

Józef HOFFMANN¹, Krystyna HOFFMANN¹, Magdalena BOROWIEC¹
Marta HUCULAK¹ i Jadwiga DRWIĘGA¹

BADANIA NAD MOŻLIWOŚCIAMI WYKORZYSTANIA W NAWOZACH MINERALNO-ORGANICZNYCH ODPADÓW Z ZAKŁADU ZWIĄZKÓW FOSFOROWYCH

STUDY ON THE POSSIBILITIES OF UTILIZATION WASTES FROM PHOSPHORUS COMPOUNDS FACTORY IN MINERAL-ORGANIC FERTILIZERS

Abstrakt: Przedstawiono możliwości rolniczego wykorzystania odpadów z przemysłu fosforowego. Odpady z zakładu produkującego sole fosforowe poddano analizie chemicznej w celu zbadania składu chemicznego, a następnie przeprowadzono testy biologiczne pozwalające ocenić toksyczność odpadów i ustalić stosunkowo optymalną dawkę, jaką można wykorzystać w recepturze nawozu mineralno-organicznego bez spowodowania szkód w uprawach.

Słowa kluczowe: fosfogips, fluorokrzemian sodowy, szlamy poneutralizacyjne, nawozy mineralno-organiczne

Degradacja środowiska naturalnego, jeden z największych problemów na świecie, następuje w wyniku ujemnych zjawisk, spowodowanych przez nieracjonalną gospodarkę i jednocześnie brak dostatecznej ochrony środowiska przyrodniczego. Nowe technologie często zużywają więcej surowców, w tym coraz większe ilości wody, dając w konsekwencji dużo więcej ścieków i odpadów. O ilości i składzie odpadów przemysłowych można wnioskować już na podstawie profilu danej gałęzi przemysłu. Niezagospodarowanie odpadów stwarza poważne problemy środowiskowe. W Polsce powstaje około 140 mln kg odpadów przemysłowych rocznie. Braki surowcowe związane głównie z postępowaniem gospodarczym obserwowanym na Dalekim Wschodzie (Indie, Chiny) powinny być stymulatorem racjonalnego wykorzystania ścieków i odpadów powstających w różnych gałęziach przemysłu, umożliwiających maksymalne wykorzystanie zawartych w nich cennych składników [1, 2].

Aktualnie realizowane w świecie zasady zrównoważonego rozwoju, mającego na celu pogodzenie ze sobą aspektów ekonomicznych, społecznych i ekologicznych, zawierają zalecenia dotyczące obliczania cyklu życia produktu „od kulebki do grobu”. Idea ta powiązana jest z maksymalnym wykorzystaniem surowców. Preferuje technologie bezodpadowe i zintegrowane, określające nie tylko sposób wytwarzania produktów, ale również sposób wykorzystania powstających odpadów. W konsekwencji, podpisanej również przez Polskę, Agendy 21 rozwinęły się różne programy ekologiczne, które zostały sformalizowane w normach dotyczących zarządzania środowiskiem [3-5].

Odpady z przemysłu produkcji związków fosforowych zawierają pewne ilości niezbędnych dla rolnictwa składników pokarmowych roślin, głównie fosforu. Wykorzystanie w rolnictwie, w szczególności do rekultywacji terenów zdegradowanych, wszelkich nadających się do tego celu odpadów jest zadaniem niezwykle ważnym z punktu

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

widzenia środowiska i ekonomii. W wielu przypadkach odpady te mogą być wykorzystane jako komponenty w nawozach mineralno-organicznych. Wymaga to jednak przeprowadzenia wielu badań w celu oceny składu i przydatności danych odpadów, następnie opracowania składu nawozu pod konkretne uprawy. Dobór i ilość składników nawozowych uzależnione są od gatunku i zapotrzebowań rośliny [6].

Metodyka badawcza

Badania miały na celu określenie składu chemicznego odpadów powstających w zakładach produkujących sole fosforowe, stosowane jako komponenty do wytwarzania środków czystości w chemii gospodarczej. Głównymi produktami wytwarzanymi w zakładzie jest ekstrakcyjny kwas fosforowy oraz trójpolifosforan sodu. W procesach tych powstają następujące odpady:

- fosfogips, w procesie otrzymywania H_3PO_4 metodą ekstrakcyjną,
- fluorokrzemian sodu, w procesie odfluorowania kwasu fosforowego,
- odpad ze stawu osadowego, gdzie składowany jest fluorokrzemian sodu i szlamy poneutralizacyjne,
- szlamy poneutralizacyjne technologiczne z filtrów Varneya,
- szlamy poneutralizacyjne z prasy.

Chemiczno-rolnicza ocena odpadów

Zakres badań obejmował analizę fizykochemiczną odpadów pochodzących z przemysłu fosforowego. W ramach analiz oznaczono:

- suchą pozostałość - w aparacie Sartorius,
- zawartość P_2O_5 - metodą kolorymetryczną
- zawartość wapnia - metodą kompleksometryczną z wersenianem disodowym,
- zawartość siarczanów - metodą wagową z wytworzeniem osadu siarczanu baru,
- zawartość krzemionki - metodą wagową z wydzieleniem SiO_2 ,
- zawartość fluoru - metodą z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej aparatem firmy Orion,
- zawartość tlenków żelaza i glinu (% mas. R_2O_3) - oznaczenie polega na strąceniu żelaza i glinu amoniakiem w postaci wodorotlenków, wyprażeniu osadu do tlenków i oznaczeniu wagowym.

Testy rolnicze wykonano według normy PN-R-65950. Polegały one na oznaczeniu zdolności kiełkowania nasion rzeżuchy na podłożu z gleby z dodatkiem odpadu. Celem badań było sprawdzenie, czy odpady nie ograniczają kiełkowania oraz początkowego wzrostu i rozwoju rzeżuchy, czyli czy nie są toksyczne dla roślin. Miały one na celu również wstępne wyznaczenie optymalnej dawki odpadu, jaką można zastosować w recepturze nawozu mineralno-organicznego. Testy przeprowadzono w trzech seriach na szalkach Petriego. Jako podłoże kiełkowania nasion zastosowano glebę średnią. Zgodnie ze schematem zmieszano glebę w odpowiednim stosunku z ocenianym odpadem. Ziarna rzeżuchy ogrodowej rozmieszczano na przygotowanym podłożu tak, aby nasiona nie stykały się ze sobą i nie dotykały krawędzi. Całość podlewano wodą destylowaną. Zdolność kiełkowania oceniono po 10 dniach.

- Seria I: stosunek odpadu do gleby 1:3 - 25 nasion
 1:4 - 25 nasion
 1:5 - 25 nasion
- Seria II: stosunek odpadu do gleby 1:10 - 50 nasion
 1:15 - 50 nasion
 1:20 - 50 nasion
- Seria III: stosunek odpadu do gleby 1:50 - 50 nasion
 1:100 - 50 nasion
 1:200 - 50 nasion

Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych ocenianych osadów. Badania wykazują, że niektóre z odpadów zawierają składniki pokarmowe roślin. W dalszych badaniach nie wzięto pod uwagę fluorokrzemianu sodowego ze względu na jego działanie toksyczne.

W tabeli 2 zamieszczono rezultaty testów rolniczych na kiełkowanie.

Tabela 1

Skład chemiczny odpadów przemysłowych z zakładów produkujących sole fosforowe

Table 1

Chemical composition of wastes from phosphorus compounds production plants

Lp.	oznaczany składnik	fosfogips	fluorokrzemian sodu	szlam poneutralizacyjny z filtrów Varneya	szlam poneutralizacyjny z prasy	odpad ze stawu osadowego
		[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]	[% mas.]
1	P ₂ O ₂	2,26	7,46	19,98	23,03	11,87
2	CaO	25,01	1,47	4,84	9,12	8,53
3	SO ₃	42,95	0,72	0,86	0,79	0,22
4	SiO ₂ + części nierozp.	1,42	2,70	1,86	4,77	2,40
5	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	2,16	50,49	0,58	0,76	0,29
6	F	0,37	7,05	3,91	3,50	4,75

Tabela 2

Zestawienie wyników testów kiełkowania

Table 2

Results of *Lepidium sativum* germination test

Stosunek masy odpadu do masy gleby	% nasion normalnie kiełkujących			
	fosfogips	szlam poneutralizacyjny z filtrów Varneya	szlam poneutralizacyjny z prasy	odpad ze stawu osadowego
Seria I	1:3	100,0	-	-
	1:4	100,0	-	-
	1:5	100,0	-	4,0
Seria II	1:10	93,5	2,2	28,3
	1:15	97,9	12,5	41,5
	1:20	97,9	25,0	70,8
Seria III	1:50	98,2	74,5	93,6
	1:100	98,8	89,4	93,6
	1:200	100,0	98,4	97,9

Podsumowanie i wnioski

Testy biologiczne na sprawdzenie toksyczności odpadów prowadzone były na fosfogipsie, fluorokrzemianie sodu, szlamach i odpadzie ze stawu osadowego. Zdolność kiełkowania nasion rzeżuchy była na wszystkich obiektach różna. Jednym z celów było porównanie różnych dawek tych odpadów w celu określenia dawki optymalnej. Przy zastosowaniu stosunku odpadu do gleby 1:3, 1:4 i 1:5 kiełkowanie można było zaobserwować tylko na szalkach z fosfogipsem. Wraz ze zmniejszaniem dawki odpadu obserwuje się coraz lepszą zdolność kiełkowania na wszystkich obiektach. Przy stosunku mas gleby do odpadu 1:200 wydajność kiełkowania jest bardzo zadowalająca, zbliżona do 100%.

Największe możliwości wykorzystania w postaci komponentów nawozu mineralno-organicznego mają szlamy poneutralizacyjne z filtrów Varneya i z prasy oraz odpad ze stawu osadowego, gdzie składowane są szlamy poneutralizacyjne z produkcji TPFS. W składzie tych odpadów uwidacznia się znacząca ilość fosforanów oraz dość znaczna wapnia, które mogą być wykorzystane jako składniki nawozowe.

Literatura

- [1] Zagrożenia i kształtowanie środowiska przyrodniczo-rolniczego. Praca zbiorowa. Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 1998.
- [2] Maciak F.: Ochrona i rekultywacja środowiska. Wyd. SGGW, Warszawa 1999.
- [3] Dokumenty końcowe Konferencji Narodów Zjednoczonych „Środowisko i Rozwój”, Rio de Janeiro 1992, Szczyt Ziemi. Wyd. IOŚ, Warszawa 1998.
- [4] Kowalski Z.: Czystsze produkcje jako strategia ochrony środowiska naturalnego. Mentor, Kraków 1998.
- [5] Hoffmann J.N. i Radościński E.: *Environmental management concepts supported by information technology*. Polish J. Chem. Technol., 2007, 4, 8-13.
- [6] Górlach E. i Mazur T.: Chemia rolna. WN PWN, Warszawa 2001.

STUDY ON THE POSSIBILITIES OF UTILIZATION WASTES FROM PHOSPHORUS COMPOUNDS FACTORY IN MINERAL-ORGANIC FERTILIZERS

Abstract: Wastes from industry of phosphorus compounds production contain the valuables, for agriculture, nutrients, mainly phosphorus. The aim of researches was determination of chemical composition of wastes. The germination tests were made to determine the toxicity of wastes for plants.

Keywords: phosphogypsum, sodium fluorosilicate, after-neutralization slimes, mineral-organic fertilizers