

Marta HUCULAK-MAŁCZKA¹, Ewelina KLEM¹, Ewa OGONOWSKA¹
i Józef HOFFMANN¹

OCENA STOPNIA ODZYSKU ŻELAZA Z ODPADOWEJ WEŁNY MINERALNEJ PRZY UŻYCIU KWASU ETYLENODIAMINOTETRAOCTOWEGO

THE ASSESSMENT OF THE DEGREE OF IRON RECOVERY FROM MINERAL WOOL WASTE USING ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań ekstrakcji żelaza z odpadowej wełny mineralnej stosowanej w uprawach hydroponicznych. W badaniach jako ekstrahent wykorzystano wodę i EDTA. Wełna mineralna jest podłożem inertnym wykorzystywanym w uprawach pod osłonami. Obecnie aspekty ekonomiczne, środowiskowe, a także wzrost zapotrzebowania na produkty żywnościowe sprawiają, że klasyczne metody upraw warzyw i kwiatów są niewystarczające. Większa produkcja warzyw i roślin ozdobnych możliwa jest w warunkach bezglebowych z zastosowaniem wełny mineralnej. Metoda uprawy na podłożu z wełny mineralnej stanowi jednak dodatkowy problem środowiskowy związany z utylizacją odpadu, którym jest poprodukcyjna wełna mineralna. Poprodukcyjna wełna mineralna zawiera pewne ilości cennych mikroelementów wykorzystywanych w uprawie roślin. Koszt komponentów wykorzystywanych w pożywkach jest wysoki. Sprawia to, że ekstrakcja wybranych składników pokarmowych odpowiednio dobranymi ekstrahentami i opracowanie nowego produktu nawozowego staje się interesującym rozwiązaniem. Zaproponowany sposób pozyskiwania mikroelementowego żelaza z odpadowej wełny mineralnej składa się z następujących etapów: suszenia w temperaturze 30°C w czasie 24 h - w celu usunięcia zawartości wody, rozdrabniania i wyodrębnienia frakcji cząstek o wymiarach 0,40 mm, ekstrakcji składników pokarmowych i rozdziału faz. Jako ekstrahent mikroelementów nawozowych w przedstawionych badaniach zastosowano wodę i roztwór EDTA. W badaniach uwzględniono wpływ czasu i temperatury na skuteczność prowadzonego procesu. W otrzymanej fazie ciekłej, oddzielonej po ekstrakcji metodą wirowania, analizowano zawartość żelaza. Zawartość żelaza w fazie ciekłej oznaczono metodą fotokolorymetryczną z wytworzeniem barwnego kompleksu jonów żelazowych z 2,2-pirydylem w roztworze o pH = 3,1.

Słowa kluczowe: wełna mineralna, odpad, uprawy hydroponiczne, wtórne wykorzystanie

Wzrost liczby ludności świata i poprawiające się warunki ich egzystencji wymagają zaspokojenia coraz większego zapotrzebowania na produkty żywnościowe. Co roku obserwuje się wzrost ilości produkowanych warzyw. W 2012 roku produkcja ta wyniosła 5,5 mln ton. Zaspokojenie zapotrzebowania na tak duże ilości żywności nie jest możliwe przy stosowaniu jedynie upraw klasycznych. Obecnie coraz częściej prowadzone są uprawy hydroponiczne. Do najczęściej uprawianych gatunków metodą bezglebową należą pomidory i ogórki [1].

Osiągnięcie większej efektywności w produkcji warzywniczej i roślin ozdobnych umożliwiała stosowanie upraw bezglebowych. Pod osłonami, jakimi są szklarnie i tunele foliowe, najczęściej wykorzystywane są podłoża organiczne (torf, trociny, słoma, włókno kokosowe) i podłoża inertne (wełna mineralna, keramzyt, perlit, pumeks, gąbka poliuretanowa) oraz ich mieszanki. Najczęściej stosowanym podłożem, które daje możliwość uzyskania wysokich plonów przy małych kosztach, jest wełna mineralna [2-4].

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 39 30, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

Wełna mineralna jest to przetworzony materiał skalny, powstały w wyniku topienia bazaltu lub gabbro w piecu rozgrzanym do temperatury około 1500°C. Materiał z postaci płynnej przekształcany jest do formy włóknistej. Proces zachodzi w komorze rozwłókniania. Tam przy użyciu strumienia powietrza i obracających się dysków dochodzi do uformowania włókien. Skład wełny mineralnej zależy w głównej mierze od rodzaju surowca, z jakiego pochodzi [5]. Wełna mineralna charakteryzuje się małą średnicą włókien (1-10 μm), a także małą gęstością, która wynika z wysokiego stopnia porowatości [6]. Takie właściwości warunkują jej wykorzystanie w celach ogrodniczych, pozwalając na otrzymywanie roślin o odpowiedniej jakości, a także monitoring umożliwiający oszczędności w wykorzystaniu nawozu i wody. Większa produkcja warzyw pod osłonami wiąże się z rozwojem firm zajmujących się produkcją podłoży. Przykładem może być firma Rockwool, która w 2009 roku otworzyła kolejny zakład produkcyjny [7].

Zgodnie z nowoczesnymi trendami, stosowane nawozy muszą spełniać odpowiednie wymagania ekonomiczne, środowiskowe i społeczne. Producenci tego rodzaju specjalistycznych produktów kierują się nie tylko koniecznością zaspokojenia potrzeb obecnego pokolenia, ale także zapewnienia bezpieczeństwa rozwoju przyszłych pokoleń. Idea ta wynika z założeń zrównoważonego rozwoju. Ocena wpływu danego produktu na środowisko możliwa jest dzięki zastosowaniu metody Life Cycle Assessment (LCA) i opiera się ona na analizie oddziaływania na środowisko zarówno substratów, jak i produktów już od procesu wytwarzania do momentu ich ostatecznego zagospodarowania. Dostarczanie roślinom składników odżywczych w postaci nawozów płynnych na podstawie analizy LCA charakteryzuje się korzystnymi parametrami. Stosowanie tego typu środków jest bezpieczniejsze, ponieważ wiąże się z mniejszym ryzykiem przenawożenia uprawy, a zatem większym zachowaniem czystości gleb i wód. Nawozy płynne są lepiej przyswajalne, ponieważ składniki w nich zawarte są rozpuszczone bądź występują w formie chelatów lub zawiesin [8, 9].

Po kilku sezonach uprawy w warunkach bezglebowych przy zastosowaniu preparatów hydroponicznych powstaje problem zagospodarowania zużytej wełny mineralnej. Wysunięto wiele propozycji metod pozbycia się tego odpadu [10-12]. Prowadzone są próby poprawy wartości użytkowej gruntów rolnych drogą agromelioracji z wykorzystaniem odpadowej wełny mineralnej [13, 14]. Jedną z możliwości jest przetworzenie odpadowej wełny mineralnej na drodze odzysku składników nawozowych. Odpowiednio dobrane czynniki ekstrahujące pozwalają odzyskać makro- i mikroelementy w niej zawarte w celu otrzymania nawozowego preparatu specjalistycznego [15].

Rosnące ceny surowców do produkcji nawozów sprawiają, że staje się to interesującą alternatywą, która umożliwia ograniczenie ilości i pojemności wysypisk, na których składowane są odpady poprodukcyjnej ogrodniczej wełny mineralnej.

Materiały i metody

Celem przedstawionych badań jest określenie możliwości uzyskania nawozów ciekłych z roztworu powstałego po ekstrakcji odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej za pomocą wody i roztworu EDTA. Analizie poddano wpływ czasu i temperatury na proces ekstrakcji. W badaniach korzystano z odpadowej wełny mineralnej po uprawie bezglebowej

ogórka oraz pomidora, pochodzącej z gospodarstw położonych na terenie powiatu kaliskiego w Wielkopolsce.

Przed ekstrakcją próbki wełny mineralnej zostały wysuszone w temp. 30°C w czasie 24 h. Wysuszony materiał charakteryzujący się kruchością został łatwo rozdrobniony na sicie o rozmiarze oczek wynoszącym 0,40 mm. Rozdrobnione próbki odpadowej wełny mineralnej o masie 5 g po uprawie ogórków i pomidorów poddano procesowi ekstrakcji w kolbach o objętości 250 cm³ przy zastosowaniu stosunku masowego fazy stałej do cieklej wynoszącym 1:10, założonej temperatury i czasu ekstrakcji. Ekstrakcja prowadzona była na wytrząsarce firmy ELPAN z termostatem typu 357 Water Bath Shaker przy amplitudzie 3 i 150 cyklach na minutę.

Zawartość żelaza w próbkach wełny mineralnej i fazy cieklej po ekstrakcji została oznaczona metodą spektrofotometryczną z wytworzeniem barwnego kompleksu jonów żelazowych z 2,2-pirydylem w roztworze o pH = 3,1. Próbki surowej odpadowej wełny mineralnej oraz fazy cieklej po procesie ekstrakcji, o masie 5 g, poddawano mineralizacji w mieszaninie kwasu azotowego (20 cm³) oraz kwasu siarkowego (30 cm³). Następnie próbki ogrzewano przez 30 min od rozpoczęcia wrzenia.

Po ochłodzeniu próbek dolewano 100 cm³ wody destylowanej i kontynuowano ogrzewanie przez kolejne 15 min.

Po mineralizacji roztwór rozcieńczano do 250 cm³, przesączano i pobierano próbkę 5 cm³ do analizy spektrofotometrycznej. Przed wykonaniem pomiarów została sporządzona krzywa wzorcowa dla zawartości żelaza od 0,05 do 0,3 mg. Badania przeprowadzono dla długości fali wynoszącej 520 nm aparatem Jasco V-630 [16].

Wyniki

W tabelach 1 i 2 przedstawiono wyniki zawartości żelaza w fazie cieklej, otrzymanej na drodze ekstrakcji wodą i roztworem EDTA, z odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej. Analizie poddano wpływ parametrów procesowych, takich jak temperatura i czas trwania ekstrakcji.

Tabela 1
Zestawienie wyników analiz żelaza w fazie cieklej uzyskanej w wyniku ekstrakcji substancji odżywczych z wykorzystaniem wody jako ekstrahenta

Table 1
Summary of results of the analysis of iron in the liquid phase obtained from extraction of nutrients using water as an extractant

Temperatura	Czas	Ekstrakt po uprawie pomidora	Ekstrakt po uprawie ogórka
[°C]	[h]	[% mas. Fe]	
25	1	0,0028	0,0018
	3	0,0019	0,0006
	6	0,0029	0,0008
	15	0,0395	0,0379
30	1	0,0002	0,0003
	3	0,0039	0,0008
	6	0,0031	0,0005
	15	0,0406	0,0525

Temperatura	Czas	Ekstrakt po uprawie pomidora	Ekstrakt po uprawie ogórka
[°C]	[h]	[% mas. Fe]	
50	1	0,0080	0,0021
	3	0,0033	0,0051
	6	0,0013	0,0027
	15	0,1206	0,0377
70	1	0,0035	0,0076
	3	0,0060	0,0022
	6	0,0047	0,0010
	15	0,0558	0,0358

Tabela 2

Zestawienie wyników analiz żelaza w fazie ciekłej uzyskanej w wyniku ekstrakcji substancji odżywczych z wykorzystaniem roztworu 0,1 M EDTA jako ekstrahenta

Table 2

Summary of results of the analysis of iron in the liquid phase obtained from extraction of nutrients using 0.1 M EDTA as an extractant

Temperatura	Czas	Ekstrakt po uprawie pomidora	Ekstrakt po uprawie ogórka
[°C]	[h]	[% mas. Fe]	
25	1	0,1634	0,0609
	3	0,1238	0,0614
	6	0,1415	0,0767
	15	0,1292	0,0888
30	1	0,1418	0,0882
	3	0,1529	0,0793
	6	0,1394	0,0988
	15	0,0870	0,1080
50	1	0,1591	0,0651
	3	0,1436	0,0946
	6	0,1274	0,0992
	15	0,1118	0,0950
70	1	0,1341	0,0842
	3	0,1416	0,1075
	6	0,1333	0,1121
	15	0,1071	0,1086

Interpretując przedstawione w tabelach wyniki, można stwierdzić, że największe zawartości żelaza w fazie ciekłej otrzymuje się przy wykorzystaniu jako ekstrahenta 0,1 M EDTA. Wyższe zawartości żelaza występowały w ekstrakcie, przy zastosowaniu roztworu EDTA, z odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej po cyklu uprawy pomidorów niż po uprawie ogórków. Zależności tej nie obserwuje się dla ekstrakcji przeprowadzonej z wykorzystaniem wody. Niekorzystny wpływ na zawartość żelaza dla ekstrakcji z wykorzystaniem roztworu EDTA odnotowuje się podczas wydłużonego czasu ekstrakcji dla danej temperatury, natomiast dla ekstrakcji wodą najlepsze wyniki uzyskuje się dla procesu mieszania trwającego 15 h w temperaturze 50°C.

Wnioski

Otrzymane wyniki badań wskazują, że zawartość mikroelementowego składnika odżywczego, jakim jest żelazo, zależy od rodzaju uprawy prowadzonej na wełnie

mineralnej oraz od rodzaju zastosowanego ekstrahenta. Większe ilości wyekstrahowanego żelaza z odpadowej wełny mineralnej obserwuje się dla ekstrakcji przeprowadzonej z użyciem roztworu EDTA po cyklu uprawy pomidorów. Prawdopodobnie spowodowane to jest długością stosowania wełny mineralnej: 1 rok dla pomidorów, 2 lata dla ogórków, oraz zapotrzebowaniem i przyswajalnością żelaza przez te warzywa.

Analizując otrzymane wartości wyników, można stwierdzić, że zastosowanie roztworu EDTA do odzysku żelaza z odpadowej wełny mineralnej może świadczyć o możliwości powtórnego wykorzystania odpadowej ogrodniczej wełny mineralnej w produkcji ciekłych preparatów nawozowych.

Pomiary zawartości żelaza można traktować jako reprezentatywne w stosunku do pozostałych mikroelementów. W kontynuacji przeprowadzone zostaną analogiczne badania dla pozostałych mikroelementów i składników nawozowych dla szerszego zakresu parametrów technologicznych. Pozwoli to na optymalizację procesu technologicznego.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w latach 2013-2016 w ramach Projektu Badań Stosowanych o nr PBS1/A9/19/2013.

Literatura

- [1] Główny Urząd Statystyczny: Rocznik statystyczny rolnictwa 2011. Zakład Wydawnictw Statystycznych 2012.
- [2] Argo WR, Biernbaum JA. Hort Sci. 1995;30(3):535-538. <http://hortsci.ashspublications.org/content/30/3/535.full.pdf>.
- [3] Bussel WT, McKennie S. New Zeal J Crop Hort. 2004;32:29-37. DOI: 10.1080/01140671.2004.9514277.
- [4] Raviv M, Lieth JH. Soilless Culture: Theory and Practice. Amsterdam: Elsevier; 2008.
- [5] Saint-Gobain I, Courbevoise FR. Wełna mineralna, jej zastosowanie i sposób jej wytwarzania. PL 194126 B1 30.04.2007 WUP 04/07.
- [6] Rocwool International A/S, Hedehusene, DK: Podłoże z wełny mineralnej pod rośliny. PL 190909 B1 28.02.2006 WUP 02/06.
- [7] <http://www.grodan.pl> (dostęp 23.09.2013).
- [8] Hoffmann J, Skut J, Skiba T, Hoffmann K, Huculak-Mączka M. Proc ECOpole. 2011;5(2):537-542. http://tchie.uni.opole.pl/PECO11_2/PECO_2011_2.pdf.
- [9] Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2006;85(8/9):827-830.
- [10] Novitskii AG, Efremov MV. Refract Ind Ceramic. 2006;47(2):121-124. DOI: 10.1007/s11148-006-0069-y.
- [11] Jeong BR, Hwang SJ. Acta Hort. 2001;554:89-94. http://www.actahort.org/books/554/554_8.htm.
- [12] Diara C, Incrocci L, Pardossi A, Minuto A. Acta Hort. 2012;927:793-800. http://www.actahort.org/books/927/927_98.htm.
- [13] Nowak D, Jasiewicz C, Szczerbińska-Byrska M. Inż Ekol. 2013;3:198-205. <http://www.ineko.net.pl/-rodowiskowe-aspekty-uzytowania-zagospodarowania-i-unieszkodliwiania-welny-mineralnej-w-kontekście-retardacji-zanieczyszczenia-zasobow-srodowiska-przez-odpady,334,0,1.html>.
- [14] Evangelou MWH, Ebel M, Koerner A, Schaeffer A. Chemosphere. 2008;72:525-531. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.03.063.
- [15] Huculak-Mączka M, Hoffmann K, Klem E, Hoffmann J. Przem Chem. 2014;93(6):1029-1032. DOI: 10.12916/przemchem.2014.1029.
- [16] PN-85/C- 84092 Surowce fosforowe. Metody badań. Oznaczanie składników podstawowych.

THE ASSESSMENT OF THE DEGREE OF IRON RECOVERY FROM MINERAL WOOL WASTE USING ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty
Wrocław University of Technology

Abstract: This paper presents the results of extraction of iron from waste mineral wool used in hydroponics. In this studies as extractant was used water and EDTA. Mineral wool is an inert substrate used in crops under cover. Currently, economic, environmental, and increasing demand for food products make that the classic methods of growing vegetables and flowers are insufficient. Increased production of vegetables and ornamentals is possible under soilless mineral wool. However, the method of cultivation on mineral wool substrate is, an additional environmental problem associated with the disposal of waste, which is a thorough wool. Post-production mineral wool contains some valuable micronutrients used in the cultivation of plants. The cost of components used in the media is high. This makes that the extraction of selected nutrients by using appropriately selected extraction reagents becomes an interesting solution to develop a new fertilizer product. The proposed way to obtain the iron from the mineral wool waste consists of the following steps: drying at 30°C for 24 hours - to remove water content, grinding and separation of the fraction of particles with dimensions of 0.40 mm, nutrient extraction and phase separation. As extractant of fertilizer micronutrient in the tests was used water and the solution of EDTA. The study tested the effect of time and temperature on the efficiency of the process. The iron content was analyzed in the liquid phase separated after the extraction by centrifugation. The iron content was analyzed by spectrophotometric method based on formation of a colored ferric ion complex of 2,2-pyridyl in solution at pH = 3.1.

Keywords: mineral wool waste, hydroponic cultivation, recycling