solide)	191		1000	750	1000
Crom VI	mg/kg (solide)	< 0,5	0,5			
Cu	mg/kg (solide)	38	230	1000	1000	1000
Hg	mg/kg (solide)	< 0,1	1,5	16	10	10
Ni	mg/kg (solide)	99	100	300	300	300
Pb	mg/kg (solide)	13	140	750	750	750
Zn	mg/kg (solide)	71	500	2500	2500	2500
Organice						
IPA (1)	mg/kg (solide)	< 1		6	6	6
PCB (2)	mg/kg (solide)	0,1		0,8	0,8	0,8
PCDD/F	ng I-TE/kg (solide)	15		100	50	100
DEHP						
(diethylhexilftalat)	mg/kg (solide)	32,6		100		100
Biologice						
Salmonella	MPN/g (solide)	absent		1000	1000	1000
(1) acenaften, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren						
(3) Suma a cel puțin: Lindan, endosulfan, tricloretilenă, tetracloretilenă, clorbenzen						

RO 130328 B1

Tabelul 8 1

Precipitarea HS din percolatul industrial concentrat (B) - cantitatea de acid clorhidric 37,45% g/g (d: 1,186 kg/dm³) raportată la 100 ml percolat concentrat - (mL HCl funcție de pH); proba 5pc, exemplul 5 3

Proba 5pc 5			
Soluție HCl 37,45 % (ml) 7	HCl (g)	pH	Observații
0,0	0,00	10	
0,5	0,22	9,80	
0,8	0,33	9,80	
1,0	0,44	9,70	
1,3	0,56	9,50	
1,5	0,67	9,40	
2,0	0,89	9,20	
2,5	1,11	8,50	
3,0	1,33	8,00	
3,5	1,55	6,90	
4,0	1,78	6,80	
4,5	2,00	6,60	
5,0	2,22	6,30	
5,5	2,44	6,20	
5,8	2,55	5,60	
6,0	2,66	5,50	
6,3	2,78	5,30	
6,5	2,89	4,70	
6,8	3,00	4,30	începe precipitarea
7,0	3,11	3,80	
7,3	3,22	3,30	
7,5	3,33	2,70	
7,6	3,38	2,40	
7J	3,42	2,20	
7,8	3,46	2,00	precipitare completă

Tabelul 9 33

Caracteristicile fizice și chimice ale HS precipitate cu HCl din percolat (B) concentrat înainte și după purificare prin spălare cu acid - proba HS5 g și HS5 - exemplul 5 35

	u.m.	Probă HS5 g	HS5
Reziduu la 105°C	% masă	25	36
Reziduu la 600°C	% masă	14,6	3,7
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	10,4	32,3

RO 130328 B1

Tabelul 9 (continuare)

1			Probă	
3		u.m.	HS5 g	HS5
	Fosfor total (P)	mg/kg solide	842	597
5	Total metale	-		
	Arsen total (As)	mg/kg solide	12,7	17,4
7	Bariu (Ba)	mg/kg solide	9,02	3,44
	Cadmiu (Cd)	mg/kg solide	< 1	< 1
9	Crom total (Cr)	mg/kg solide	193	550
	Crom hexavalent (Cr)	mg/kg solide	< 0,5	< 0,5
11	Cupru total (Cu)	mg/kg solide	15,2	37,2
	Fier (Fe)	mg/kg solide	1264	1250
13	Potasiu (K)	% solide	6,48	0,18
	Mangan (Mn)	mg/kg solide	21,9	< 1
15	Molibden (Mo)	mg/kg solide	6,46	16,6
	Sodiu (Na)	% solide	12,7	0,25
17	Nichel (Ni)	mg/kg solide	84,5	187
	Plumb (Pb)	mg/kg solide	< 3	< 3
19	Stibiu total (Sb)	mg/kg solide	< 2	< 2
	Zinc (Zn)	mg/kg solide	44	20,8
21	Aluminiu (Al)	mg/kg solide	4835	2357
	Bor (B)	mg/kg solide	512	537
23	Cobalt (Co)	mg/kg solide	20,4	50,3
	Mercur (Hg)	mg/kg solide	< 1	< 1
25	Staniu (Sn)	mg/kg solide	75,6	233
	Stronțiu (Sr)	mg/kg solide	7,73	< 1
27	Magneziu (Mg)	% solide	0,26	0,019
	Calciu (Ca)	% solide	0,31	0,059
29	Siliciu (ca SiO ₂)	% solide	2,0	8,0
	Anioni			
31	Sulfați (SO ₄)	% solide	2,6	2,7

RO 130328 B1

Tabelul 10 1

Caracteristicile chimice ale percolatului(C) ca atare (proba 6p)
și concentrat (proba 6pc) - exemplul 6

	u.m.	Probă		
		6p	6pc	
Densitate	kg/l	1,01	1,13	5
Reziduu la 105°C	% masă	1,03	18,9	7
Reziduu la 600°C	% masă	0,73	14	
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	0,3	4,9	9
pH	-	8,1	10,1	11
COT (Carbon Organic Total)	mg/kg	1500	24500	13
BOD5	mg/kg	1575	9900	
COD	mg/kg	4780	96900	15
Raport BOD5/COD	-	0,33	0,10	
Azot Kjeldahl total (TKN)	mg/kg	2580	2720	17
Azot amoniacal	mg/kg	2430	111	19
Raport Carbon/Azot	-	0,58	9,01	
Fosfor total (P)	mg/kg	25	359	21
Total metale				
Crom total (Cr)	mg/kg	1,2	19	23
Fier (Fe)	mg/kg	6	77	
Potasiu (K)	mg/kg	975	14870	25
Sodiu (Na)	mg/kg	1710	31500	
Magneziu (Mg)	mg/kg	76	882	27
Calciu (Ca)	mg/kg	34	558	
Anioni				29
Cloruri (Cl)	% solide	2060	32800	
Sulfati (SO ₄)	% solide	200	2200	31

RO 130328 B1

Tabelul 11

Caracteristicile chimice ale (HS6), comparativ cu produsele comerciale (COM1) și (COM2) - exemplul 6

		Probă		
	u.m.	HS6	COM1	COM2
Reziduu la 105°C	% masă	28,4	25,8	87,3
Reziduu la 600°C	% masă	17,4	20,1	34,1
Reziduu la 105°C - Reziduu la 600°C	% masă	11	5,7	53,2
pH	-	7,2	12,8	7,9
COT (Carbon Organic Total)	%	8,5	9,2	25,5
Carbon humic (HA)	%C	4,8	5,17	23,8
Carbon fulvic (FA)	%C	1,1	0,26	0,58
Azot Kjeldahl total (TKN)	%N	0,7	0,13	0,89
Raport Carbon/Azot	%C/%N	12,1	70,8	28,7
Fosfor total (P)	mg/kg	78,2	36,2	44370
Total metale	-			
Arsen t (As)	mg/kg	1,4	3,8	4,9
Cadmiu (Cd)	mg/kg	< 1	< 1	< 1
Crom total (Cr)	mg/kg	48,2	8,5	4
Cupru total (Cu)	mg/kg	1,5	7	2,3
Fier (Fe)	mg/kg	188	3900	3431
Potasiu (K)	%	3,6	3,8	12,5
Mangan (Mn)	mg/kg	1,1	7,6	152
Sodiu (Na)	%	2,3	0,5	0,23
Nichel (Ni)	mg/kg	14	7,2	4,7
Plumb (Pb)	mg/kg	0,2	3,1	2,5
Seleniu (Se)	mg/kg	0,8	1,8	< 4
Zinc (Zn)	mg/kg	4,4	8,8	3,6
Mercur (Hg)	mg/kg	< 0,2	< 1	< 1
ANIONI				
Cloruri (Cl)	%	3,8	0,05	2
Sulfați (SO4)	%			1,3

*Caracteristicile agronomice ale (HS6),
comparativ cu produsele comerciale (COM1) - exemplul 7*

	u.m.	Proba		
		HS6	COM1	
Densitate	kg/l	1,122	1,124	5
COT (Carbon Organic Total)	% (g)	8,96	9,31	7
TEC (Carbon Organic Extractabil)	% (g)	7,78	8,15	
Carbon humic (HA)	% (g)	5,96	6,32	9
Carbon fulvic (FA)	% (g)	0,25	0,67	
HA + HF	% (g)	6,2	7	11
Grad de humificare (HD)	%	79,0	85,0	
Rata de humificare (HR)	%	69	75	13
Indice de humificare (HI)	%	0,25	0,17	
<p>HD= GRAD DE HUMIFICARE = (HA+HF)/TEC</p> <p>Acesta este un parametru cvasi-cantitativ: în soluri și turbă are valori intermediare (70...80), chiar dacă în general foarte ridicate; în materiale humice (leonardit și extracte humice) are valori apropiate de 100; numai în materialele ușor mature (composturi ne-mature și fertilizanți organici) are valori apropiate de zero;</p>				15
<p>HR = RATA DE HUMIFICARE = (HA + HF)/TOC</p> <p>Este un parametru cantitativ: sunt valabile aceleași considerații ca pentru HD;</p>				17
<p>HI = INDICE DE HUMIFICARE = NH/(HA + HF) unde NH = TEC - (HA + HF) Acesta este cu atât mai scăzut cu cât este mai mare cantitatea de substanțe humice în sol: în turbe humificate și fertilizanți maturi are valori < 0,5; în leonardit și extracte humice derivate are valori apropiate de 1; în materiale ne-humificate (composturi ne-mature și nămoluri, fertilizanți organici) are valori > 1.</p>				19
<p>HI = INDICE DE HUMIFICARE = NH/(HA + HF) unde NH = TEC - (HA + HF) Acesta este cu atât mai scăzut cu cât este mai mare cantitatea de substanțe humice în sol: în turbe humificate și fertilizanți maturi are valori < 0,5; în leonardit și extracte humice derivate are valori apropiate de 1; în materiale ne-humificate (composturi ne-mature și nămoluri, fertilizanți organici) are valori > 1.</p>				21
<p>HI = INDICE DE HUMIFICARE = NH/(HA + HF) unde NH = TEC - (HA + HF) Acesta este cu atât mai scăzut cu cât este mai mare cantitatea de substanțe humice în sol: în turbe humificate și fertilizanți maturi are valori < 0,5; în leonardit și extracte humice derivate are valori apropiate de 1; în materiale ne-humificate (composturi ne-mature și nămoluri, fertilizanți organici) are valori > 1.</p>				23
<p>HI = INDICE DE HUMIFICARE = NH/(HA + HF) unde NH = TEC - (HA + HF) Acesta este cu atât mai scăzut cu cât este mai mare cantitatea de substanțe humice în sol: în turbe humificate și fertilizanți maturi are valori < 0,5; în leonardit și extracte humice derivate are valori apropiate de 1; în materiale ne-humificate (composturi ne-mature și nămoluri, fertilizanți organici) are valori > 1.</p>				25

*Analiza maselor moleculare aparente ale (HS6),
comparativ cu produsul comercial (COM1) - exemplul 7*

	u.m.	Probă		
		HS6	COM1	
Prima fracție (> 100 KDs)	%	5,2	3,6	31
A doua fracție (100...25 KDs)	%	84,8	87	33
A treia fracție (< 25 KDs)	%	10	9,4	
Interpretarea rezultatelor				35
<p>Literatura de specialitate consideră abundența procentuală a primei fracții (mase moleculare >100 KD) și a celei de a treia fracții (masa moleculară > 250 KDa) corelată direct cu gradul de maturare al substanțelor humice și cu activitatea biologică a acestora.</p>				37
<p>Din acest punct de vedere, extractul humic HS6 prezintă o mai bună împărțire a celor trei fracții decât extractul humic COM1, prin aceea că prezintă o prezență mai mare a primei și a celei de-a treia fracții, și o prezență mai mică a celei de-a doua fracții.</p>				39
<p>Din acest punct de vedere, extractul humic HS6 prezintă o mai bună împărțire a celor trei fracții decât extractul humic COM1, prin aceea că prezintă o prezență mai mare a primei și a celei de-a treia fracții, și o prezență mai mică a celei de-a doua fracții.</p>				41

*Determinarea activității biostimulatoare, prin bioanaiza "AUDUS", a (HS6)
comparativ cu produsul comercial (COM1) - exemplul 7*

		Probă	
	u.m.	HS6	COM1
5	Activitate similară auxinei %	35,2	32
7	Activitate similară giberelinei %	absentă	absentă
9	Interpretarea rezultatelor		
11	Probele de extract humic s-au comparat, prin bioanaiza, cu cantități crescute de acid 3-indolacetic și acid giberelic (GA3) pentru a determina, respectiv, inhibarea dezvoltării radicalilor pe năsturel și stimularea alungirii hipocotililor pe cicoare albă de Trieste.		
15	Activitatea maximă de auxină s-a găsit în probele HS6. Probele testate nu au prezentat activitate giberelinică.		

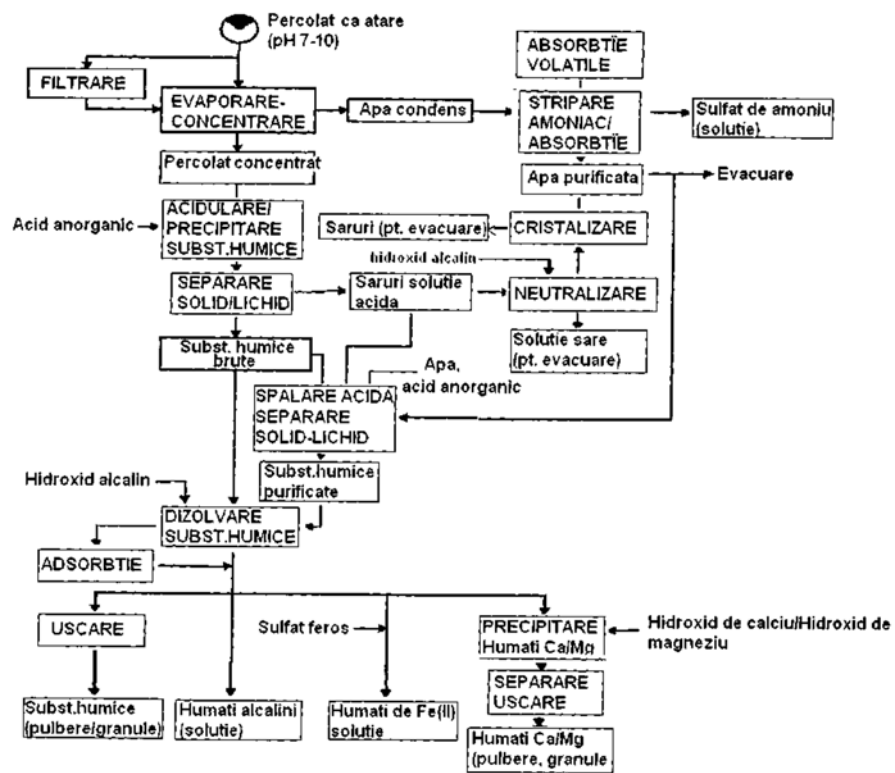
RO 130328 B1

Revendicări

1. Procedeu de recuperare a substanțelor humice din percolat provenit din depozite de gunoi solid urban sau altele asemenea în timpul etapei de maturare, cu pH între 7,0 și 10,0, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape: 3
- supunerea percolatului unei etape de evaporare-concentrare la o temperatură între 50 și 130°C și o presiune între 5 și 200 kPa; 5
- supunerea percolatului concentrat, care conține substanțe în soluție, unei etape de acidulare cu acid anorganic la un pH între 1 și 3 pentru a obține precipitarea substanțelor humice sub formă de solid floconos; 7
- separarea substanțelor humice solide floconoase din faza lichidă pentru a obține substanțe humice brute. 9
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, înainte de etapa de evaporare-concentrare, se realizează o etapă de filtrare a percolatului, pentru a obține o concentrație de solide suspendate sub 500 mg/l. 13
3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etapa de acidulare se realizează prin adăugare de acid sulfuric. 17
4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etapa de acidulare se realizează prin adăugare de acid fosforic. 19
5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** tratamentul de purificare a substanțelor humice brute are loc prin spălare cu apă, eventual acidulată la $pH < 7$, astfel încât să reducă concentrația de săruri anorganice și orice substanțe organice solubile în apă, pentru a obține substanțe humice purificate. 21
6. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 5, **caracterizat prin aceea că** se adaugă un hidroxid alcalin la substanțele humice brute sau purificate până când substanțele humice sunt obținute în soluție sub formă de săruri alcaline solubile. 23
7. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 6, **caracterizat prin aceea că** substanțele humice în soluție se purifică suplimentar prin adsorbția substanțelor organice care pot fi prezente, cum ar fi alchilftalați, alchilfenoli, bisfenol A, alchilbensulfatați, prin tratare cu adsorbanti solizi cum ar fi cărbune activ, argile, caolinuri. 29
8. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 7, **caracterizat prin aceea că** se supun substanțele humice în soluție unui tratament de uscare pentru a obține un produs sub formă de pulbere. 31
9. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 7, **caracterizat prin aceea că** se adaugă sulfat feros la substanțele humice în soluție, la pH neutru, pentru a obține humați de fier în soluție. 33
10. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 7, **caracterizat prin aceea că**, se adaugă hidroxid de calciu și/sau hidroxid de magneziu la substanțele humice în soluție pentru a obține un precipitat de humați de calciu și/sau magneziu care ulterior se usucă. 37
11. Procedeu conform uneia sau mai multora dintre revendicările de la 1 la 5, **caracterizat prin aceea că**, după strippingul amoniacului și a compușilor volatili, apa condensată, obținută în etapa de evaporare-concentrare, se folosește în etapa de spălare în timpul tratamentului de purificare prin spălare cu acid a substanțelor humice brute. 41
12. Substanțe humice obținute prin procedeul revendicat în una sau mai multe dintre revendicările de la 1 la 11. 43

(51) Int.Cl.

B09B 1/00 (2006.01),
B01D 43/00 (2006.01),
C02F 1/00 (2006.01),
C02F 11/00 (2006.01),
C05F 17/00 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 270/2019