

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki

ZBIGNIEW WZOREK

ODZYSK ZWIĄZKÓW FOSFORU
Z TERMICZNIE PRZETWORZONYCH ODPADÓW
I ICH ZASTOSOWANIE JAKO SUBSTYTUTU
NATURALNYCH SUROWCÓW FOSFOROWYCH



SERIA INŻYNIERIA I TECHNOLOGIA CHEMICZNA

MONOGRAFIA 356



KRAKÓW 2008

PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
Kazimierz Furtak

PRZEWODNICZĄCY SEKCJI WYDAWNICTW NAUKOWYCH
Józef Nizioł

REDAKTOR SERII Andrzej Barański

REDAKTOR NAUKOWY Zygmunt Kowalski

RECENZENCI Antoni W. Morawski, Mieczysław Trypuć

SEKRETARZ SEKCJI Magdalena Sarkowicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE Marta Dżuła

PROJEKT OKŁADKI Jadwiga Mączka

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2008

ISSN 0860 - 097X

Wydawnictwo PK, ul. Podchorążych 1, 30-084 Kraków; tel./fax: 012 637 42 89, 012 628 23 80
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Sekcji Poligrafii Politechniki Krakowskiej.
Ark. wyd. 9,00. Podpisano do druku 08.04.2008 r.

Zam. 44/2008

Nakład 200 egz.

Cena zł 25,00

SPIS TREŚCI

Ważniejsze oznaczenia	5
1. Wstęp	7
2. Odpady zawierające fosfor	11
2.1. Ścieki i osady ściekowe	11
2.1.1. Usuwanie i odzysk fosforu ze ścieków	12
2.1.2. Metody unieszkodliwiania i zagospodarowania osadów ściekowych	17
2.1.3. Odzysk fosforu z osadów ściekowych	25
2.2. Zagospodarowanie odpadów z przemysłu mięsnego	28
2.3. Wykorzystanie odpadów z produkcji zwierzęcej	32
3. Cel pracy	36
4. Stosowane surowce i metody analityczne	38
5. Badania możliwości wykorzystania związków fosforu z osadów ściekowych	41
5.1. Właściwości osadów ściekowych	41
5.2. Właściwości popiołów ze spalania osadów ściekowych	53
5.3. Wpływ warunków spopielania osadów ściekowych na efektywność ługowania związków fosforu z popiołów	57
5.3.1. Wpływ temperatury i czynników alkalicznych na tworzenie się fazy hematytu w popiele	67
5.4. Ługowanie związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ścieko- wych kwasami mineralnymi	72
5.4.1. Ługowanie kwasem azotowym	73
5.4.2. Ługowanie kwasem fosforowym	86
6. Ocena możliwości wykorzystania odpadów i produktów ubocznych z prze- mysłu mięsnego	98
6.1. Właściwości odpadów z przemysłu mięsnego	98
6.2. Spalanie odpadów mięsno-kostnych	103
6.2.1. Właściwości popiołów ze spalania mączki mięsno-kostnej	104
6.2.2. Właściwości popiołów ze spalania szlamów kostnych	109
6.2.3. Spalanie odpadów mięsno-kostnych w laboratoryjnym piecu obro- towym	114
6.2.4. Właściwości popiołów ze współspalania mączki mięsno-kostnej i osadów ściekowych	116
7. Termiczna utylizacja pomiotu kurzego	119
7.1. Spopielanie pomiotów bez ściółki	119
7.2. Spopielanie pomiotów ze ściółką	123
8. Zagospodarowanie odpadów organicznych bogatych w fosfor	128
8.1. Osady ściekowe	128
8.2. Odpady z przemysłu mięsnego	130

8.3. Odpady z produkcji zwierzęcej	132
9. Obieg fosforu w przyrodzie z uwzględnieniem źródeł antropogenicznych i recyklingu odpadów	134
10. Podsumowanie	139
Literatura	142
Streszczenia	157

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

ASA	– atomowa spektroskopia absorpcyjna,
BZT ₅	– pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu,
cz.d.a.	– czysty do analizy,
I_{Net}	– intensywność pików na widmie otrzymanym metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej,
KUJAWY	– odwodniony osad z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy”,
LKT	– lotne kwasy tłuszczowe,
mmk	– mączka mięsno-kostna,
m_{Me}	– masa metalu (w roztworze lub w osadzie po ługowaniu),
$m_{PO_4^{3-}}$	– masa jonów PO_4^{3-} (w roztworze lub w osadzie po ługowaniu),
n_{Me}	– współczynnik podziału metali pomiędzy osadami a ekstraktami $n_{Me} = S_{s_{Me}} / S_{r_{Me}}$
OŚ	– oczyszczalnia ścieków,
o.ś.	– osad ściekowy,
$P_{600}-P_{1000}$	– popiół ze spalania osadów ściekowych, otrzymany przez kalcynację w temperaturze odpowiednio 600–1000°C,
p.w.m.	– poniżej wykrywalności metody,
RLM	– Równoważna Liczba Mieszkańców – ładunek organiczny ulegający biodegradacji, wyrażony pięciodobowym biochemicznym zapotrzebowaniem tlenu (BZT ₅), w ilości 60 g tlenu na dzień (obj. ścieków [m ³ /doba] · śr. BZT ₅ [g O ₂ /m ³])/60 [g O ₂ /(M · doba)],
s.m.	– sucha masa
S_{Net}	– powierzchnia pików na widmie otrzymanym metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej,
$S_{s_{Me}}$	– stosunek masowy metali do jonów PO_4^{3-} (wyrażony jako $m_{Me}/m_{PO_4^{3-}}$) w osadach po ługowaniu,
$S_{r_{Me}}$	– stosunek masowy metali do jonów PO_4^{3-} (wyrażony jako $m_{Me}/m_{PO_4^{3-}}$) w roztworach po ługowaniu,
TGOŚ	– osad ściekowy pochodzący z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków.



1. WSTĘP

Wzrost liczby ludności na świecie, rozwój przemysłu oraz ilości substancji chemicznych podlegających procesom migracji w środowisku przyczyniają się do jego zmian zarówno lokalnych, jak i globalnych [1]. W niedługim czasie świat może stać w obliczu problemów przeludnienia, deficytu energii, zasobów naturalnych, żywności oraz wody pitnej, co skutkować będzie obniżeniem poziomu życia. Dalszy rozwój cywilizacji zależeć będzie od tego, czy zostanie przywrócona równowaga pomiędzy rozwojem gospodarczym a ochroną zasobów naturalnych [2, 3].

Przez dziesiątki lat procesy produkcyjne prowadzone były bez uwzględniania ich wpływu na środowisko naturalne. Postępująca destrukcja środowiska wymusiła zmianę podejścia do zagadnień ochrony środowiska [4]. Podjęte działania, wynikające z kontroli ilości zanieczyszczeń wprowadzanych z przemysłu, obejmujące oczyszczanie emitowanych gazów, ścieków oraz utylizację odpadów, pozwoliły wyłącznie zahamować postępującą degradację środowiska. Strategia ta, określana mianem „u końca rury”, okazała się jednak niewystarczająca. Ograniczenie dostępności zasobów surowców nieodnawialnych i źródeł energii stało się powodem zmiany strategii ochrony środowiska oraz rozwoju tzw. czystszych produkcji.

„Czystszą produkcję” (*cleaner production*) definiuje się jako działania techniczno-organizacyjne mające na celu eliminację i/lub zmniejszenie szkodliwego oddziaływania produktu lub procesu technologicznego na ludzi i środowisko naturalne. Działania te obejmują całokształt zagadnień związanych z powstawaniem produktu i jego eksploatacją, aż do momentu gdy stanie się odpadem [4].

Stosowanie czystszych produkcji stanowi jeden z podstawowych elementów warunkujących możliwość zrównoważonego rozwoju społeczeństwa (*Societal Sustainable Development*). W Polsce pojęcie „zrównoważonego rozwoju” definiowane jest jako taki rozwój społeczno-gospodarczy, w którym następuje proces integrowania działań politycznych, gospodarczych i społecznych, z zachowaniem równowagi przyrodniczej oraz trwałości podstawowych procesów przyrodniczych w celu zagwarantowania możliwości zaspokajania podstawowych potrzeb poszczególnych społeczności lub obywateli zarówno współczesnego pokolenia, jak i przyszłych pokoleń [5].

Czysta produkcja realizowana jest w szczególności przez [4, 6]:

- zapobieganie lub zmniejszenie ilości powstających zanieczyszczeń,
- zwiększenie sprawności stosowanych technologii,
- poprawę stopnia wykorzystania surowców i energii,
- projektowanie i wytwarzanie produktów możliwych do ponownego wykorzystania po ich zużyciu.

Zapobieganie zanieczyszczeniom środowiska naturalnego obejmuje w pierwszej kolejności redukcję ilości odpadów u źródła poprzez wprowadzanie nowych, bezodpadowych technologii lub wykorzystanie recyklingu wewnątrzprocesowego [4, 7, 8]. Jeżeli redukcja odpadów u źródła ich powstawania nie jest możliwa, stosuje się odpowiednie metody i techniki gospodarki odpadami. Techniki te powinny być stosowane hierarchicznie, w kolejności:

- recykling wewnątrzzakładowy – umożliwiający wykorzystanie odpadów wewnątrz tego samego zakładu, w tym również zasobów nagromadzonych na składowiskach zakładowych,
- recykling pozazakładowy – umożliwiający wykorzystanie odpadów spoza danego zakładu,
- oczyszczanie w zakładach produkcyjnych lub poza nimi (metodami fizycznymi, chemicznymi, biologicznymi, termicznymi), wskutek czego powstają jednak odpady przeznaczone do składowania,
- składowanie odpadów, z wykorzystaniem najnowocześniejszych metod zabezpieczenia składowiska (uszczelnienie, ujmowanie i zagospodarowanie biogazu, oczyszczanie odcieków).

W 1990 roku swoje cele w zakresie gospodarki odpadami sformułowała Unia Europejska w postaci Strategii Wspólnoty w Dziedzinie Gospodarowania Odpadami. Jej podstawowe zasady to: zapobieganie powstawaniu odpadów, recykling i powtórne wykorzystanie odpadów jako surowców w procesach technologicznych, selektywna zbiórka odpadów oraz optymalizacja ostatecznego usuwania [9, 10].

W polskim prawodawstwie obowiązek opracowywania Planów Gospodarki Odpadami na szczeblu krajowym wprowadziła dopiero Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. [11]. Cele polityki ekologicznej państwa w dziedzinie gospodarowania odpadami jako nadrzędne ustalają [12]:

- zapobieganie powstawaniu odpadów, poprzez rozwiązanie problemu odpadów „u źródła”,
- odzyskiwanie surowców i ponowne wykorzystanie odpadów,
- bezpieczne dla środowiska końcowe unieszkodliwianie odpadów niewykorzystanych.

Warunkiem realizacji tego celu jest zmniejszenie materiało- i energochłonności produkcji dzięki zastosowaniu *czystszych technologii*, wykorzystaniu alternatywnych, odnawialnych źródeł energii oraz stosowaniu analizy pełnego „cyklu życia” produktu.

Zgodnie z zasadami czystszej produkcji odpady powinny być traktowane jako źródło surowców do produkcji nowych, w pełni wartościowych wyrobów. Przykładem są tu osady z oczyszczania ścieków komunalnych oraz odpady z produkcji zwierzęcej i przemysłu mięsnego, będące potencjalnym źródłem związków fosforu [13–15].

Fosfor to pierwiastek o wielkim znaczeniu biologicznym. Ze względu na niewielką rozpuszczalność i znikomą lotność naturalnie występujących związków fos-

foru, jego dostępność dla organizmów żywych jest niewielka [1, 16]. Wzrost wielkości produkcji żywności, związany z przyrostem liczby ludności, skutkuje rosnącym zapotrzebowaniem na nawozy fosforowe oraz dodatki do pasz.

W krajach rozwiniętych największy udział w strukturze wykorzystania związków fosforu mają nawozy fosforowe, które wraz z dodatkami do pasz oraz dodatkami do żywności obejmują ponad 85% całkowitego ich zużycia. Pozostałe grupy produktów to detergenty (12%), preparaty do fosforanowania i ochrony przed korozją, antypireny i ceramika [17–20]. Według innych szacunków wytwarzanie nawozów fosforowych pochłania już 90% całkowitego zużycia związków fosforu [21].

Przypuszcza się, że znaczna część fosforu zamknięta jest w żelaznym jądrze ziemskim [16, 22, 23]. W 1960 roku Mason dokonał obliczeń globalnego składu kuli ziemskiej, z których po przyjęciu pewnych poprawek wynika, że zawartość fosforu wynosi 0,06% wagowych kuli ziemskiej [22]. Według innych szacunków przybliżona zawartość fosforu w skorupie ziemskiej do głębokości 16 km wynosi od 0,78 do 0,11% [24–26].

Rosnące zapotrzebowanie na związki fosforu przyczynia się do znaczącej eksploatacji naturalnych złóż apatytów i fosforytów. Znaczenie gospodarcze posiadają:

- złoża pochodzenia wulkanicznego, których głównym minerałem jest fluoroapatyt: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$ – ok. 13% zasobów,
- złoża pochodzenia osadowego, których głównym minerałem jest frankolit: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$ – ok. 87% zasobów.

Największe złoża surowców fosforowych zlokalizowano w północnej Afryce, w Chinach, na Bliskim Wschodzie oraz w Stanach Zjednoczonych [27]. Ponadto znaczne pokłady fosforytów odkryto na szelfach kontynentalnych oraz w osadach morskich, ale złoża te są obecnie niedostępne ze względów ekonomicznych i technologicznych.

Pomimo że z geologicznego punktu widzenia zasoby fosforu są znaczne, to o ich użyteczności decyduje przede wszystkim koszt wydobycia i przetworzenia rudy fosforytowej. Złoża, których rentowna eksploatacja w obecnych warunkach ekonomicznych, technicznych przy istniejącej infrastrukturze jest możliwa, określa się mianem *rezerv*. Z kolei złoża, których eksploatacja stanie się możliwa po przeprowadzeniu odpowiednich inwestycji uważane są za *rezerwy potencjalne*. Suma *rezerv*, *potencjalnych rezerw* oraz pozostałych złóż mineralnych (*zasobów mineralnych*), które w przyszłości mogą okazać się dostępne nosi nazwę *zasobów* [17, 20]. Opracowane pod koniec ubiegłego stulecia prognozy wskazują, że ponad 50% zasobów fosforowych wykorzystywanych obecnie na świecie (*rezerv*) zostanie zużytych w przeciągu następnych 60–70 lat. Przyczyni się to z pewnością do wzrostu cen rynkowych produktów fosforowych.

Nieco odmienny sposób klasyfikacji złóż przyjęto w Stanach Zjednoczonych. *United States Geological Survey* (USGS) dzieli je na kategorie [27]:

- zasoby (*resources*) – naturalna koncentracja materiałów (stałych, ciekłych lub gazowych) w skorupie ziemskiej, których postać i stężenie pozwala na pozyskanie użytecznej formy surowca, z zachowaniem aktualnych warunków ekonomicznych,
- baza rezerw (*reserve base*) – część zidentyfikowanych zasobów, których właściwości fizyczne i chemiczne spełniają minimalne wymagania, pozwalające na bieżące wydobycie i wykorzystanie przemysłowe. Kategoria ta obejmuje tę część zasobów, która będzie mogła być rentownie eksploatowana w aktualnych warunkach ekonomicznych, ale z uwzględnieniem najnowszych rozwiązań technologicznych,
- rezerwy (*reserves*) – część bazy rezerw, która może być eksploatowana w obecnych warunkach ekonomicznych i technicznych.

Jak wynika z danych USGS, koszty wydobycia surowca fosforytowego zawartego w rezerwach wynoszą ok. 36 \$/t koncentratu. Dla *bazy rezerw* koszt ten zamyka się w kwocie 90 \$/t [28]. Szacunkowe dane wskazują, że aktualnie światowe *rezerwy* wynoszą 18 mld t. Natomiast złoża zaliczone do *bazy rezerw* oceniane są na 50 mld t.

W przeciągu ostatnich 10 lat światowe wydobycie utrzymuje się na mniej więcej stałym poziomie i jest o ok. 15% niższe niż na przełomie lat 80. i 90. XX wieku. Średnia sprzedaż fosforytów w latach 1995–2004 wyniosła ok. 138 mln t [27, 29]. Jest to przypuszczalnie związane ze spadkiem zużycia związków fosforu w środkach czyszczących, racjonalizacją nawożenia oraz wzrostem stopnia recyklingu fosforu, w szczególności ze ścieków i osadów ściekowych.

Uwzględniając powyższe dane, można szacować, że aktualnie rozpoznane *rezerwy* zostaną wyczerpane w przeciągu 130 lat. Okres użytkowania *bazy rezerw* ocenić można na ponad 360 lat.

Zgodnie z *zasadami zrównoważonego rozwoju* poszukiwanie alternatywnych źródeł fosforu, a w szczególności możliwości jego odzysku i recyklingu z odpadów, należy zaliczyć do priorytetowych zagadnień przemysłu fosforowego. Za najważniejsze należy uznać:

- odzysk fosforu ze ścieków komunalnych i przemysłowych,
- odzysk fosforu z osadów ściekowych,
- wykorzystanie fosforu z pomiotów,
- zagospodarowanie odpadów z przemysłu mięsnego.

2. ODPADY ZAWIERAJĄCE FOSFOR

2.1. ŚCIEKI I OSADY ŚCIEKOWE

Wraz z postępującą urbanizacją, jednym z narastających problemów stały się ścieki.

Ścieki komunalne można zaliczyć do odpadów, których obok odpadów komunalnych wytwarza się najwięcej. Można przyjąć, że strumień ścieków bytowych i gospodarczych, wytwarzanych na świecie, wynosi ponad 250 km³/rok [30]. Wraz ze ściekami przemysłowymi jest to już ponad 850 km³/rok.

Jednym z najpoważniejszych problemów związanych z niekontrolowanym zrzutem ścieków do wód powierzchniowych jest wzrost stężenia składników odżywczych – azotu i fosforu – w wyniku czego wzrasta zagrożenie eutrofizacją. Pojęcie eutrofizacji oznacza wzbogacenie wód w składniki odżywcze, które pod wpływem złożonych czynników może spowodować gwałtowny wzrost masy i rodzajów glonów, pogorszenie jakości wody oraz inne charakterystyczne zmiany, wpływające na możliwości wykorzystania wody [18, 31, 32]. Głównym czynnikiem wpływającym na gwałtowny wzrost glonów jest zawartość substancji odżywczych oraz substancji organicznej.

Szczególnie szybki rozwój alg następuje wtedy, gdy stosunek zawartości C:N:P osiąga wartości zbliżone do stosunku 40:7:1. Wody, w których zawartość fosforu ogólnego przekracza 0,1 mg P/dm³ uznaje się za szczególnie zagrożone eutrofizacją. Przy stężeniu 0,01 mg P/dm³ prawdopodobieństwo eutrofizacji jest znikome [32, 33]. Tymczasem wiele cieków wodnych w obszarach zurbanizowanych zawiera nawet ponad 0,2 mg P/dm³ [34–36].

Fosfor przedostający się do wód powierzchniowych może pochodzić z różnych źródeł [37]:

- źródła naturalne – wody podziemne, opady atmosferyczne, części roślin (liście, pyłki kwiatowe itp.), odchody dzikich zwierząt, a szczególnie ptactwa wodnego,
- rolnictwo, leśnictwo i erozja – spływy powierzchniowe, wody melioracyjne, odchody zwierząt hodowlanych trafiające bezpośrednio do wód lub splukiwane z powierzchni terenu, a także odchody zwierzęce odprowadzane poprzez kanalizację i oczyszczalnie ścieków, hodowla ryb,
- rekreacja – kąpieliska;
- ścieki z gospodarstw domowych – odchody ludzkie, resztki żywności, środki piorące i czyszczące, środki przeciwdziałające korozyjności wody wodociągowej;
- ścieki przemysłowe – ścieki z produkcji nawozów fosforowych, ścieki z przemysłu spożywczego, inne ścieki przemysłowe,

- ścieki z kanalizacji deszczowej,
- ścieki odprowadzane przelewami burzowymi z kanalizacji ogólnospławnych.

Według danych *Centre Européen d'Études des Polyphosphates* (C.E.E.P.) udział poszczególnych źródeł fosforu w ogólnym ładunku zrzucanym do wód powierzchniowych przedstawia się następująco [18, 38]:

- ścieki socjalno-bytowe (z procesów metabolicznych oraz detergentów) – 34%,
- zwierzęta hodowlane – 34%,
- nawozy – 16%,
- przemysł – 7%,
- źródła naturalne (tło) – 9%.

Według raportu opracowanego na zlecenie *U.S. Geological Survey* udział fosforu pochodzącego z oczyszczalni ścieków, w całkowitym ładunku fosforu pochodzącego ze źródeł antropogenicznych, wynosi ok. 5,2% [39].

Trudno rozpuszczalne związki fosforu, wraz z materią organiczną, osadzają się na dnie zbiorników wodnych tworząc osady dennie. Niewielka część fosforu zawartego w osadach dennych powraca do obiegu w wyniku pobierania pokarmu przez zwierzęta morskie [1, 40]. Ponadto, na skutek złożonych procesów chemicznych i biochemicznych fosfor może zostać uwolniony do hypolimnionu w postaci rozpuszczalnych ortofosforanów [41–44]. Wtórne wydzielanie się fosforu z osadów dennych może spowodować podniesienie się zawartości ortofosforanów w wodzie, a w konsekwencji przyczynić się do eutrofizacji.

2.1.1. USUWANIE I ODSYK FOSFORU ZE ŚCIEKÓW

Nowoczesne metody oczyszczania ścieków polegają na wykorzystywaniu procesów fizycznych, biologicznych i chemicznych, najczęściej w ścisłym powiązaniu tych metod ze sobą. Najprostsze z nich, metody mechaniczne pozwalają na uzyskanie 50% redukcji zanieczyszczeń organicznych oraz nie większą niż kilkunastoprocentową redukcję zawartości azotu i fosforu [30]. Dotrzymanie wymogów określonych w Dyrektywie 91/271/EEC oraz w Rozporządzeniu Ministra Ochrony Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. [45, 46] wymaga zastosowania wysokoefektywnych biologicznych, chemicznych lub częściej biologiczno-chemicznych technologii oczyszczania ścieków [47, 48].

Aktualnie większość oczyszczalni w Europie do usuwania fosforu stosuje metody strącaniowe. Dodatek soli żelaza lub glinu (FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) albo wapnia w postaci mleka wapiennego pozwala na efektywne usunięcie jonów ortofosforanowych ze ścieków [49–51].

Biologiczne usuwanie fosforu ze ścieków prowadzone jest zawsze równocześnie z redukcją zawartości azotu. Zintegrowane metody usuwania azotu i fosforu wykorzystują nadzwyczajną zdolność niektórych bakterii (np. *Acinetobacter-Moraxella-Mima* lub *Aeromonas* i *Pseudomonas Spp.*) do kumulacji związków fosforu [52, 53]. Warunkiem zwiększonego wiązania fosforu przez bakterie jest

poddanie ich specyficznym warunkom, czyli zastosowanie całkowicie beztlenowego środowiska i nadmiaru łatwo przyswajalnego pożywienia zawartego w dopływających ściekach w postaci lotnych kwasów tłuszczowych (LKT). Aby zapewnić sobie przetrwanie, bakterie żywią się łańcuchowymi kwasami tłuszczowymi, czerpiąc energię z rozkładu zgromadzonych w komórkach polifosforanów uwalniając jony PO_4^{3-} . W wyniku tych procesów zawartość jonów fosforanowych w ściekach wzrasta do poziomu 60–150 PO_4^{3-} mg/dm³ [54]. Po zmianie środowiska, z anaerobowego na aerobowe, następuje ponowne wiązanie jonów PO_4^{3-} , przy czym bakterie pochłaniają znacznie większą ilość fosforanów niż wynika to z potrzeb metabolizmu. Powyższy mechanizm usuwania fosforu ze ścieków stał się podstawą takich procesów, jak *Biological Phosphorus Removal (BPR-PHOSTRIP)*, *BARDENPHO* czy *JOHANNESBURG PROCESS* [49–51, 55–58].

Powyższy mechanizm wzbogacania strumienia ścieków w jony fosforanowe stał się podstawą wielu metod odzysku fosforu ze ścieków metodami strącenioowymi. W zależności od stosowanych czynników strącających możliwe jest wytwarzanie produktów użytecznych, takich jak fosforany wapnia czy struwit.

Wytrącanie fosforanów wapnia prowadzi się dodając CaO w postaci mleka wapiennego. Zależnie od pH, stosunków molowych oraz stężenia jonów fosforanowych, otrzymywane są amorficzne osady, które ulegają krystalizacji przechodząc w fosforany, takie jak bruszyt $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*DCPD*), $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*OCP*) i $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (*HA*). Jon magnezowy jest inhibitorem wzrostu kryształów hydroksyapatytu, natomiast sprzyja tworzeniu witlokitu i *DCPD* [50, 55, 59–62].

Najbardziej znaną metodą krystalizacji fosforanów wapnia jest metoda *DHV Crystalactor*, prowadzona w krystalizatorze fluidalnym [55, 60]. Zarodkami krystalizacyjnymi są ziarna piasku o uziarnieniu 0,1–0,6 mm. Proces prowadzony jest przy pH w zakresie 10–10,5. Na ziarnach krystalizuje fosforan wapnia o strukturze hydroksyapatytu, a zawartość fosforu w ścieku obniża się z poziomu 16 do 0,5 ppm.

Proces *KURITA* jest pod względem chemicznym podobny do procesu *DHV*. Krystalizację prowadzi się w kolumnie ze stałym złożem o uziarnieniu 0,5–1,0 mm (zwykle jest to fosforyt). Proces wytrącania hydroksyapatytu reguluje się stężeniem jonów wapniowych oraz poziomem pH [55]. Oczyszczony ściek zawiera poniżej 1,0 mg P/dm³.

Proces *Sydney Water Bard* pozwala na wytrącanie fosforu ze ścieku w formie fosforanów wapnia, o zawartości fosforu w granicach 5–18%. Pierwszym etapem procesu jest dekarbonizacja poprzez napowietrzanie ścieków, zakwaszonych kwasem siarkowym, po czym roztwór alkalizuje się do pH 8–9,5. Dodatkowe jony wapniowe są wprowadzane do reaktora przepływowego w postaci gipsu. Strącanie fosforanów wapnia następuje w wyniku kontaktu strumienia ścieków ze złożem z tlenku magnezu [50, 55].

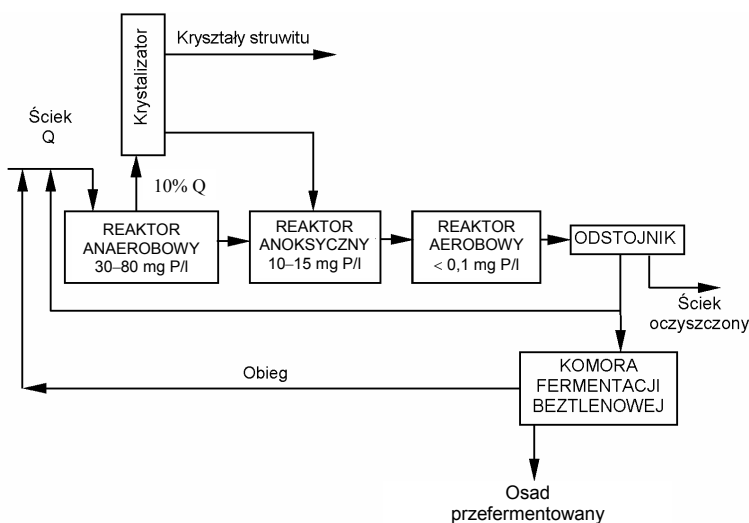
Szczególnie wiele prac poświęcono krystalizacji struwitu – fosforanu amonowo-magnezowego $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zawierającego 9,9% Mg, 12,62% P, 5,71% N, który może być stosowany do celów nawozowych [15, 59, 63–65].

Początkowo przyczyną zainteresowania się możliwością wytrącania struwitu nie był odzysk związków fosforu, lecz konieczność jego usunięcia ze strumienia ścieków. Fosforan magnezowo-amonowy o stosunku molowym $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ jak 1:1:1 ulega spontanicznemu wytrąceniu wg reakcji [61, 66]:



Struwit powoduje zarastanie instalacji w oczyszczalniach, co jest częstą przyczyną problemów z ich eksploatacją [55, 60, 64, 66–71].

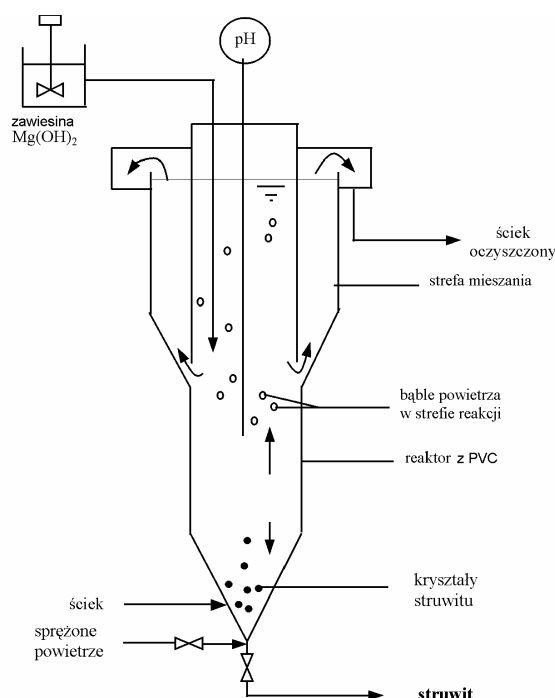
W Republice Południowej Afryki opracowano proces krystalizacji w złożu fluidalnym *CSIR* [50, 55]. Polega on na usuwaniu związków fosforu w postaci granulowanego struwitu lub hydroksyapatytu. Struwit odzyskuje się w reaktorze w warunkach sprzyjających jego krystalizacji, tj. z roztworów przesyconych przy $\text{pH} > 8$, w obecności łupków i koksiku (popiół lotny) jako zarodków krystalizacji; pH koryguje się z użyciem NaOH . Schemat całego procesu *CSIR* przedstawiono na rys. 2.1.



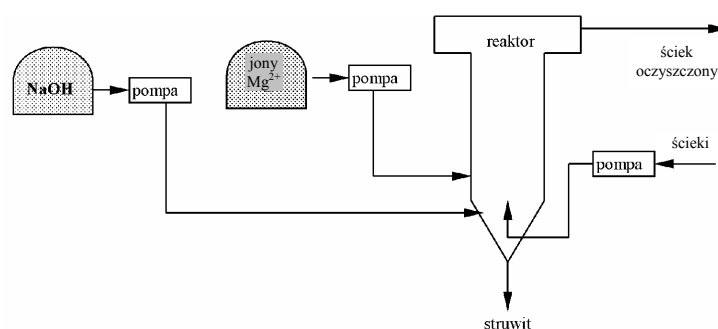
Rys. 2.1. Schemat procesu *CSIR* [35, 55, 68]

Trójstopniowy proces wytrącania struwitu, *Phosnix Unitika*, wykorzystuje strumień ścieku wzbogacony wcześniej w fosfor na drodze biologicznej [55, 61, 72]. Proces prowadzony jest w zasilanym powietrzem reaktorze fluidalnym, do którego dodawane są jony Mg^{2+} w postaci chlorku magnezu, do uzyskania stosunku molowego $\text{Mg}:\text{P}$ na poziomie od 1 do 1,3 oraz NaOH dla utrzymania pH 8,5–9. Według badań w skali półtechnicznej bardziej opłacalne jest dodawanie zawiesiny

$\text{Mg}(\text{OH})_2$, która dostarcza jonów Mg^{2+} i jednocześnie reguluje pH [73, 74]. Przed rozpoczęciem procesu do reaktora wprowadza się rozdrobniony do 1 mm struwit, który pełni rolę zarodków krystalizacyjnych. Utrzymywanie ziaren struwitu w zawiesinie zapewnia się poprzez wprowadzanie powietrza od dołu reaktora. Czas przebywania w reaktorze, 1–2 h, pozwala na usuwanie 94% fosforu. Ściek na wyjściu z reaktora zawiera około 4 mg P/dm^3 . Schemat reaktora przedstawiono na rys. 2.2, a na rys. 2.3 zamieszczono schemat procesu.



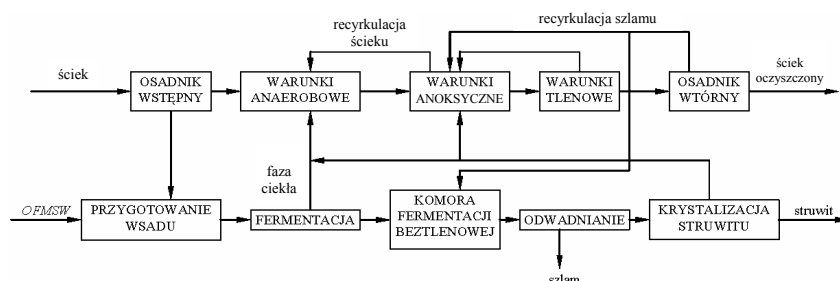
Rys. 2.2. Schemat reaktora krystalizacji struwitu Phosnix UNITIKA [35, 68, 72, 75]



Rys. 2.3. Schemat procesu Phosnix UNITIKA [35, 55, 68, 74]

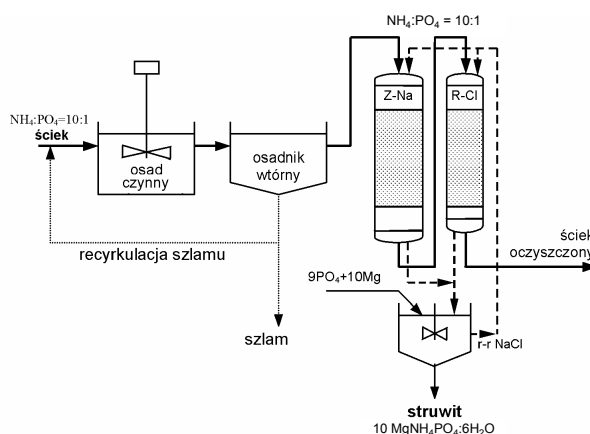
Proces *AF-BNR-CSP* jest trójstopniowym procesem, obejmującym fermentację anaerobową (*AF*), usunięcie pierwiastków odżywczych (*BNR*) i krystalizację struwitu lub hydroksyapatytu (*CSP*). Stopień usunięcia fosforu osiąga poziom 87% [10].

Na podobnych założeniach opiera się również proces *OFMSW* i *BNR*, łączący anaerobową fermentację organicznej frakcji stałych opadów komunalnych (*OFMSW*) oraz proces biologicznego usuwania pierwiastków odżywczych (*BNR*) z krystalizacją struwitu [50, 55]. Schemat procesu przedstawiono na rys. 2.4. Anaerobowa fermentacja frakcji organicznej stałych odpadów komunalnych dostarcza lotnych kwasów tłuszczowych stanowiących źródło węgla koniecznego do efektywnego przebiegu procesu *BNR*.



Rys. 2.4. Schemat procesu *OFMSW* i *BNR* [50, 55, 68]

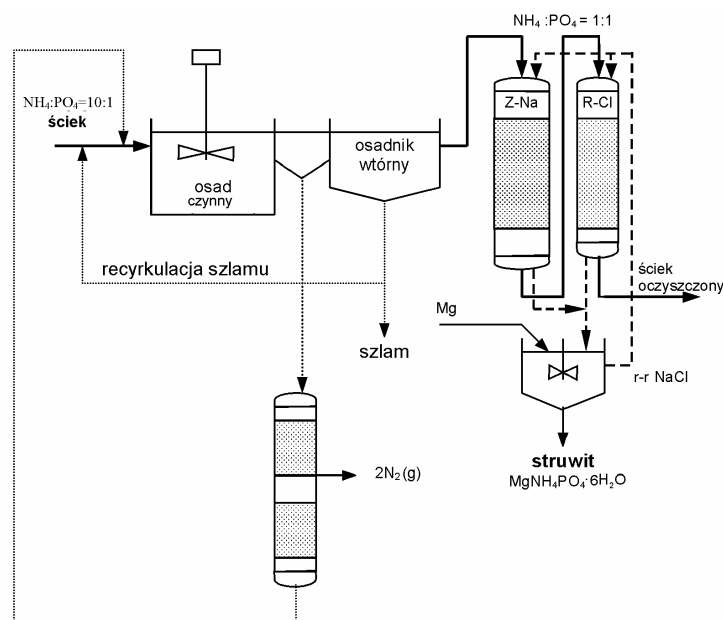
W procesie *REM-NUT* do usuwania fosforu ze strumienia ścieków wykorzystuje się wymianę jonową [50, 55, 72, 76]. Metoda ta oparta jest na dwustopniowej wymianie jonowej, w której na anionicie usuwane są jony fosforanowe, zaś na kationicie dodatkowo jony amonowe. Z ługów po regeneracji jonitów strącany jest struwit. Otrzymywany produkt zawiera 92,7% $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,3% $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i 7% związków organicznych. Schemat procesu przedstawiono na rys. 2.5.



Rys. 2.5. Schemat procesu *REM-NUT* [35, 55, 68]

Aby zapewnić równoczesne usuwanie fosforu i azotu ze ścieków oraz krystalizację struwitu, konieczne jest utrzymanie stosunku $N:P = 5:1$. Wymaga to dodawania zarówno związków fosforu, jak i magnezu, co wpływa na pogorszenie wskaźników ekonomicznych procesu.

Na rysunku 2.6 przedstawiono zmodyfikowany proces *REM-NUT* [35, 68, 77]. Proces usuwania azotu w reaktorach osadu czynnego prowadzony jest w taki sposób, aby stosunek $N:P$ w ścieku kierowanym do węzła wymiany jonowej wynosił 1:1. Pozostały azot można usuwać zarówno w procesach biologicznych, jak i przez absorpcję na zeolitach połączoną z biologiczną nitryfikacją–denitryfikacją.



Rys. 2.6. Schemat zmodyfikowanego procesu *REM-NUT* [35, 68, 77]

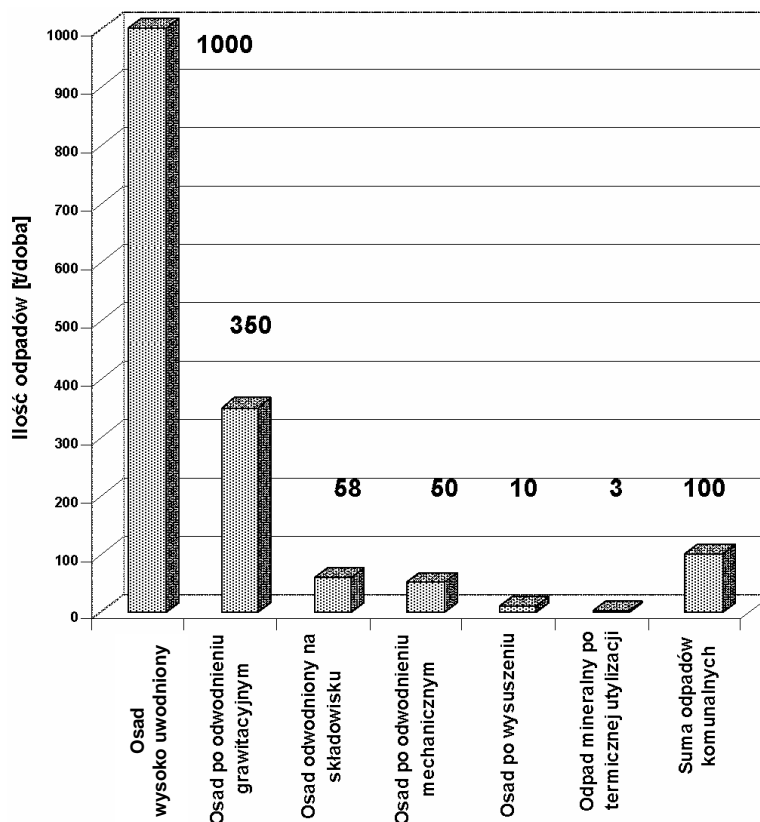
W Stanach Zjednoczonych prowadzone są badania nad nowym wypełnieniem kolumn jonowymiennych [35, 77, 78]. Nowy wymiennik zawiera żywicę *DOW3N* z jonami $Cu(II)$ wykazującą duże powinowactwo do fosforu przy małej zdolności sorbowania siarczanów i związków organicznych.

2.1.2. METODY UNIESZKODLIWIANIA I ZAGOSPODAROWANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Oczyszczanie ścieków wiąże się w wytwarzaniem znacznych ilości uwodnionych odpadów. Pod koniec XX wieku w Polsce wytwarzano ok. 360 000 t osadów ściekowych (w przeliczeniu na suchą masę). Zawierały one ok. 13 500 t P_2O_5 . Według prognoz, do końca 2015 roku ilość wytwarzanych osadów ściekowych

ulegnie podwojeniu [30]. Wynika to zarówno z konieczności budowy nowych i rozbudowy istniejących oczyszczalni ścieków, jak również ze wzrostu wymagań jakościowych stawianych ściekom odprowadzanym do środowiska [45, 46].

Na rysunku 2.7 przedstawiono porównanie ilości osadów ściekowych powstających w oczyszczalni ścieków w Tarnowie z generowaną przez jego mieszkańców ilością odpadów komunalnych [30, 34]. Z danych przedstawionych na rysunku wynika, że dla gospodarki odpadami w oczyszczalni ścieków, szczególnie znaczenie ma sposób obróbki powstałych osadów. Mechaniczne odwodnienie osadów pozwala na zmniejszenie ich masy o 95%, suszenie o 99%, a spoielanie aż o 99,7%.

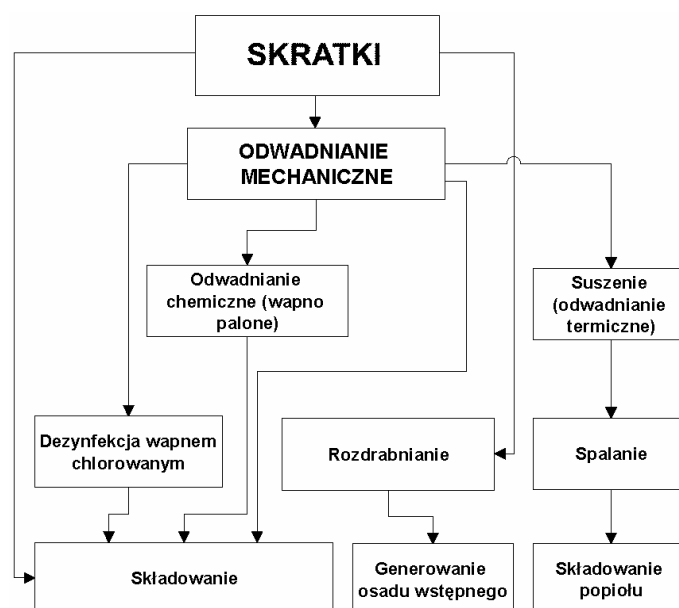


Rys. 2.7. Ilości osadów ściekowych powstających w oczyszczalni ścieków w porównaniu z generowaną przez tych samych mieszkańców ilością odpadów komunalnych (dane dla miasta Tarnowa oraz Tarnowskiej Grupy Oczyszczalni Ścieków o Równoważnej Liczbie Mieszkańców RLM ~200 000) [30, 34]

W nowoczesnych oczyszczalniach ścieków komunalnych stosuje się zazwyczaj kilka różnych metod oczyszczania ścieków: mechaniczne, biologiczne i chemiczne [79, 80]. W każdym z tych procesów powstają odpady różniące się od siebie

właściwościami. Inne są zatem sposoby ich zagospodarowania i unieszkodliwiania [30, 81]. Podstawowe odpady to:

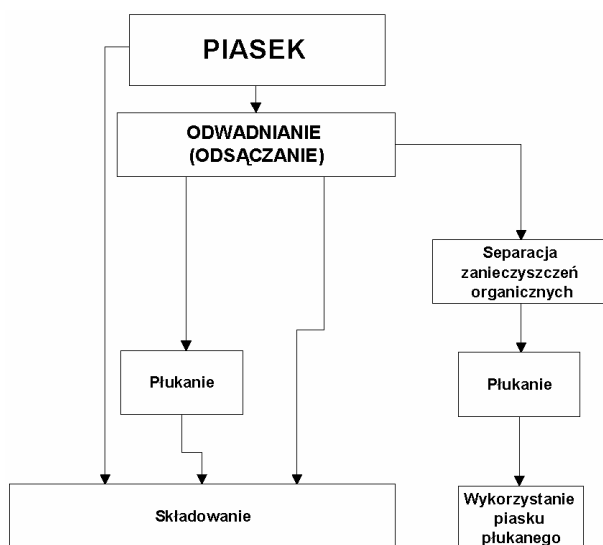
- *skratki* – zanieczyszczenia mechaniczne o różnej wielkości. Ich właściwości zależą od rodzaju ścieków (systemy ogólnospławne lub rozdzielcze) oraz od gęstości stosowanych krat. Skratki zwykle są odwadniane na prasach tłokowych lub śrubowych. Metody postępowania ze skratkami przedstawiono na rys. 2.8 [30];



Rys. 2.8. Sposoby postępowania ze skratkami stosowane w oczyszczalniach ścieków [30]

- *piasek* – frakcja ciężkich zanieczyszczeń wydzielana w osadnikach zwanych piaskownikami. Oprócz piasku zawiera również kamienie, szkło, kawałki metalu oraz zanieczyszczenia organiczne, takie jak pestki czy kawałki drewna. Zawartość frakcji organicznych w piasku wynosi 20–30%. W wyniku płukania zawartość związków organicznych można obniżyć do ok. 3%. Metody postępowania z odpadem z piaskowników przedstawiono na rys. 2.9 [30];
- *tluszcz* – frakcja pływająca, zawierająca obok olejów i tłuszczów również lekkie frakcje pływające, a w szczególnych przypadkach także produkty ropopochodne;
- *osad wstępny* – pozostałość po procesie sedymentacji zawieszin ze ścieków w osadnikach wstępnych. Osad ten może zawierać nawet do ok. 80% zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Jest to osad łatwo zagniwający, o uciążliwym zapachu;
- *osad nadmierny* – powstaje w procesie oczyszczania biologicznego ścieków. Jest to osad czynny z komór biologicznych, nadmiarowy w stosunku do potrzeb

części biologicznej oczyszczalni. Zawartość substancji mineralnych w tym osadzie jest stosunkowo niewielka (ok. 30%), resztę stanowi materia organiczna.



Rys. 2.9. Metody postępowania z odpadem z piaskowników [30]

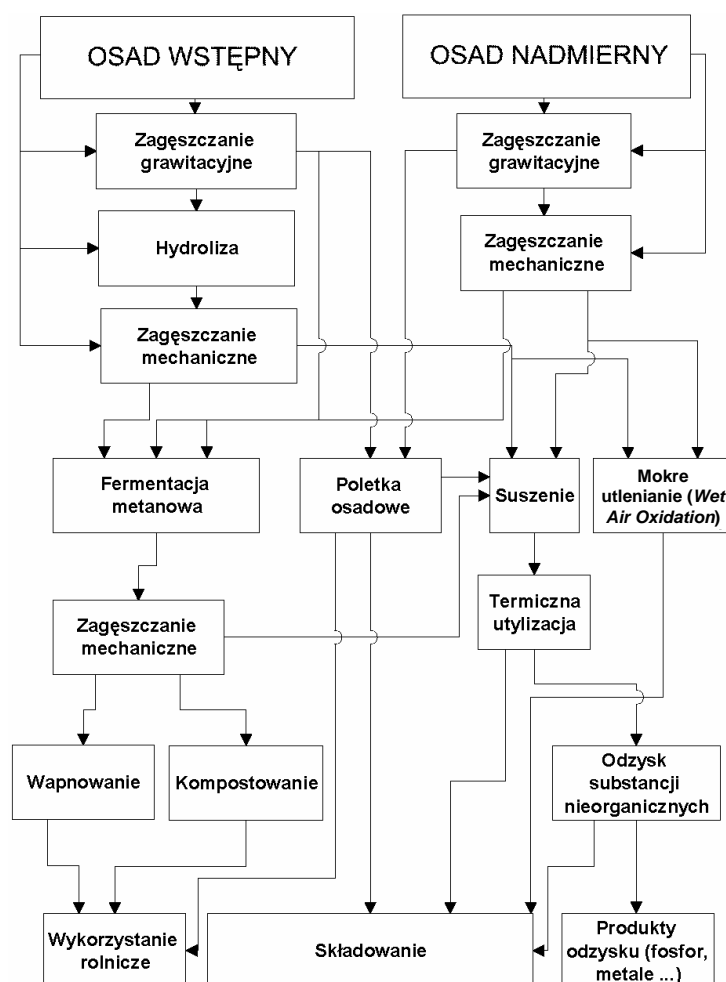
Na rysunku 2.10 przedstawiono schemat możliwych kierunków zagospodarowania osadów ściekowych: wstępnego i nadmiernego [30, 33].

Zagospodarowanie odpadów z oczyszczania ścieków lub zmniejszenie ich masy stanowi jedno z najważniejszych zagadnień gospodarki ściekowej. Jeszcze w połowie lat 90. XX wieku blisko połowa wytwarzanych osadów ściekowych była składowana [15, 35, 82]. Jednakże regulacje Unii Europejskiej zmierzają w kierunku wyeliminowania składowania odpadów podlegających biodegradacji [83]. Według prognoz, w 2006 roku ilość składowanych osadów ściekowych powinna zostać ograniczona do poziomu nie wyższego niż 10% [35, 84]. Wśród priorytetowych metod zagospodarowania osadów wskazuje się kompostowanie lub wykorzystanie do celów rolniczych oraz do rekultywacji terenów przemysłowych.

Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych stwarza zagrożenie związane z wprowadzaniem do gruntu znacznych ilości metali ciężkich oraz organizmów patogennych. Szczegółowej kontroli powinien podlegać również ładunek wprowadzanych do ziemi toksycznych związków organicznych, takich jak: polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD) czy polichlorowane dibenzofurany (PCDF).

Obowiązujące w Polsce przepisy szczegółowo regulują zasady rolniczego wykorzystania osadów ściekowych [11, 85, 86]. Przykładowo dopuszczalny roczny ładunek metali ciężkich wprowadzanych do gleby (wartość średnia w okresie 10 lat) wynosi 1000 g/ha w przypadku ołowiu, 20 g/ha dla kadmu, a dla rtęci

10 g/ha. W porównaniu z „tradycyjnymi” nawozami mineralnymi dawka metali ciężkich wprowadzanych do gleby z osadami ściekowymi może być znacznie wyższa. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w nawozach zostały określone w Ustawie o nawozach i nawożeniu oraz w przepisach szczegółowych [87, 88]. Największe zawartości metali ciężkich stwierdzono w nawozach fosforowych otrzymywanych bezpośrednio z fosforytów oraz nawozach wapniowych [89–91]. W porównaniu z intensywnym nawożeniem gleby superfosfatem pojedynczym, nawozem jednoskładnikowym o stosunkowo wysokiej zawartości metali ciężkich, ładunek ołowiu i rtęci, wprowadzanych do gleby z osadami ściekowymi, może być nawet 10-krotnie większy.



Rys. 2.10. Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych wstępnego i nadmiernego [30, 33]

Osady ściekowe mogą być również wykorzystywane do produkcji kompostu. Ponieważ kompostowanie uznaje się za metodę odzysku–recyklingu organicznego, metoda ta uważana jest za priorytetową w stosunku do składowania lub innych metod unieszkodliwiania odpadów [11, 86]. Osady ściekowe mogą być kompostowane samodzielnie bądź łącznie z segregowanymi odpadami miejskimi, biomasą roślinną oraz odpadami z przemysłu spożywczego. Otrzymany kompost można wykorzystywać do nawożenia gleb, rekultywacji gruntów lub jako warstwę izolacyjną na składowiskach odpadów miejskich. Podobnie jak w przypadku bezpośredniego wykorzystania osadów ściekowych, o przydatności kompostów decydować będzie zawartość metali ciężkich.

Powszechnie stosowaną w wielu oczyszczalniach ścieków metodą wykorzystania osadów ściekowych jest fermentacja metanowa, z wytworzeniem biogazu. Uzyskany gaz może być wykorzystywany do ogrzewania komór fermentacyjnych, budynków, jak również do produkcji energii elektrycznej w generatorach. W wyniku fermentacji masa odpadu zmniejsza się o ok. 40% w przeliczeniu na suchą masę. Dodatkową korzyścią jest stabilizacja osadów [30, 86].

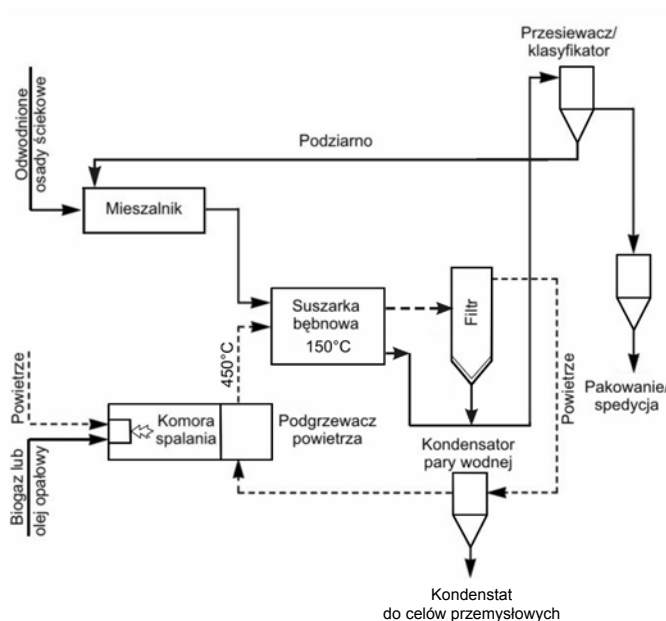
Fermentacja metanowa nie poprawia jednak w znacznym stopniu wartości użytkowych powstałego po procesie osadu. Podobnie jak surowe osady ściekowe, może być on wykorzystywany do produkcji kompostu lub rolniczo. Wysoka zawartość substancji organicznych (ok. 40%) sprawia, że odpad ten w dalszym ciągu nie powinien być kierowany na składowiska. Dyrektywa 1999/31/EC nakazuje stopniowe ograniczenie ilości składowanych odpadów ulegających biodegradacji, tzn. odpadów o zawartości frakcji organicznej powyżej 5% i wartości opałowej wyższej niż 6000 kJ/kg (uważanej za dolną granicę autotermicznego spalania) [83, 86, 92].

Wytwarzanie biogazu powoduje obniżenie kaloryczności osadów z 16–18 MJ/kg s.m. do ok. 11–13 MJ/kg s.m. Wpływa to niekorzystnie na możliwości unieszkodliwiania osadów ściekowych metodami termicznymi. Wysokie koszty inwestycyjne i koszty eksploatacji instalacji, przy niewielkich bezwzględnych pożytkach z powstającego biogazu i nadal nierozwiązanym problemie osadów powodują, że metoda ta nie będzie prawdopodobnie stosowana w instalacjach, których ostatecznym celem ma być spalanie osadów ściekowych, czyli ich pełna mineralizacja.

Suszenie osadów ściekowych jest metodą umożliwiającą znaczne zmniejszenie masy odpadów przy jednoczesnej ich stabilizacji. Niestety odparowanie wody stanowiącej niemal 75% masy osadów wymaga zużycia znacznej ilości energii, przez co koszt eksploatacji takiej instalacji jest bardzo wysoki. Ponadto suszenie osadów jest procesem uciążliwym ze względu na odory, co wymaga bardzo rozbudowanej instalacji oczyszczania gazów pochodzących z procesu, często porównywalnej z instalacjami oczyszczania gazów w spalarniach odpadów.

Jedną z metod suszenia osadów ściekowych, wykorzystywaną w skali technicznej, jest proces *Swiss Cambi* opracowany przez firmę W. Kunz AG [50, 77, 93]. Proces ten został wdrożony w Wielkiej Brytanii w związku z wprowadzeniem

przez Unię Europejską zakazu zrzutu osadów ściekowych do morza. Wysuszony, wolny od patogenów osad mieszany jest z ziemią i stosowany do rekultywacji gruntów. Schemat procesu *Swiss Cambi* przedstawiono na rys. 2.11.



Rys. 2.11. Schemat procesu *Swiss Cambi* [50]

Wysuszone osady ściekowe są obecnie wykorzystywane jako paliwo uzupełniające w elektrociepłowniach i w przemyśle cementowym [86, 94].

Metodą zapewniającą szczególnie wysoki stopień zmniejszenia zarówno masy, jak i objętości odpadów jest ich termiczne przekształcanie. Wykorzystanie metod termicznych w celu unieszkodliwiania osadów ściekowych zapewnia ponadto całkowitą higienizację odpadów oraz termiczną destrukcję substancji szkodliwych. Najczęściej stosowanymi metodami termicznego przekształcania osadów ściekowych są piroliza i spalanie.

Piroliza jest procesem polegającym na beztlenowym wygrzewaniu substancji bogatych w węgiel organiczny w temperaturze 200–800°C. W wyniku procesu otrzymywane są trzy frakcje produktów. Frakcja gazowa wraz ze stałą pozostałością, zawierającą m.in. koksik, może być źródłem wykorzystywanym do pozyskania energii. Frakcja ciekła może być z kolei wykorzystywana jako surowiec wtórny w przemyśle chemicznym lub petrochemicznym [86, 95–97].

Spalanie odpadów jest obecnie uważane za najdroższą metodę unieszkodliwiania odpadów. Podobnie jak w przypadku suszenia, koszty eksploatacji spalarni osadów ściekowych związane są z koniecznością odparowania znacznych ilości wody oraz oczyszczaniem gazów spalinowych [30, 86]. Spalanie osadów ścieko-

wych w skali przemysłowej może być prowadzone w piecach rusztowych, obrotowych lub fluidalnych. Spośród wymienionych metod za najmniej korzystne do spalania osadów ściekowych uważa się wykorzystanie instalacji z paleniskami rusztowymi.

W tabeli 2.1 przedstawiono dane dotyczące zmian sposobu unieszkodliwiania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej w latach 1995 i 2006.

Tabela 2.1

Zmiany w sposobach unieszkodliwiania osadów ściekowych w Unii Europejskiej w latach 1995 i 2006 [30, 86]

Metoda unieszkodliwiania odpadu	Ilość unieszkodliwianych odpadów [%]	
	1995	2006
Składowanie	48	10
Wykorzystanie rolnicze	32	45
Spalanie	13	38
Zrzut do morza	5	0
Kompostowanie	2	7
Razem	100	100

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie możliwością recyklingu surowcowego i energetycznego osadów ściekowych. Główne kierunki prowadzonych prac obejmują [98]:

- metody obróbki osadów ściekowych w celu zmiany ich struktury dla poprawy sprawności procesów odwadniania, zmniejszenia objętości osadów, zwiększenia wydajności wytwarzania biogazu, rozdziału frakcji organicznej i mineralnej,
- recykling składników organicznych i mineralnych zawartych w osadach.

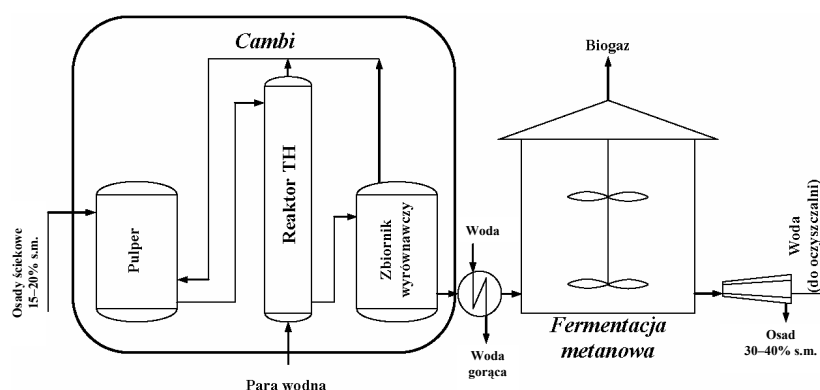
Do zmiany struktury osadów ściekowych, obejmującej również niszczenie błony komórkowej zawartych w nich drobnoustrojów, wykorzystać można wiele metod termicznych, chemicznych oraz mechanicznych, takich jak:

- pasteryzacja i hydroliza termiczna [99, 100],
- hydroliza biologiczna [101],
- obróbka chemiczna [102],
- dezintegracja mechaniczna i ultradźwiękowa [103],
- obróbka mikrofalowa [104],
- mokre utlenianie (*Wet Air Oxidation, Supercritical Water Oxidation*) [105, 106].

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych technologii obróbki osadów ściekowych jest proces hydrolizy termicznej *Cambi*. Pierwsza pilotowa instalacja została uruchomiona w 1995 roku w miejscowości Hamar w Norwegii. Obecnie pracuje już kilkanaście instalacji tego typu, m.in. w Bydgoszczy [107].

W procesie, którego czas trwania wynosi 30 min, odwodnione do 16% s.m. osady ściekowe (osad wstępny i nadmierny) poddawane są hydrolizie w temperaturze ok. 165°C pod wysokim ciśnieniem. Zhydrolizowany osad jest schładzany do temperatury 105°C i kierowany na instalację wytwarzania biogazu. Zaletami

procesu termicznej hydrolizy są: wysoki stopień konwersji materii organicznej do biogazu (55–65%), wysoki stopień odwodnienia przefermentowanych osadów (30–40% s.m.). Dodatkowe korzyści to stabilizacja osadów oraz eliminacja organizmów patogennych [100, 107, 108]. Schemat procesu obróbki osadów ściekowych z wykorzystaniem technologii *Cambi* przedstawia rys. 2.12.



Rys. 2.12. Schemat procesu *Cambi* [101]

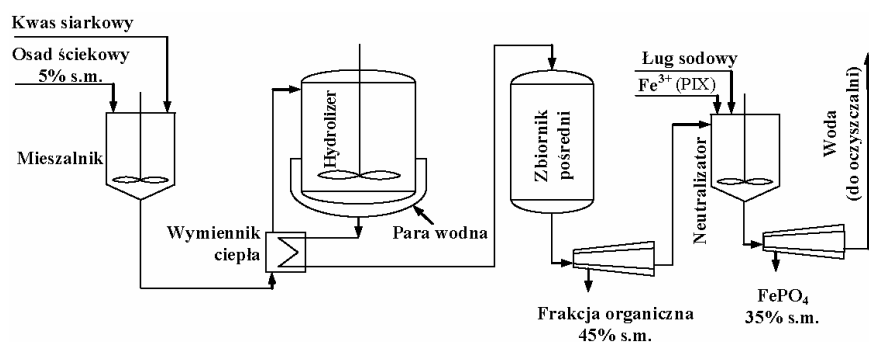
Ciekawą grupą metod unieszkodliwiania odpadów organicznych, w tym osadów ściekowych, są metody mokrego utleniania (*Wet Air Oxidation*). Proces prowadzony jest w temperaturze 150–350°C pod ciśnieniem przekraczającym 1–10 MPa. Produktami reakcji utlenienia frakcji organicznej są dwutlenek węgla, woda oraz łatwo degradowalne kwasy karboksylowe. Zaletą metody jest fakt, że przy jej wykorzystaniu można unieszkodliwiać odpady bardzo mokre, o zawartości wody nawet 99,9% [30, 105, 109].

W temperaturze powyżej 374,2°C oraz przy ciśnieniu ponad 22,1 MPa osiąga stan niestabilności zbliżonej do amorficznej mieszaniny fazy ciekłej i gazowej. W obecności utleniacza (np. gazowego tlenu) osady organiczne ulegają utlenieniu. Wydajność rozkładu frakcji organicznej osiąga poziom 99,9%, a produktami końcowymi są popiół oraz gaz zawierający głównie dwutlenek węgla. Proces został wdrożony na skalę przemysłową pod nazwą *Super Critical Water Oxidation* [110, 111].

2.1.3. ODZYSK FOSFORU Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Najbardziej znana technologia odzysku związków fosforu z osadów ściekowych została opracowana przez firmę Kemira [20, 112–117]. Opracowany przez nią proces *KREPRO* (*Kemwater REcycling PROcess*) polega na termicznej hydrolizie osadów ściekowych w środowisku kwasu siarkowego. Osady ściekowe zagęszczone do 5–7% s.m. mieszane są z kwasem siarkowym do osiągnięcia pH pomiędzy 1 a 3. Zakwaszona zawiesina jest ogrzewana w autoklawie do temperatury

140°C. Czas przebywania w reaktorze wynosi 30–40 min. W wyniku procesu ok. 40% materii organicznej ulega hydrolizie do formy ciekłej, łatwo ulegającej biodegradacji, która może być wykorzystywana jako źródło węgla w procesie denitryfikacji. Rozpuszczeniu ulega również większość związków nieorganicznych zawartych w osadach. Pozostała zawiesina rozdzielana jest na wirówce. Otrzymany osad ma wartość opałową zbliżoną do zrębek drzewnych i może być wykorzystywany jako biopaliwo. Roztwór po odwirowaniu kierowany jest do reaktora, w którym podnosi się pH aż do wytrącenia ortofosforanów w postaci FePO_4 . Schemat procesu przedstawia rys. 2.13.



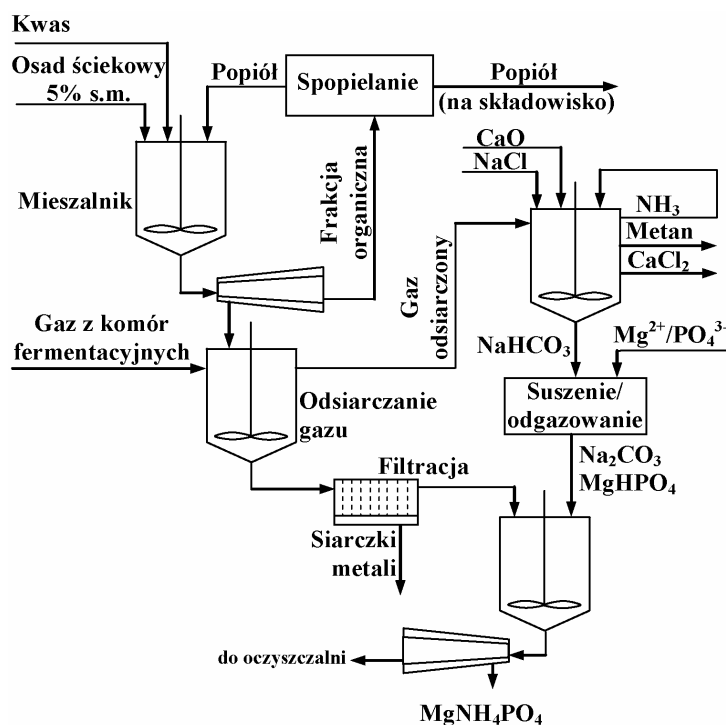
Rys. 2.13. Schemat procesu KREPRO [115]

Rozwinięciem powyższej technologii stał się proces *Cambi/KREPRO* stanowiący kombinację znanych wcześniej rozwiązań [20, 116–119]. Dzięki zmodyfikowanej technologii możliwa jest hydroliza osadów ściekowych o zawartości s.m. rzędu 20%. Nadmiar jonów Fe^{3+} , koniecznych do wytrącania FePO_4 , może być zawracany do neutralizatora lub wykorzystywany jako koagulat w oczyszczalni ścieków.

Kolejną modyfikacją procesu KREPRO jest technologia *Kemicond*. Hydroliza osadu ściekowego prowadzona jest w obecności nadtlenu wodoru przy pH w zakresie 3–4 w temperaturze 20°C. Dodatek wody utlenionej zapobiega redukcji jonów żelaza(III) do żelaza(II), dzięki czemu wzrasta sprawność odwodnienia osadu do poziomu 45% s.m. Instalacja tego typu w skali przemysłowej została uruchomiona w 2003 roku na wyspie Lidingö w Szwecji [115, 120].

Niemieckie *Seaborne Environmental Research Laboratory GmbH* opracowało metodę kompleksowej obróbki osadów ściekowych w połączeniu z oczyszczaniem biogazu oraz recyklingiem fosforu i azotu [115, 121, 122]. W procesie prefermentowane osady ściekowe, zmieszane z popiołami ze spalania odwodnionych osadów, poddawane są działaniu np. kwasu siarkowego. Oprócz hydrolizy frakcji organicznej w reaktorze następuje również rozpuszczenie frakcji mineralnych, w tym związków fosforu oraz metali ciężkich. Odwirowana frakcja organiczna kierowana jest do spoielenia, natomiast roztwór do kolejnego reaktora, w którym

następuje usunięcie jonów metali ciężkich i jednocześnie odsiarczenie biogazu. W kolejnym etapie z roztworu wytrącane są jony fosforowe w postaci struwitu. Schemat procesu *Seaborne* przedstawiono na rys. 2.14.



Rys. 2.14. Schemat procesu *Seaborne* [115]

W procesie *Auqa Reci* frakcja organiczna zawarta w osadach ściekowych jest utleniana do produktów gazowych, w obecności czystego tlenu, w warunkach nadkrytycznych według metody *Supercritical Water Oxidation*. Fosfor zawarty w nieorganicznej pozostałości jest wydzielany przez dodatek ługu sodowego. Dzięki temu zawarte w osadzie jony metali ciężkich pozostają w formie nierozpuszczalnej. Fosfor jest wytrącany z roztworu pod wpływem tlenku wapnia, w postaci wodorofosforanu wapnia [110, 111, 115, 120, 123–125].

W procesie *BioCon* do odzysku fosforu wykorzystuje się popiół ze spalania osadów ściekowych w temperaturze 850°C, przy czasie zatrzymania w piecu rusztowym równym 2 s. Popiół po zmieleniu poddaje się działaniu kwasu siarkowego (pH~1). Zastosowanie wymiany jonowej pozwala na usunięcie składników w poszczególnych stadiach oraz odzysk fosforu w postaci kwasu fosforowego, a żelaza w postaci FeCl_3 [20, 115, 117].

Również z popiołów odzyskiwany jest fosfor w metodzie *SEPHOS* (*SEquential precipitation PHOSphorus*). Popiół z osadów ściekowych, pochodzących z symul-

tanicznego oczyszczania ścieków z wykorzystaniem jonów Al^{3+} , jest ługowany kwasem siarkowym przy $\text{pH} < 1,5$. Po oddzieleniu zawiesiny pH roztworu podnosi się do poziomu 3,5 dodając ług sodowy. Wytrąca się wówczas AlPO_4 , jak również większość metali ciężkich. Osad może być wykorzystany do produkcji fosforu metodą elektrochemiczną [115, 126, 127]. Podwyższenie pH do poziomu 12–14 pozwala na rozpuszczenie fosforanu glinu i oddzielenie metali ciężkich. Z otrzymanego w ten sposób silnie alkalicznego roztworu możliwe jest wytrącenie fosforanu wapnia przez dodatek CaO [116, 126].

Do produkcji fosforu mogą być wykorzystywane nie tylko popioły ze spalania osadów ściekowych, ale również osady poddane pirolizie w temperaturze 400–700°C [128, 129]. Warunkiem jest niska zawartość żelaza, cynku i miedzi obniżających sprawność energetyczną pieca oporowo-lukowego, wydajność produkcji fosforu i jakość końcowego produktu.

2.2. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

Do końca lat 90. odpady z przemysłu mięsnego wykorzystywane były głównie do wytwarzania mączek mięsnych oraz mięsno-kostnych. Produkty te, zawierające nawet do 60% białka oraz do 30% fosforanu wapnia były powszechnie stosowane jako składniki pasz treściwych [130]. Gdy w roku 1986 stwierdzono w Wielkiej Brytanii gwałtowny wzrost przypadków choroby szalonych krów – *BSE* (*Bovine Spongiform Encephalopathy*) oraz potwierdzono związek pomiędzy *BSE* a chorobą Creutzfeldta-Jakoba (*CDJ*), w krajach Unii Europejskiej systematycznie zaczęto wprowadzać przepisy ograniczające wykorzystanie tego typu mączek do celów paszowych [131].

Choroba szalonych krów zawdzięcza swoją nazwę objawom występującym u zarażonych zwierząt. Jest to chroniczna, bezgorączkowa, zwyrodnieniowa choroba centralnego systemu nerwowego bydła. Powoduje ona degeneracyjne, nieodwracalne zmiany w mózgu zwierzęcia. Jest jedną z chorób zaliczanych do rodziny chorób *TSE* (*Transmissible Spongiform Encephalopathy*) – gąbczastych chorób mózgu [132–134]. Choroby typu *TSE* występują również wśród innych gatunków zwierząt: u owiec i kóz *Scrapie*, u norek (*Transmissible Mink Encephalopathy* – *TME*), u jeleniowatych (*Chronic Wasting Disease* – *CWD*), u kotów (*Feline Spongiform Encephalopathy* – *FSE*) [135, 136].

W 2002 roku w krajach Unii Europejskiej wprowadzono rygorystyczne regulacje dotyczące gospodarowania odpadami poubojowymi [137]. Zarządzenie Unii Europejskiej ograniczyło możliwość wykorzystania odpadów z przemysłu mięsnego do celów paszowych oraz nałożyło na zakłady mięsne szczególne obowiązki dotyczące odpadów. Odpady zostały podzielone na trzy kategorie:

- I) odpady szczególnego ryzyka, obejmujące zwierzęta, u których stwierdzono lub podejrzewa się zakażenie *TSE* oraz zwierzęta, u których stwierdzono lub podejrzewa się chorobę zakaźną przenoszoną na ludzi,
- II) odpady wysokiego ryzyka, obejmujące odchody i treść przewodu pokarmowego, produkty pochodzenia zwierzęcego zawierające pozostałości leków weterynaryjnych i zanieczyszczeń, zwierzęta lub części zwierząt innych niż zaliczane do kategorii I, które są zabijane w sposób inny niż ubój, włącznie ze zwierzętami zabijanymi w ramach akcji zwalczania chorób zakaźnych,
- III) odpady niskiego ryzyka, elementy zwierząt zdatne do spożycia, ale nieprzeznaczone do sprzedaży lub wycofane z niej, elementy nieprzydatne do spożycia nienoszące znamion chorób przenoszonych na człowieka, skóry, kopyta, rogi, szczecina świń, pióra itp.

Wprowadzony w roku 2001 zakaz stosowania odpadów poubojowych do celów paszowych [138] spowodował znaczne problemy związane z utylizacją odpadów z przemysłu mięsnego, a zwłaszcza wzrost kosztów utylizacji, który w całości został przerzucony na zakłady mięsne [139].

Produkcja wyrobów mięsnych w Polsce prowadzona jest w ok. 100 zakładach zaliczanych do tzw. przemysłu kluczowego. Wytwarzają one ok. 60% wyrobów mięsnych. Pozostałe 40% produktów wytwarzane jest w ok. 2000 zakładów o różnym profilu produkcji. Ocenia się, że zakłady te wytwarzają łącznie 433–840 000 t odpadów pochodzenia zwierzęcego [12], w tym:

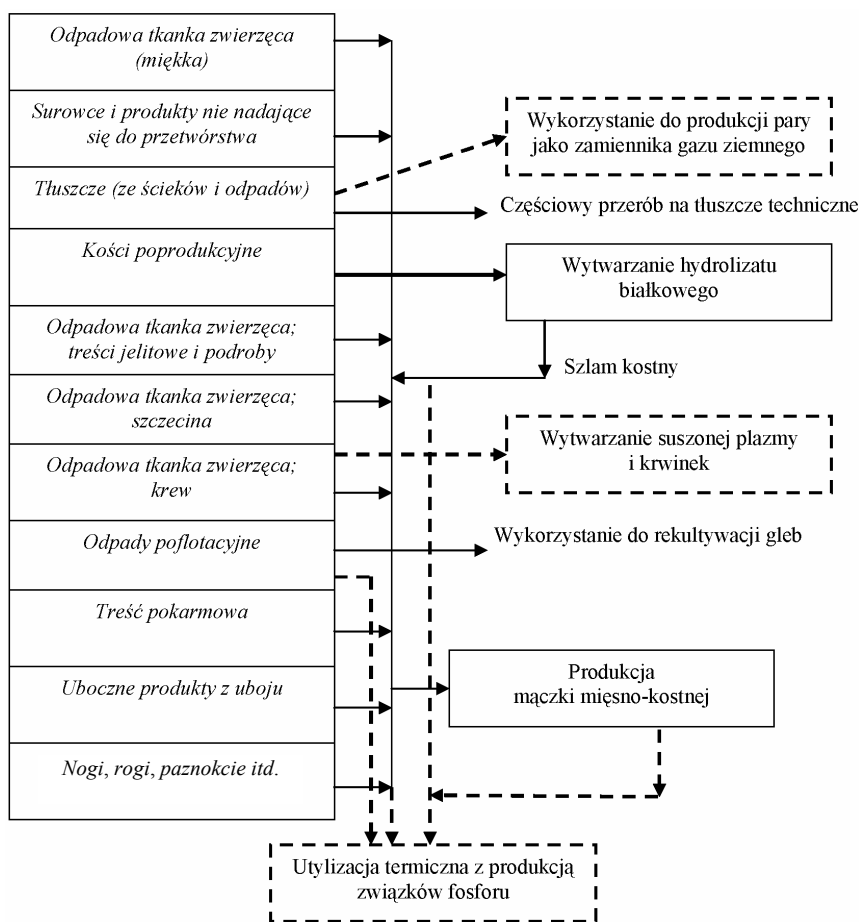
- 30–100 000 t odpadów szczególnego ryzyka,
- 40–150 000 t odpadów wysokiego ryzyka (w tym padliny),
- 363–617 000 t odpadów niskiego ryzyka.

Część odpadów poubojowych jest przetwarzana lub wykorzystywana jako półprodukty. Na rysunku 2.15 przedstawiono schematycznie gospodarkę odpadami z przemysłu mięsnego [139].

Podstawowymi kierunkami przerobu odpadów z przemysłu mięsnego są unieszkodliwianie termiczne oraz spalanie i współspalanie do celów energetycznych. Przepisy wymagają, aby temperatura procesu spalania (mierzona na wewnętrznej ścianie pieca lub w innym reprezentatywnym miejscu, przez co najmniej 2 s) wynosiła nie mniej niż 850°C. W przypadku spalarni o dużej zdolności produkcyjnej każda linia musi być wyposażona w dodatkowy palnik, który uruchamia się w momencie gdy temperatura gazów spalinowych po dodaniu ostatniej porcji powietrza spada poniżej 850°C. Palnik ten wykorzystywany jest również podczas rozruchu i zatrzymywania linii, tak aby temperatura 850°C była utrzymana przez cały czas trwania tych czynności, tak długo, jak długo w komorze spalania pozostaje nie spalony materiał. Konieczne jest również stosowanie automatycznego systemu, zapobiegającego podawaniu odpadów w chwili rozruchu (przed osiągnięciem temperatury 850°C) oraz w każdym przypadku gdy temperatura spadnie poniżej tej wartości. Uboczne produkty zwierzęce należy umieszczać bezpośrednio w piecu.

Odpady poubojowe cechują się stosunkowo wysoką wartością opałową, dzięki czemu znalazły zastosowanie jako odnawialne źródło energii [140].

Ciepło spalania mączki mięsno-kostnej wynosi około 18 500 kJ/kg [141]. Tak wysokie ciepło spalania pozwala na wykorzystanie mączki mięsno-kostnej w przemyśle cementowym. Odpad jest mieszany z surowcami i wypalany w temperaturze 1500°C. We Francji 45% spośród 850 000 t mączek mięsno-kostnych jest spalanych w cementowniach [142–144]. W Stanach Zjednoczonych pracuje ok. 30 zakładów wykorzystujących mączki mięsno-kostne przy produkcji cementu [145, 146]. Odpady te są spalane również w piecach cementowych w Polsce [147].



Rys. 2.15. Schemat gospodarki odpadami z przemysłu mięsnego [139]

Szczególnie interesujące z punktu widzenia wykorzystania energetycznego są tłuszcze. Ciepło spalania tłuszczu jest wyższe od ciepła spalania ciężkich olejów opałowych [148]. Z kolei zawartość siarki w tłuszczach (ok. 0,05%) jest znacznie

mniejsza od zawartości siarki w olejach lekkich: napędowym i opałowym. Pozwala to na ich wykorzystanie jako zamiennika gazu ziemnego w procesach technologicznych.

Tłuszcze mogą być wykorzystywane również jako surowiec do produkcji paliw silnikowych w wyniku transestryfikacji w obecności NaOH lub KOH. Wiąże się to jednak z wytwarzaniem znacznych ilości odpadowej gliceryny, której zagospodarowanie stwarza coraz większe trudności [149].

Stosunkowo niewiele prac poświęcono możliwości recyklingu surowcowego produktów ubocznych z przemysłu mięsnego. Jednym z możliwych kierunków wykorzystania poubojowych produktów ubocznych, w tym mączek mięsno-kostnych, jest piroliza. Produktami procesu są: palny gaz pirolityczny, wysokokaloryczny olej, frakcja wodna bogata w związki organiczne oraz pozostałość mineralna [150].

Kości oraz mączki kostne charakteryzują się wysoką zawartością fosforu i wapnia. Skład kości uzależniony jest od wielu czynników, a w szczególności od gatunku i wieku zwierzęcia. Przykładowo, w kościach bydłych zawartość fosforu w suchej masie wynosi: 17,7%, w kościach wieprzowych – 13,9% a w kościach z kurecząt – 11,5% [140].

Zawartość fosforu w mączkach mięsno-kostnych wynosi 3–6%, natomiast wapnia 8–10%. Popioły ze spalania mączek zawierają odpowiednio 15–16,5% P oraz 29,5–33% Ca, w zależności od warunków spalania [142, 151, 152].

Oprócz fosforu i wapnia mączki zawierają stosunkowo wysoką zawartość azotu (na poziomie 7–8%), dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako nawozy organiczne. Wartość nawozowa mączek mięsno-kostnych jest porównywalna z nawozami mineralnymi [153, 154].

Głównymi składnikami popiołów ze spalania mączek mięsno-kostnych są hydroksyapatyt, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ponadto znajdują się w nich niewielkie ilości sodu, potasu i magnezu. W przeciwieństwie do naturalnych apatytów i fosforytów, popioły te są praktycznie pozbawione metali ciężkich. Ich właściwości chemiczne wskazują, że mogą być one z powodzeniem wykorzystane w przemyśle chemicznym do produkcji kwasu fosforowego i jego pochodnych [142, 151, 152, 155–157].

Wykorzystanie popiołów ze spalania mączek mięsno-kostnych w przemyśle chemicznym może przyczynić się do zmniejszenia zapotrzebowania na surowce fosforowe. Ocenia się, że zakaz stosowania mączek mięsno-kostnych do celów paszowych w Unii Europejskiej spowodował wzrost zapotrzebowania na fosforany paszowe rzędu 110 000 t rocznie [158].

Popioły ze spalania odpadów kostnych są wykorzystywane do produkcji porcelany, tzw. *bone china*. Technologia produkcji *bone china* została opracowana w XVIII wieku w Wielkiej Brytanii jako suplement chińskiej porcelany. Wytwarzana jest z popiołu kostnego (30–50% mieszanki), glinki i kaolinu oraz skalenia [159, 160].

Hydroksyapatyt otrzymany z odpadów kostnych może znaleźć zastosowanie w implantologii. Podstawą tej teorii jest biogodność i podobieństwo strukturalne hydroksyapatytu pochodzenia zwierzęcego do mineralnej części kości ludzkich. Te właściwości sprawiają, że hydroksyapatyt otrzymany z kości zwierzęcych jest osteoindukcyjny, czyli po jego wszczępieniu implant na bazie hydroksyapatytu jest stopniowo zastępowany przez naturalną strukturę kości [161].

2.3. WYKORZYSTANIE ODPADÓW Z PRODUKCJI ZWIERZĘCEJ

Powszechnie uważa się, że pomioty stanowią „naturalny” produkt uboczny, który może być stosowany do celów nawozowych, a ich negatywny wpływ na środowisko naturalne powinien być mniejszy niż w przypadku stosowania komercyjnych nawozów mineralnych. Tymczasem straty azotu w wyniku wymywania do wód podziemnych są w obu przypadkach porównywalne. Ponadto pomioty zawierają stosunkowo wysoką zawartość fosforu, który w wyniku erozji gleby i wypłukiwania do wód powierzchniowych może również mieć negatywny wpływ na środowisko [162–164]. Często dodatkowym problemem jest duża koncentracja farm hodowlanych na ograniczonym obszarze. W efekcie nawozowe wykorzystanie pomiotów w okolicznych uprawach może okazać się niemożliwe bez pogorszenia stanu wód podziemnych i powierzchniowych [165].

Obornik zawiera wiele składników pokarmowych niezbędnych do wzrostu roślin. Obok azotu i fosforu, obornik zawiera również potas oraz liczne mikroelementy. Składniki te występują zarówno w formie związków nieorganicznych, jak i w różnych połączeniach organicznych. Organiczne związki azotu są bardziej trwałe od składników nawozów mineralnych. W wyniku procesów zachodzących z udziałem mikroorganizmów obecnych w glebie, azot jest stopniowo uwalniany i przekształcany w formy przyswajalne dla roślin [166, 167].

Nawożenie obornikiem, uwzględniające zapotrzebowanie upraw na azot, skutkuje przeważnie nadmiernym ładunkiem fosforu, w stosunku do wymaganego, wprowadzanego do gleby [168, 169]. Stosunek zawartości N:P zalecany w uprawach kształtuje się przeważnie na poziomie 4,5–6,0:1 w zależności od upraw, podczas gdy stosunek N:P w pomiotach kształtuje się na poziomie 1,5–5,0:1. W tabeli 2.2 przedstawiono zestawienie zapotrzebowania różnych upraw na azot i fosfor. Dla porównania, zamieszczono stosunki zawartości N:P w oborniku różnych gatunków zwierząt [168].

Kolejnym problemem przy nawozowym wykorzystaniu pomiotów są odory, wydzielające się zarówno podczas składowania obornika, jak i nawożenia [165].

Rolnictwo, we współpracy z przemysłem, jest więc zmuszone do opracowania racjonalnego systemu zarządzania odpadami z produkcji zwierzęcej. Niewłaściwe gospodarowanie pomiotami może stać się przyczyną zanieczyszczenia powietrza, wód oraz gleby. Z drugiej strony pomioty mogą stać się cennym surowcem dla przemysłu chemicznego, a w szczególności fosforowego. Zawartość fosforu w po-

miotach powstających w ciągu roku w Wielkiej Brytanii wynosi ok. 120 000 t. W przybliżeniu jest to wielkość dwukrotnie większa od rocznego zapotrzebowania tego kraju na produkty fosforowe wykorzystywane do celów nierolniczych [170]. Zbliżona ilość fosforu nagromadzona jest w pomiotach powstających w Holandii. W Stanach Zjednoczonych ilości te szacowane są na 600 000 t. Pomioty różnią się od siebie właściwościami, zależnie od gatunku, wieku oraz sposobu odżywiania zwierząt. Dlatego też sposób postępowania z nimi powinien być dostosowany do rodzaju odpadów.

Tabela 2.2

Porównanie poboru azotu i fosforu przez różne rośliny uprawne z zawartością tych składników w oborniku [168]

Roślina uprawna	Pobór N:P	Gatunek zwierzęcia	Stosunek N:P w pomiole
Jęczmień	5,0:1	Bydło mięsne	2:1 – 3:1
Kukurydza	6,0:1	Bydło mleczne	5:1 – 7:1
Owies	5,5:1	Trzoda chlewna	1,5:1 – 4:1
Żyto	9,0:1	Kurczaki	2:1 – 4:1
Sorgo	4,5:1	Brojlery	2:1 – 6:1
Pszenica	4,5:1		
Burak cukrowy	6,5:1		

W 2004 roku w Polsce hodowano ponad 160 mln sztuk drobiu [171]. Ilość pomiotów powstających w produkcji drobiowej oszacować można na poziomie 3,5 mln t rocznie [172]. Jedna kura nioska wydała rocznie ok. 0,35 kg fosforu. W przypadku brojlerów ilość ta wynosi ok. 0,03 kg [173]. Łącznie pomioty drobiowe powstające w Polsce w ciągu jednego roku mogą zawierać nawet blisko 80 000 t fosforu. W tabeli 2.3 przedstawiono zawartość głównych składników odżywczych zawartych w pomiotach różnych gatunków ptaków.

Tabela 2.3

Zawartość głównych składników biogennych w pomiotach drobiowych [172]

Gatunek ptaka i rodzaj pomiotu	Objętość [m ³ /rok · 100 sztuk]	Zawartość wilgoci [%]	Zawartość azotu [%]	Zawartość P ₂ O ₅ [g/kg]	Zawartość K ₂ O [g/kg]
Kura nioska (pomiot stały)	4,38	60	1,60	25,4	9,07
Kura nioska (pomiot ciekły)	3,65	90	0,96	15,2	5,44
Brojler	4,02	35	1,85	13,6	9,07
Indyk (brojler)	10,6	35	1,85	13,6	9,07
Kaczka	15,7	73	1,46	17,24	12,7

Obecnie większość obornika z ferm drobiowych wykorzystywana jest bezpośrednio do celów nawozowych. Wymaga to budowy zbiorników magazynowych zapewniających możliwość przechowywania obornika przez okres zimowy. Zbior-

niki te muszą być wyposażone w instalacje eliminujące uciążliwe odory. Część obornika suszy się, a otrzymany granulat sprzedawany jest jako nawóz ogrodniczy [172].

Podejmowane są również próby wykorzystania pomiotów drobiowych jako źródła energii. Wśród możliwych technologii wskazuje się proces spopielenia z możliwością wykorzystania pozyskanej energii do wytwarzania pary. Inne rozwiązania obejmują zgazowanie lub pirolizę. Podejmowane są również próby fermentacji metanowej z wytworzeniem biogazu [174, 175]. Wysoko zmineralizowana pozostałość może być wykorzystywana bezpośrednio do celów nawozowych.

Pogłowie bydła (wraz z cielętami) w Polsce, w 2004 roku wynosiło ok. 2,2 mln sztuk [171]. Jedna krowa wydała średnio 15,5 kg fosforu w ciągu roku [173, 176]. Łączna ilość fosforu wydalanego w odchodach bydłowych można ocenić na ok. 34 000 t/rok. Skład odpadów z hodowli bydła zestawiono w tabeli 2.4.

Tabela 2.4

Skład odpadów z ferm bydła [173]

Rodzaj pomiotu	Zawartość suchej masy [g/kg]	Zawartość frakcji org. [g/kg]	Zawartość azotu [g/kg]	Zawartość P ₂ O ₅ [g/kg]	Zawartość K ₂ O [kg/m ³]
Gnojowica (ciekła)	25	10	4,0	0,2	8,0
Szlam (obornik wysoko uwodniony)	90	66	4,9	1,8	6,8
Obornik ze ściółką z obory	235	153	6,9	3,8	7,4

Odchody bydłowe mają wysoką wartość nawozową [177]. Obok głównych składników, takich jak azot, fosfor, węgiel i potas, dostarczają wiele mikroelementów, np. miedź, cynk, bor, żelazo, mangan [172]. Ponieważ 90% fosforu jest związane w formie nierozpuszczalnej w wodzie, jego wydzielenie z pomiotu jest bardzo trudne. Badania koncentrują się na wytrącaniu struwitu z odcieków pochodzących z obróbki części stałych pomiotów, np. fermentacji w warunkach anaerobowych czy utleniania (*AOP – Advanced Oxidation Process*) [178–182]. Podobnie jak pomioty drobiowe, również obornik z hodowli bydła może być wykorzystywany do wytwarzania energii [175, 183, 184].

Pogłowie trzody chlewnej w 2004 roku wynosiło blisko 17 mln sztuk [171]. Jedna świnka wydała w ciągu roku blisko 2,4 kg fosforu [173]. Roczny ładunek fosforu w pomiotach wytwarzanych przy produkcji trzody chlewnej można więc oszacować na 40 500 t. Skład odpadów przedstawiono w tabeli 2.5.

Podobnie jak w przypadku pomiotów bydłowych, 90% fosforu zawartego w pomiotach z produkcji trzody chlewnej jest nierozpuszczalne w wodzie. Dlatego też oddzielenie wody pozwala na uzyskanie stałej frakcji o wysokiej zawartości fosforu, z której w wyniku procesów biochemicznych możliwe jest uzyskanie roztworu bogatego w fosfor i jony amonowe, pozwalające na strącanie struwitu lub fosforanu wapnia [185–192].

Tabela 2.5

Skład odpadów z produkcji trzody chlewnej [172]

Rodzaj pomiotu	Zawartość suchej masy [g/kg]	Zawartość frakcji org. [g/kg]	Zawartość azotu [g/kg]	Zawartość P_2O_5 [g/kg]	Zawartość K_2O [kg/m ³]
Tuczniki					
Gnojowica (ciekła)	20	5	6,5	0,9	4,5
Szlam (obornik wysoko uwodniony)	90	60	7,2	4,2	7,2
Obornik ze ściółką	230	160	7,5	9,0	3,5
Lochy					
Gnojowica (ciekła)	10	10	2,0	0,9	2,5
Szlam (obornik wysoko uwodniony)	55	34	4,2	3,0	4,2

Wdrożony we Włoszech, Hiszpanii i w Stanach Zjednoczonych proces *SELCO* pozwala na kompleksową przeróbkę pomiotów z produkcji trzody chlewnej. W pierwszym etapie tego procesu następuje oddzielenie frakcji ciekłej od części stałych z wykorzystaniem koagulantu poliakryloamidu [193]. Składniki mineralne zawarte we frakcji ciekłej mogą być wydzielone i wykorzystane do celów nawozowych. Faza stała kierowana jest do wytwarzania biogazu. Pozostałość po fermentacji poddawana jest kompostowaniu i można ją wykorzystać jako nawóz organiczny.

3. CEL PRACY

Skutkiem rozwoju cywilizacyjnego jest generowanie coraz większych ilości odpadów. Do szczególnie uciążliwych dla środowiska zaliczyć należy osady z oczyszczania ścieków, odpady z przemysłu mięsnego oraz produkcji zwierzęcej. Zgodnie z priorytetami Unii Europejskiej w zakresie gospodarki odpadami celowe jest podjęcie prac zmierzających do zmniejszenia ilości składowanych odpadów oraz do wykorzystania składników zawartych w tych odpadach.

Zmniejszenie ilości odpadów organicznych przeznaczonych do składowania możliwe jest m.in. dzięki zastosowaniu procesów termicznych. Część odpadów wykorzystywana jest jako paliwo zaliczane do źródeł tzw. energii odnawialnej. Najczęściej stosuje się je jako dodatek do paliw konwencjonalnych w przemyśle cementowym oraz w energetyce. W efekcie cenne składniki zawarte w tych odpadach tracone są bezpowrotnie.

Spośród omawianych odpadów w największym stopniu wykorzystuje się odpady z produkcji zwierzęcej – pomioty. Zawarte w nich azot i fosfor czynią z nich cenny nawóz. Jednak w wyniku silnej koncentracji gospodarstw hodowlanych wykorzystanie obornika w miejscu jego powstawania staje się często niemożliwe. Wprowadzanie do gleby nadmiernych ilości składników biogenych powoduje bowiem wzrost zagrożenia eutrofizacją zbiorników wodnych.

Odpady z przemysłu mięsnego wykorzystywane były do niedawna głównie do celów paszowych. Zagrożenie chorobą Creutzfeldta-Jakoba spowodowało poważne trudności dla tej gałęzi przemysłu związane z unieszkodliwianiem i zagospodarowaniem ogromnej ilości produktów ubocznych. Niewielkie ilości odpadów wykorzystuje się jako paliwo (np. w przemyśle cementowym) oraz jako nawozy. Nie zapewnia to jednak pełnego zagospodarowania znacznej ilości odpadów wytwarzanych podczas uboju i produkcji wyrobów mięsnych.

Największe trudności stwarzają niewątpliwie osady ściekowe. Są to odpady niebezpieczne, niosące znaczny ładunek pierwiastków i związków niebezpiecznych dla środowiska. Ponadto w osadach ściekowych mogą występować organizmy patogenne. Dlatego też unieszkodliwianie tego typu odpadów można zaliczyć do priorytetów w gospodarce odpadami.

Celem badań było opracowanie kompleksowego programu unieszkodliwiania i zagospodarowania odpadów organicznych o wysokiej zawartości fosforu.

Jako podstawę do badań uznano proces termicznego przetwarzania odpadów. Podstawowym parametrem, wpływającym na właściwości powstających w procesie popiołów, jest temperatura kalcynacji. Celem badań było określenie wpływu temperatury na właściwości fizykochemiczne otrzymywanych popiołów, a w szczególności na ubytek masy i skład chemiczny popiołów. W kolejnym etapie oceniano otrzymane popioły pod kątem możliwości ich wykorzystania jako źródła fosforu.

Zarówno osady ściekowe, jak i popioły z ich spalania zawierają stosunkowo wysoką zawartość metali ciężkich. Z tego też powodu ich bezpośrednie wykorzystanie do celów rolniczych jest niewskazane. Również wykorzystanie do celów przemysłowych, bez wcześniejszego wydzielenia z nich fosforu, wydaje się niemożliwe. Celem tego etapu badań było określenie możliwości selektywnego wydzielenia związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych oraz ocena możliwości wykorzystania otrzymanych roztworów w przemyśle fosforowym lub nawozowym.

Odpady z przemysłu mięsnego cechują się niską zawartością pierwiastków śladowych, w tym metali ciężkich. Dzięki temu mogą być z powodzeniem wykorzystywane w przemyśle chemicznym do produkcji kwasu fosforowego i jego pochodnych. Celem tego etapu badań było określenie możliwości wykorzystania popiołów ze spalania produktów ubocznych z przemysłu mięsnego do wytwarzania kwasu fosforowego oraz fosforanów wapnia do celów paszowych.

Popioły ze spalania pomiotów zawierają dość dużo potasu oraz mikroelementów, takich jak cynk lub miedź. Z tego też powodu za najkorzystniejszy kierunek wykorzystania powstałych z nich popiołów uznano wykorzystanie rolnicze. W tym etapie badań przeprowadzono wstępną ocenę przydatności nawozowej popiołów ze spalania pomiotów drobiowych.

Na podstawie otrzymanych wyników opracowano model obiegu związków fosforu w przyrodzie. Uwzględniono w nim źródła antropogeniczne, jak przemysł, ścieki z obszarów zurbanizowanych i rolnictwo. W modelu uwzględniono również odzysk i recykling związków fosforu z odpadów.

4. STOSOWANE SUROWCE I METODY ANALITYCZNE

Prowadzone badania wymagały wykorzystania jako surowce odpadów i produktów ubocznych.

Osady ściekowe pochodziły z dwóch oczyszczalni ścieków:

- mieszane osady wstępny i nadmierny z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Tarnowie,
- osady ściekowe po fermentacji metanowej z Zakładu Oczyszczania Ścieków „Kujawy” w Krakowie Pleszowie.

Próbki suszonych osadów oraz popiołów ze spalania osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu, Cieszynie i Radomiu pozyskano w Gdańskim Przedsiębiorstwie Produkcyjnym S.A. dysponującym doświadczalną instalacją do spalania osadów ściekowych. W badaniach porównawczych wykorzystano również popiół pochodzący z przemysłowej spalarni osadów w Obrigheim (Niemcy).

Uboczne produkty z produkcji mięsnej pobrano z Zakładów Mięsnych „Duda-Bis” w Sosnowcu. Badano miazgę kostną oraz szlamy kostne. Mianem miazgi kostnej określono zmielone kości wraz z resztkami mięsa pochodzące z zakładu uboju i rozbioru mięsa. Z kolei szlamy kostne to produkt pochodzący z instalacji odproteinowania miazgi kotnej.

Mączka mięsno-kostna pochodziła z zakładów utylizacji odpadów poubojowych „SARIA Małopolska”.

Pomioty drobiowe pochodziły z przemysłowych ferm drobiu. Do badań pobrano pomioty pochodzące z chowu klatkowego (bez ściółki) oraz chowu wybiegowego, określanego w dalszej części pracy jako pomiot ze ściółką.

W celu oznaczenia zawartości składników głównych oraz śladowych w badanych materiałach konieczne było ich przeprowadzenie w formę ciekłą poprzez mineralizację. Za podstawę metody wybrano mineralizację kwasami siarkowym i azotowym wg normy na oznaczanie zawartości fosforu ogólnego w osadach ściekowych [194]. Metoda ta została zmodyfikowana w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej na potrzeby prowadzonych prac i była z powodzeniem wykorzystywana do badań osadów ściekowych, jak również w mineralizacji materiałów kostnych i pomiotów [30, 35, 195–199]. W zmodyfikowanej metodzie próbki o wysokiej zawartości frakcji organicznej mineralizowano wykorzystując stężone kwasy siarkowy oraz azotowy. Mineralizację popiołów prowadzono wykorzystując kwas siarkowy (1 + 4). Mineralizację do oznaczania zawartości wapnia i ołowiu w badanych próbkach prowadzono stężonym kwasem azotowym, bez użycia kwasu siarkowego.

Badanie zawartości fosforu oraz zawartości fosforu rozpuszczalnego w kwasie solnym i kwasie cytrynowym w produktach prowadzono z wykorzystaniem przepisów normy badania nawozów oraz fosforanów paszowych [200, 201].

Oznaczenie zawartości poszczególnych składników wykonywano stosując następujące metody analityczne:

- zawartość jonów fosforanowych oznaczano spektrofotometryczną metodą wanadowo-molibdenową z wykorzystaniem spektrofotometru Marcel firmy Marcel Media [194, 200, 202, 203],
- zawartość żelaza oznaczano metodą spektrofotometryczną z 1,10-fenantroliną [202, 204],
- zawartość wapnia w próbkach pochodzenia kostnego oraz pomiotach oznaczano metodą miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem disodu wg normy [201], natomiast w próbkach kwasu fosforowego wg normy [205],
- zawartość pierwiastków Mg, Zn, Cu, Ni, Pb, Cr, Co, Cd, jak również Ca w roztworach po obróbce osadów ściekowych wykonywano na spektrometrze AAnalyst 300 firmy Perkin Elmer [206],
- zawartość siarczanów oznaczano metodą wagową wg normy [205],
- zawartość rtęci oznaczano na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ELAN 6100 firmy Perkin Elmer, z deklarowaną granicą oznaczalności rtęci 0,00001 mg/dm³,
- zawartość wilgoci w osadach ściekowych wyznaczano metodą normową [207] lub za pomocą wagosuszarki WPS210S firmy Radwag, w temperaturze 105°C, przy czasie próbkowania wynoszącym 5–15 s. W pozostałych materiałach zawartość wilgoci oznaczano wykorzystując wagosuszkę w tych samych warunkach,
- zawartość węgla, wodoru, azotu jako składników substancji organicznych wyznaczano metodą spaleniowej analizy elementarnej, na Analizatorze CHN firmy Perkin Elmer Typ 2400,
- zawartość substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych oznaczano wg normy [207].

Ciepło spalania oraz wartość opałową badanych osadów ściekowych, produktów ubocznych z przemysłu mięsnego określano na podstawie Polskiej Normy [208]. Badania prowadzono na kalorymetrze LK-12 firmy PPHU Precyzja-Bit Sp. z o.o.

Badania składu fazowego wykonywano metodą proszkowej dyfrakcji z użyciem dyfraktometru typu Philips X'Pert z monochromatorem grafitowym PW1752/00, z wykorzystaniem promieniowania CuK_α w zakresie kątów 2Θ 10–60°.

Badania odpadów metodą termicznej analizy różnicowej prowadzono za pomocą aparatu SDT 2960 Simultaneous DTA-DTG, firmy TA Instruments, w atmosferze powietrza.

Badania popiołów metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM prowadzono na mikroskopie elektronowym S-4700 Hitachi wyposażonym w przystawkę do mikroanalizy rentgenowskiej EDS firmy Thermo Noran.

Szczegółowe procedury prowadzenia prac doświadczalnych zostały opisane w kolejno przedstawianych etapach badań.

5. BADANIA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ZWIĄZKÓW FOSFORU Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

5.1. WŁAŚCIWOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Do badań wykorzystano osady ściekowe pochodzące z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków (osad TGOŚ) oraz z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” w Krakowie Nowej Hucie (osad KUJAWY). Zakłady te oczyszczają ścieki pochodzące z ogólnospławnych systemów kanalizacyjnych. Dodatkowo w Tarnowie oczyszczane są ścieki przemysłowe pochodzące z Zakładów Azotowych [210, 211]. Obydwie oczyszczalnie stosują technologię biologicznego oczyszczania ścieków osadem czynnym, z symultanicznym wytrącaniem fosforu siarczanem żelaza(III) (PIX). W Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” zmieszane osady wstępny i nadmierny poddawane są fermentacji metanowej [30, 35].

Osad ściekowy (mieszanina osadu wstępnego i nadmiernego) z oczyszczalni w Tarnowie pobrano w trzech próbach:

- w okresie 1–7.03.2002 – TGOŚ/1,
- w okresie 1–7.04.2002 – TGOŚ/2,
- w okresie 6–9.05.2002 – TGOŚ/3.

Zawartość suchej masy w osadach odprowadzanych na składowisko (zagęszczonych grawitacyjnie) oznaczano w wagosuszarce. Suszenie osadu prowadzono w temperaturze 105°C (379 K). Czas próbkowania ustawiono na poziomie maksymalnym, czyli 15 s. Łączny czas suszenia wyniósł ok. 80 min dla osadu TGOŚ/1 i ok. 140 min dla osadów TGOŚ/2 i TGOŚ/3. Dla porównania uzyskanych wyników do dalszej oceny przyjęto wyniki po 80 min suszenia.

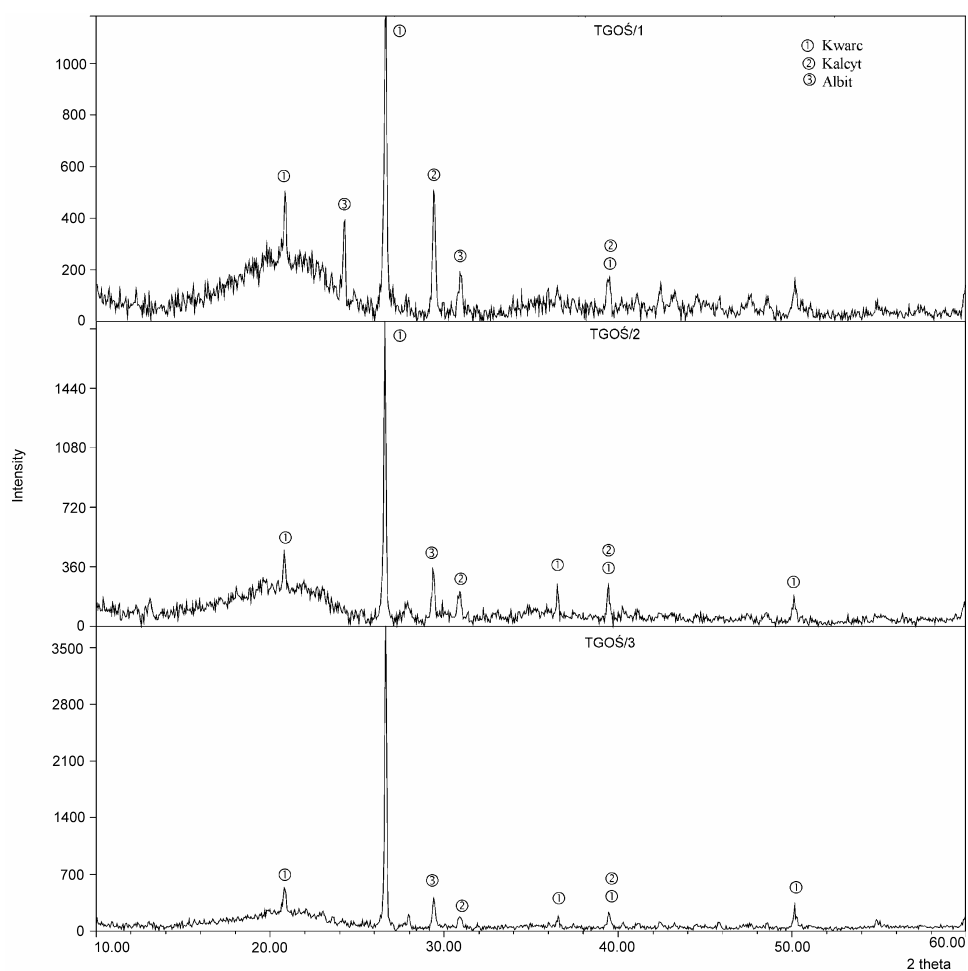
Dodatkowo zawartość suchej masy oznaczano metodą termograwimetryczną, ogrzewając próbkę do temperatury 105°C, a następnie utrzymywano tę temperaturę nie krócej niż 50 min. Stwierdzono, że dalsze wygrzewanie próbki w warunkach izotermicznych nie wpływa na uzyskane wyniki. Wyniki oznaczeń zawartości suchej masy z wykorzystaniem wagosuszarki, jak również wyniki analiz DTA-TGA w osadach zestawiono w tabeli 5.1.

Wysuszone osady, pozostawione 2–4 dni w kontakcie z powietrzem atmosferycznym w laboratorium, pochłaniają nieznaczną ilość wody. W zależności od wilgotności powietrza przyrost masy osadów kształtował się na poziomie 3,8–5,6%. W dalszej części pracy zamieszczono wyniki badań osadów doprowadzonych do stanu analitycznego (powietrzno-suchego). Na rysunku 5.1 przedstawiono dyfraktoqramy suszonych osadów TGOŚ.

Tabela 5.1

**Zawartość suchej masy w zagęszczonych mechanicznie
osadach ściekowych TGOŚ**

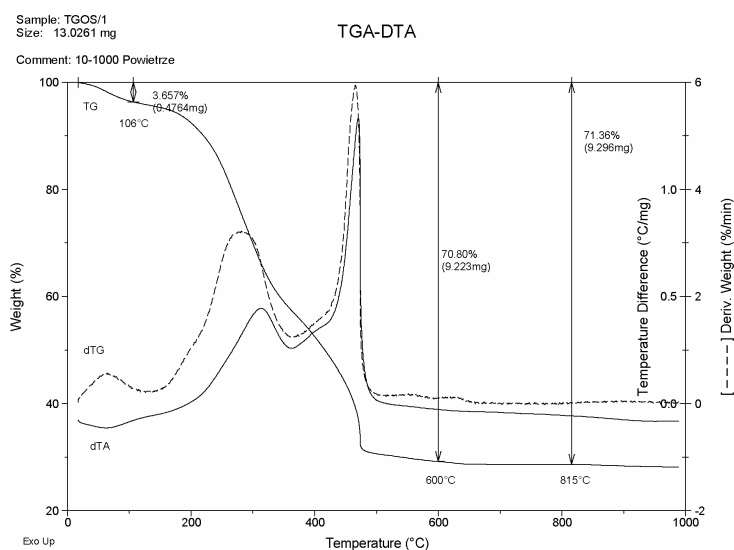
Osad ściekowy	Zawartość suchej masy [%]	
	wagosuszarka	dTG–dTA
TGOŚ/1	4,8	5,7
TGOŚ/2	10,6	10,3
TGOŚ/3	10,2	9,7



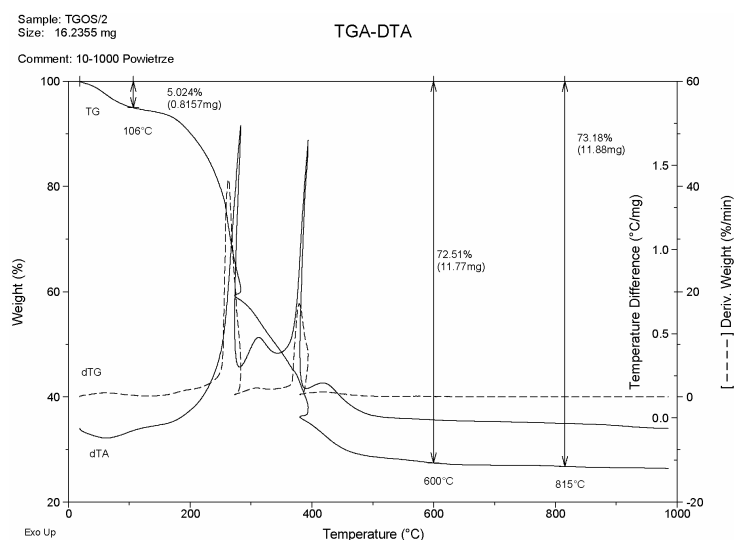
Rys. 5.1. Dyfraktogramy powietrzno-suchych osadów ściekowych
z Tarnowskiej Grupy Oczyszczalni Ścieków

Z badań rentgenograficznych wynika, że w osadach z oczyszczania ścieków występują 3 fazy krystaliczne: kwarc, kalcyt oraz albit. Nie stwierdzono obecności fazy fosforanu żelaza, który może strącać się jako bezpostaciowy.

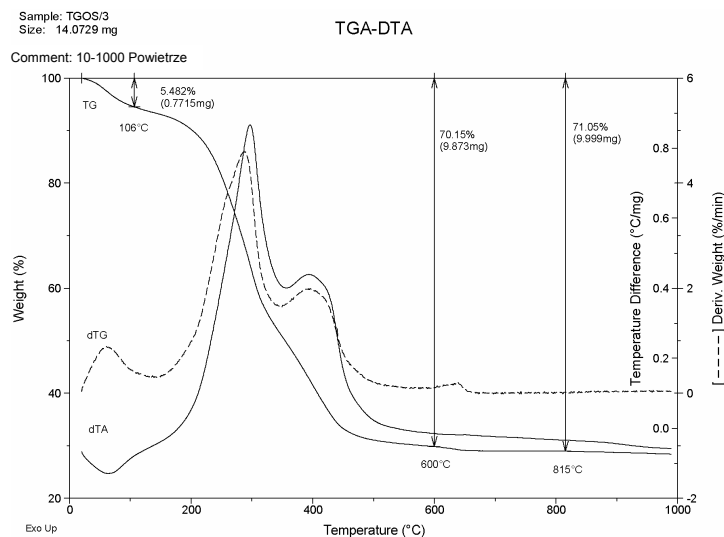
Na rysunkach 5.2–5.4 zamieszczono wyniki analizy termicznej osadów ściekowych. Badania prowadzono w atmosferze powietrza z prędkością nagrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury 1000°C .



Rys. 5.2. Wynik analizy termogravimetrycznej powietrzno-suchego osadu TGOŚ/1



Rys. 5.3. Wynik analizy termogravimetrycznej powietrzno-suchego osadu TGOŚ/2



Rys. 5.4. Wynik analizy termograwimetrycznej powietrzno-suchego osadu TGOŚ/3

Stwierdzono, że w temperaturze powyżej 200°C następuje samoczynny zapłon osadu. Spalanie przebiega w dwóch etapach (drugi etap w temperaturze ok. 400°C). Proces spalania ulega zakończeniu w temperaturze powyżej 450°C. Zawartość popiołu w badanych osadach wynosi 26,8–29%.

W tabeli 5.2 zamieszczono wyniki badań składu elementarnego osadów, natomiast w tabeli 5.3 zestawiono ciepła spalania i wartości opałowe osadów.

Tabela 5.2

**Wyniki analizy elementarnej osadów
z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków**

Osad	Zawartość wilgoci [%]	Zawartość składników (w s.m.) [%]		
		N ₂	C	H ₂ org.
TGOŚ/1	5,6	5,36	39,22	5,24
TGOŚ/2	7,5	5,30	39,36	5,22
TGOŚ/3	7,5	3,97	34,94	4,78

W tabeli 5.4 przedstawiono skład badanych osadów ściekowych w stanie analitycznym (powietrzno-suchym).

Ponieważ przedmiotem badań były zmieszane osady wstępny i nadmierny, postanowiono porównać ich właściwości. Przewidywano bowiem, że główny ładunek fosforu nagromadzony w odpadzie zawarty jest w osadzie nadmiernym. Badano

próbki osadów wstępnego i nadmiernego pobrane we wrześniu 2002 roku. Osady te zostały wysuszone w oczyszczalni w Tarnowie w temperaturze 105°C. Zawartość wilgoci w powietrzno-suchym osadzie wstępnym, oznaczona w wagosuszarce (z czasem próbkowania ustawionym na 15 s), w temperaturze 106°C wynosiła 4,3%. Wilgotność osadu nadmiernego w stanie analitycznym wynosiła 6,6%.

Tabela 5.3

**Ciepła spalania i wartości opałowe osadów
z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków**

Osad	Zawartość [%]		Ciepło spalania	Wartość opałowa
	wilgoci	wodoru	[MJ/kg s.m.]	
TGOŚ/1	5,6	4,95	16,9	16,8
TGOŚ/2	7,5	4,83	16,3	16,5
TGOŚ/3	7,5	5,17	15,9	16,0

Tabela 5.4

Skład osadów ściekowych z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

Osad	Wilgoć [%]	Zawartość [%]										
		PO ₄ ³⁻	Fe	Ca	Mg	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Co	Cd
TGOŚ/1	5,6	6,68	2,79	2,47	0,48	0,089	0,012	0,014	0,006	0,012	0,003	0,0016
TGOŚ/2	7,5	7,07	3,32	2,30	0,46	0,073	0,012	0,013	0,006	0,009	0,003	0,0013
TGOŚ/3	7,5	6,47	3,95	2,66	0,42	0,060	0,010	0,013	0,006	0,015	0,002	0,0015

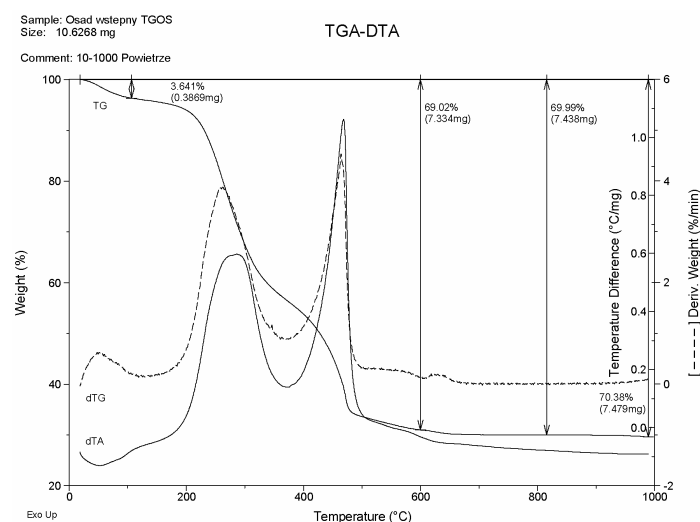
Na rysunku 5.5. przedstawiono wyniki analizy termicznej osadu wstępnego. Badania prowadzono w atmosferze powietrza z prędkością nagrzewania 10°C/min do temperatury 1000°C.

W porównaniu z wynikami zamieszczonymi na rys. 5.2–5.4 przebieg krzywych jest najbardziej zbliżony do osadu mieszanego TGOŚ/1. Z przebiegu krzywej dTA wynika, że spalanie osadu wstępnego przebiegało w dwóch oddzielnych etapach: pierwszym, łagodniejszym, w zakresie temperatur od 200 do 370°C oraz drugim, bardziej gwałtownym, od 380 do 500°C. Proces spalania kończy się w temperaturze ok. 600°C. Zawartość popiołu w osadzie wynosi ok. 30%.

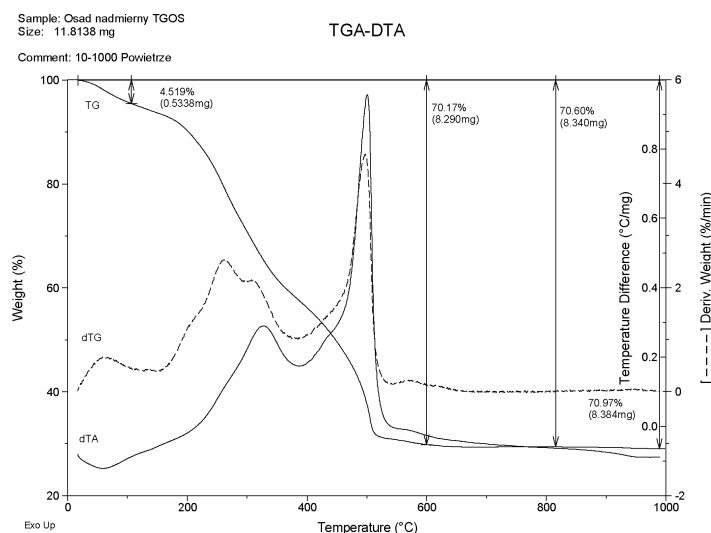
Na rysunku 5.6 przedstawiono wyniki badań termogravimetrycznych osadu nadmiernego w atmosferze powietrza.

Przebieg krzywej TG jest podobny jak dla przeprowadzonego w tych samych warunkach badania osadu wstępnego. Zawartość popiołu w temperaturze 600°C wynosi 29,8%. Podobnie jak w przypadku osadu wstępnego, proces spopielenia osadu przebiega w dwóch etapach. Pierwszy występuje w zakresie temperatur 200–520°C. Przebieg zmian ma łagodniejszy charakter niż w przypadku osadu

wstępnego. Drugi etap jest dla osadu nadmiernego przesunięty o ok. 30°C w kierunku wyższych temperatur. Oba egzotermiczne efekty cieplne (krzywa dTA [°C/mg]), występujące między 200 a 520°C, są słabsze dla osadu nadmiernego. Niższe wartości efektów egzotermicznych dla osadu nadmiernego wskazują, że osad ten będzie miał niższą wartość opałową niż osad wstępny.

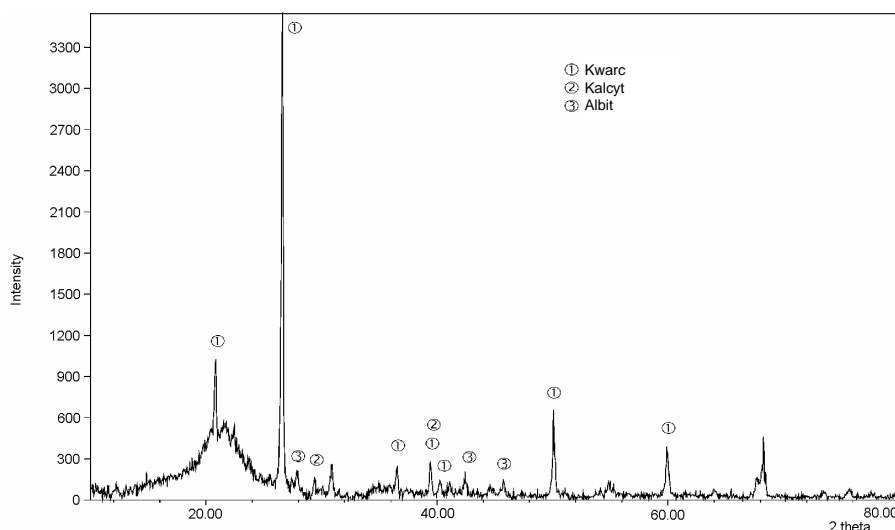


Rys. 5.5. Wynik analizy termicznej powietrzno-suchego osadu wstępnego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

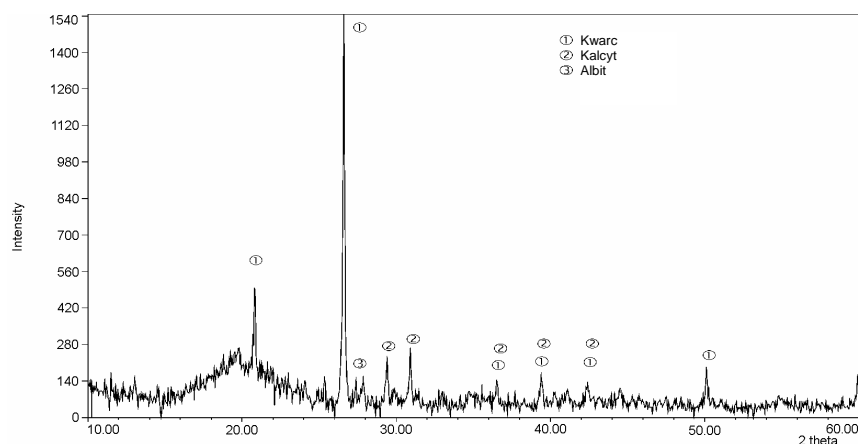


Rys. 5.6. Wynik analizy termicznej powietrzno-suchego osadu nadmiernego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

Na rysunkach 5.7 i 5.8 zamieszczono dyfraktogramy osadów wstępnego oraz nadmiernego. Wykresy przedstawiono po odcięciu wartości tła, które jest stosunkowo wysokie, co świadczy o znacznej zawartości substancji w formie bezpostaciowej.



Rys. 5.7. Dyfraktogram powietrzno-suchego osadu wstępnego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków



Rys. 5.8 Dyfraktogram powietrzno-suchego osadu nadmiernego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

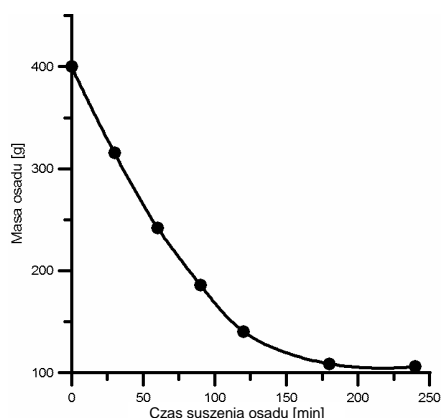
W obu przypadkach występują widma tych samych faz krystalicznych. Są to uszeregowane wg intensywności widma: kwarcu (SiO_2), kalcytu (CaCO_3) i albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Intensywność pików kwarcu ($2\theta = 20,82^\circ$) jest dla osadu wstępnego ok. dwa razy wyższa niż dla osadu nadmiernego. W obu widmach intensywności pików kalcytu ($2\theta = 26,39^\circ$) są zbliżone.

Tabela 5.5

Porównanie składu powietrzno-suchych osadów wstępnego i nadmiernego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

Składnik	Zawartość w osadzie [%]	
	wstępny	nadmierny
Wilgoć	4,3	6,6
Popiół	30,0	29,4
C _{org.}	40,69	33,80
H _{org.}	5,38	4,47
N _{org.}	2,84	5,90
P	0,701	3,65
Ca	2,43	1,73
Fe	1,34	2,80
Mg	0,357	0,945
Zn	0,108	0,096
Cu	0,0188	0,015
Pb	0,0117	0,0202
Ni	0,0053	0,0076
Cr	0,0052	0,0050
Co	0,0040	0,007
Cd	0,0007	0,0009
Hg	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

W tabeli 5.5 szczególną uwagę zwraca niska zawartość fosforu w osadzie wstępnym. Jest on pięciokrotnie niższy niż w osadzie nadmiernym. Potwierdza to zatem, że usuwanie fosforu w oczyszczalni ścieków następuje głównie w procesie biologicznym lub chemicznym, a wydzielony fosfor gromadzony jest w osadzie nadmiernym.



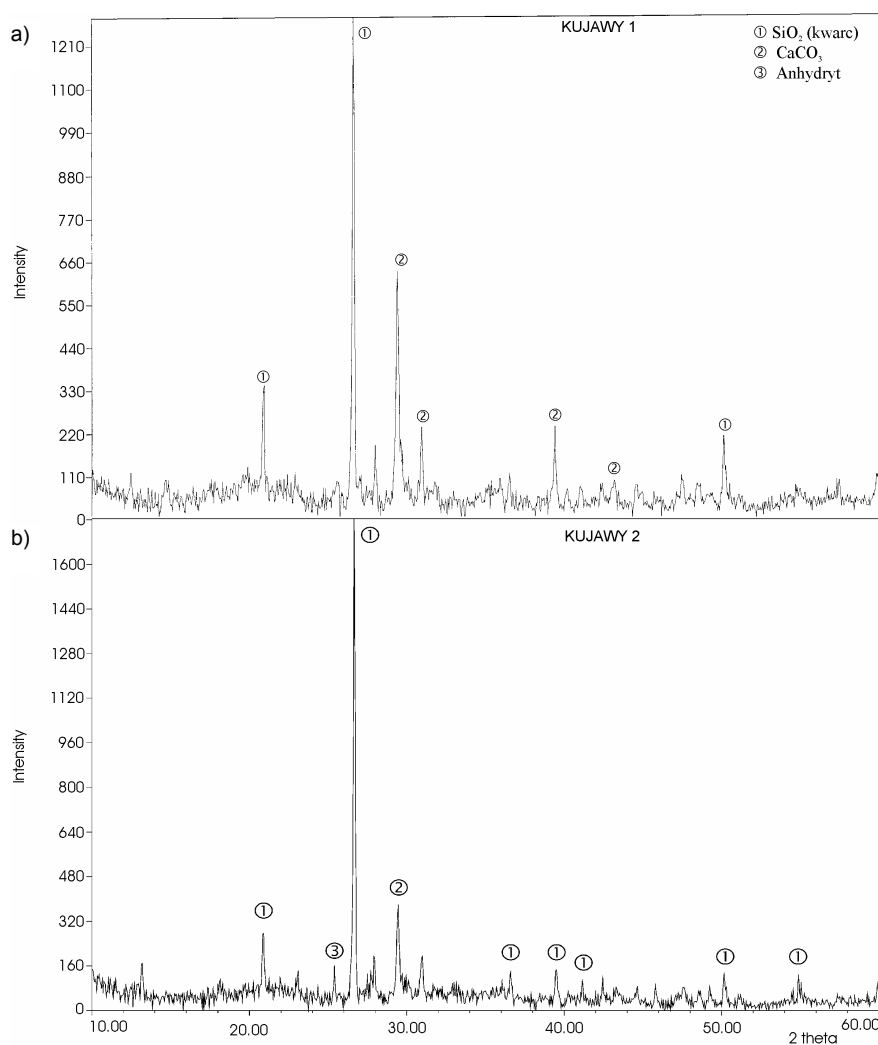
Rys. 5.9. Przebieg procesu suszenia osadu z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy”

Odwodniony osad z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” pobrano w grudniu 2000 roku (KUJAWY 1) oraz w listopadzie 2001 roku (KUJAWY 2). Pobrane osady wysuszono pod promiennikiem podczerwieni z wymuszonym przepływem powietrza. Osad suszono porcjami po ok. 400 g, utrzymując temperaturę 50°C przez okres 3 h. Przebieg procesu suszenia przedstawiono na rys. 5.9.

Jak widać, w wyniku suszenia osadu promiennikiem podczerwieni przy wymuszonym przepływie powietrza nad osadem, w ciągu ok. 4 h można usunąć praktycznie całą zawartą w nim wodę. Tak wysuszony osad, po pozostawieniu go przez 16 h na

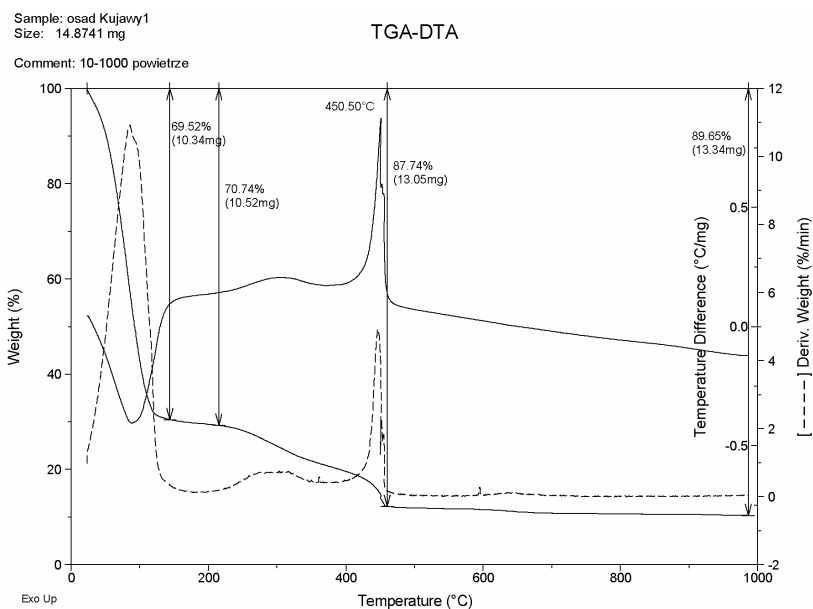
powietrzu, pochłoniął 4,9% wody. Zawartość wilgoci osadu powietrzno-suchego, wyznaczona w wagosuszarni w temperaturze 106°C i przy czasie próbkowania 15 s, wyniosła 11,1%.

Na rysunku 5.10 przedstawiono wyniki badań obu partii osadów metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Różnią się one jedynie występowaniem dodatkowego, słabego widma anhydrytu w dyfraktogramie osadu KUJAWY 2.

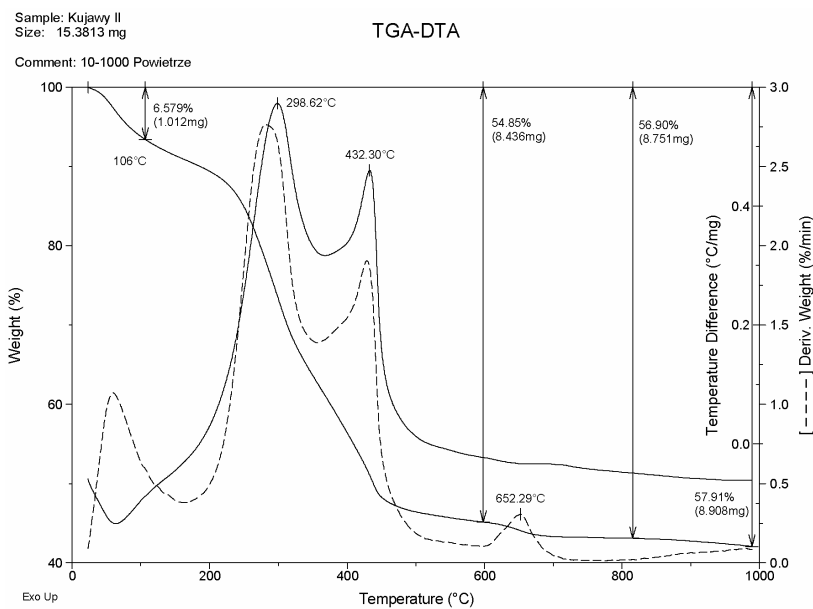


Rys. 5.10. Dyfraktogramy powietrzno-suchych osadów ściekowych z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy”

Wyniki badań termograwimetrycznych osadów w atmosferze powietrza przedstawione na rys. 5.11 i 5.12 wskazują, że badane osady różnią się od siebie



Rys. 5.11. Wynik analizy termograwimetrycznej powietrzno-suchego osadu KUJAWY 1



Rys. 5.12. Wynik analizy termograwimetrycznej powietrzno-suchego osadu KUJAWY 2

zawartością popiołu. W przypadku osadu KUJAWY 1 zawartość popiołu wynosi ok. 10%, podczas gdy w osadzie KUJAWY 2 ponad 40%. Również przebieg spalania osadów jest odmienny. Osad ściekowy KUJAWY 2 spala się w dwóch etapach: w temperaturze ok. 300 oraz 450°C. Osad KUJAWY 1 spala się w jednym etapie w temperaturze 450°C.

W tabeli 5.6 zamieszczono wyniki badań składu elementarnego osadów, natomiast w tabeli 5.7 zestawiono ciepła spalania osadów oraz wartości opałowej.

Tabela 5.6

**Wyniki analizy elementarnej osadów
z Zakładu Oczyszczania Ścieków „Kujawy”**

Osad	Zawartość wilgoci [%]	Zawartość składników (w s.m.) [%]		
		N ₂	C	H ₂ org.
KUJAWY 1	5,0	4,17	31,77	4,23
KUJAWY 2	10,4	3,57	30,15	3,46

Tabela 5.7

**Zestawienie ciepła spalania i wartości opałowej osadów
z Zakładu Oczyszczania Ścieków „Kujawy”**

Osad	Zawartość [%]		Ciepło spalania	Wartość opałowa
	wilgoci	wodoru		
KUJAWY 1	5,0	4,02	13,1	12,8
KUJAWY 2	10,4	2,05	11,6	12,6

Na uwagę zasługuje znaczna różnica w wartościach opałowych osadów ściekowych z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” w porównaniu z osadami z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków. Wynika ona bezpośrednio z utraty części węgla i wodoru w procesie fermentacji metanowej prowadzonej w oczyszczalni krakowskiej. Potwierdza to brak zasadności prowadzenia kosztownego procesu fermentacji metanowej jako procesu poprzedzającego spalanie osadów ściekowych [30].

W tabeli 5.8 przedstawiono skład badanych osadów ściekowych z oczyszczalni „Kujawy” w stanie analitycznym.

W celu porównania składu badanych osadów ściekowych z osadami pochodzącymi z innych oczyszczalni ścieków przeprowadzono dodatkowe badania osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu oraz Cieszylinie. Badano osady wysuszone na doświadczalnej instalacji zlokalizowanej w Gdańskim Przedsiębiorstwie Produkcyjno-Usługowym S.A. [212]. Wyniki oznaczeń zestawiono poniżej w tabeli 5.9.

Tabela 5.8

Skład osadów ściekowych z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” w Krakowie

Składnik	Zawartość [%]	
	KUJAWY 1	KUJAWY 2
Wilgoć	5,0	10,4
Części nierozpuszczalne w H ₂ SO ₄	11,2	–
SiO ₂	8,9	–
PO ₄ ³⁻	8,31	9,55
Fe	6,22	7,36
Ca	3,88	4,14
Mg	0,44	0,41
Zn	0,243	0,239
Pb	0,009	0,008
Cu	0,0268	0,0227
Ni	0,006	0,005
Cr	0,043	0,024
Cd	0,0006	0,0009
Co	0,003	0,003
Hg	–	5 · 10 ⁻⁶

Tabela 5.9

Charakterystyka osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Nowym Targu i Cieszynie

Składnik		Osad Nowy Targ	Osad Cieszyn
		zawartość	
Wilgoć	[%]	8,0	3,0
PO ₄ ³⁻		6,11	6,81
Fe		0,02	0,5
Ca		1,77	0,83
Zn		0,110	0,199
Mg		0,348	0,604
Cu	[mg/kg]	80	300
Ni		330	40
Cr		2070	249
Co		64	31
Cd		19	18
Pb		67	144

Wszystkie spośród czterech badanych osadów zawierają ponad 6% PO₄³⁻. Szczególnie wysoki poziom PO₄³⁻ w osadach KUJAWY wynika z prowadzonego

tam procesu fermentacji metanowej, a tym samym obniżenia zawartości frakcji organicznej. Ponieważ w oczyszczalniach ścieków w Nowym Targu i Cieszynie usuwanie składników biogenych ze ścieków odbywa się wyłącznie na drodze procesów biologicznych, wyróżniają się one niską zawartością żelaza. Innym, godnym uwagi parametrem jest wysoka zawartość chromu w osadach ściekowych z Nowego Targu, związana zapewne z lokalnym przemysłem garbarskim.

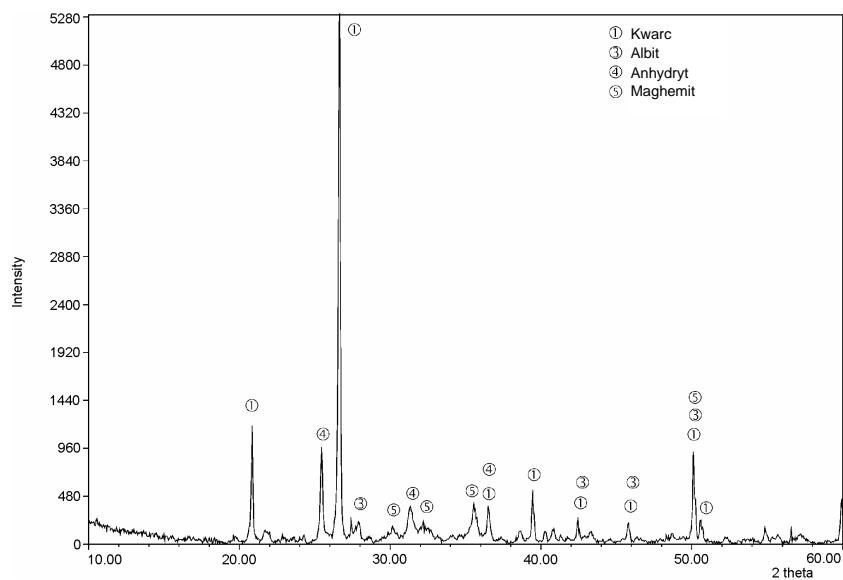
5.2. WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW ZE SPALANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Spopielanie osadów ściekowych TGOŚ prowadzono w piecu komorowym wg procedury opracowanej w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej [213]. Spalanie prowadzono przy uchylonych drzwiach pieca, co umożliwiało wymianę powietrza pomiędzy komorą pieca a otoczeniem. Jednorazowo spalano 70–80 g osadu, który umieszczano w porcelanowej parownicy. W kilka minut po włączeniu pieca z powierzchni osadu zaczynał obficie wydzielać się dym. Ustalenie temperatury zapłonu osadu w warunkach prowadzenia eksperymentu było niemożliwe. Według wskazań przyrządów pomiarowych pieca zapłon następował w temperaturze ok. 50°C. W rzeczywistości, na skutek promieniowania od usytuowanych w górze pieca prętów grzewczych, temperatura powierzchni osadu była znacznie wyższa. Osad zapalał się kopcącym płomieniem i palił się do osiągnięcia temperatury 600°C. Po osiągnięciu założonej temperatury osad prażono przez 3 h. W tym czasie temperatura w piecu wahała się w zakresie 580–620°C. Co godzinę parownicę wyjmowano z pieca i starannie mieszano jej zawartość. Obserwowano wówczas wzrost intensywności żarzenia się popiołu, co świadczyło o dalszym dopalaniu się produktów pirolizy.

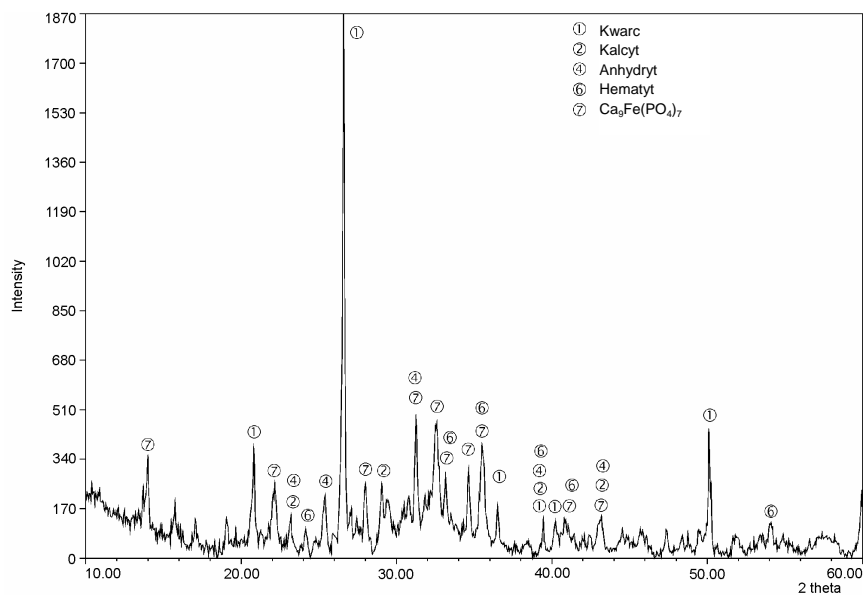
W wyniku spopielania osadu wstępnego z TGOŚ otrzymano beżowy popiół. Zawartość popiołu wynosiła 32,2% początkowej masy osadu. Zawartość popiołu otrzymanego w wyniku spalania osadu nadmiernego wyniosła 29,8%. Popiół ten miał postać pomarańczowo-brązowych grudek, z których część była pokryta dość grubą warstwą jasnoszarego osadu.

Na rysunkach 5.13 i 5.14 przedstawiono dyfraktogramy popiołów ze spalania osadów wstępnego i nadmiernego z TGOŚ.

W obu widmach popiołów najintensywniejsze refleksy pochodzą od krzemionki. Występuje w nich również widmo anhydrytu (CaSO_4), którego obecności nie stwierdzono w osadach suszonych oraz widmo kalcytu. Ponadto w popiele otrzymanym z osadu wstępnego stwierdzono obecność albitu, kalcytu oraz słabe widmo maghemitu (Fe_2O_3). W dyfraktogramie popiołu ze spalania osadu nadmiernego pojawiają się widma fosforanu wapnia i żelaza(III) $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ oraz hematytu. Skład popiołów zestawiono w tabeli 5.10, w której zamieszczono również wyniki oznaczeń popiołów otrzymanych z mieszanych osadów, pochodzących z tej samej oczyszczalni ścieków, otrzymanych w temperaturze 650°C.



Rys. 5.13. Dyfraktogram popiołu otrzymanego ze spalania osadu wstępnego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków



Rys. 5.14. Dyfraktogram popiołu otrzymanego ze spalania osadu nadmiernego z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków

Tabela 5.10

**Skład popiołów ze spalania osadów ściekowych
z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków**

Składnik	Skład popiołów z osadu [%]		
	wstępnego	nadmiernego	mieszanego
P	1,36	11,7	6,33
Ca	6,76	4,83	6,75
Fe	4,16	9,83	10,4
Mg	1,21	3,23	1,36
Zn	0,343	0,332	0,15
Cu	0,0473	0,047	0,032
Pb	0,0278	0,059	0,048
Ni	0,0107	0,0172	0,0192
Cr	0,0101	0,0100	0,0168
Co	0,0090	0,0210	0,0110
Cd	0,0017	0,0018	0,0020
Hg	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	–

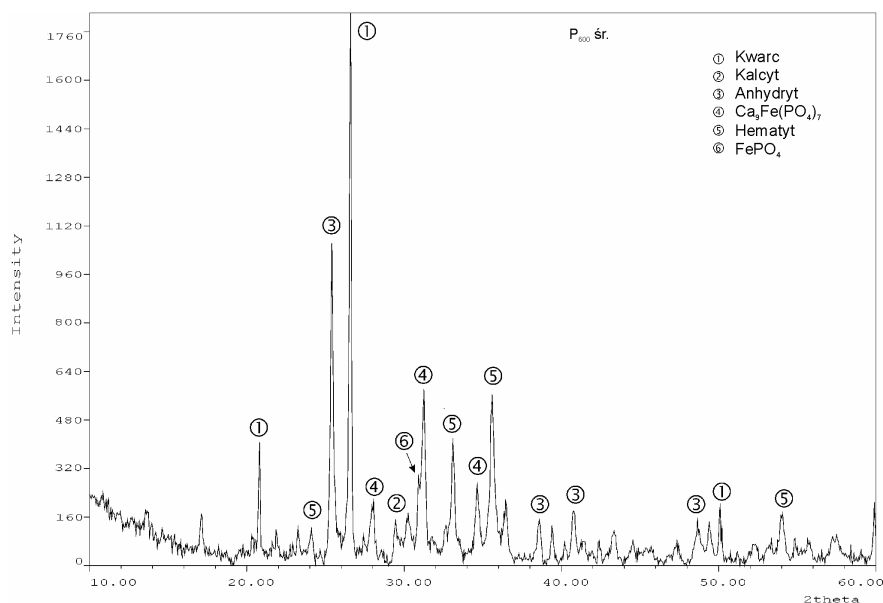
Z danych zawartych w tabeli wynika, że popioły ze spalania osadów ściekowych wstępnego i nadmiernego różnią się od siebie znacznie zawartością fosforu. Zawartość fosforu w popiele ze spalania osadu nadmiernego jest ponad ośmiokrotnie wyższa niż w popiele z osadu wstępnego. Zatem z punktu widzenia procesów odzysku fosforu z osadów ściekowych za wskazane należy uznać rozdzielanie strumieni osadów. Ponieważ jednak w większości oczyszczalni ścieków osady wstępny i nadmierny łączone są w jeden strumień osadów ściekowych, w dalszych badaniach skoncentrowano się na mieszanych osadach ściekowych.

Wysuszone osady ściekowe z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” spalano w piecu komorowym w temperaturze 600°C stosując taką samą procedurę, jak w przypadku osadów TGOŚ. Otrzymano brunatnobrązowy popiół o uziarnieniu 0–10 mm. Do dalszych badań popiół rozdrabniano do uzyskania średnicy ziarna poniżej 0,2 mm. Dyfraktogramy otrzymanych popiołów zamieszczono na rys. 5.15 i 5.16.

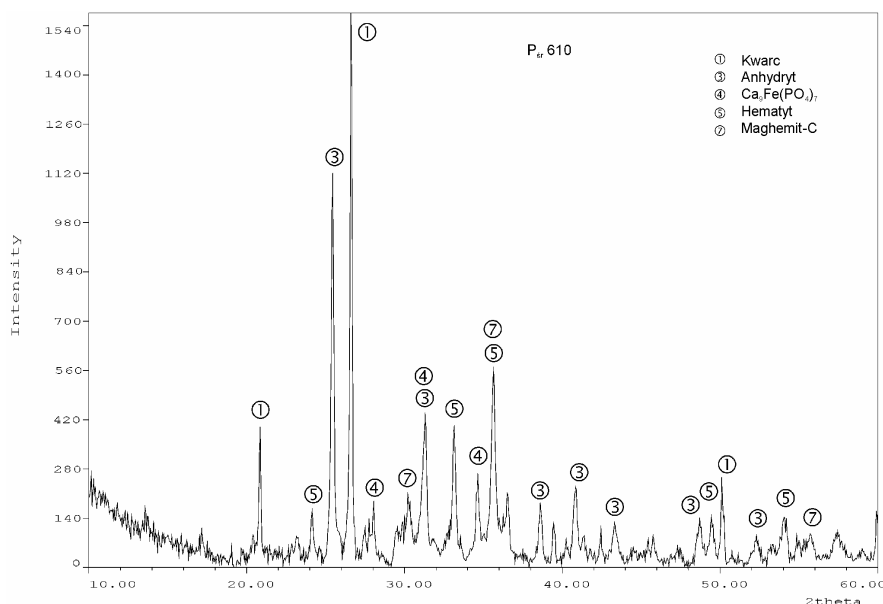
Analiza rentgenograficzna wykazała, że podstawowymi fazami krystalicznymi obu popiołów są: kwarc, anhydryt, fosforan żelazowo-wapniowy i hematyt. W przypadku popiołu KUJAWY1 zidentyfikowano dodatkowe bardzo słabe widma kalcytu oraz fosforanu żelaza(III), które nie występują w popiele KUJAWY2. W popiele tym, obok fazy hematytu, pojawia się niskotemperaturowa forma Fe_2O_3 w postaci maghemitu.

Wyniki oznaczeń popiołów ze spalania osadów ściekowych pochodzących z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” zamieszczono w tabeli 5.11. Dla porównania zamieszczono również wyniki badań popiołów ze spalania osadów ściekowych pochodzących z innych oczyszczalni ścieków:

- z oczyszczalni ścieków w Cieszynie i Radomiu, otrzymane w doświadczalnej spalarni Gdańskiego Przedsiębiorstwa Produkcyjno-Usługowego S.A.,
- z przemysłowej spalarni osadów ściekowych w Obrigheim (Niemcy).



Rys. 5.15. Dyfraktogram popiołu otrzymanego ze spalania osadu KUJAWY1



Rys. 5.16. Dyfraktogram popiołu otrzymanego ze spalania osadu KUJAWY2

Tabela 5.11

Skład popiołów ze spalania osadów ściekowych z różnych oczyszczalni ścieków

Składnik	Skład popiołów z oczyszczalni ścieków [%]			
	Cieszyn	Radom	Obrigheim	„Kujawy”
P	5,87	4,76	3,66	7,01
Ca	2,13	10,69	4,60	9,20
Fe	4,9	7,8	3,07	16,9
Mg	2,28	1,21	1,17	1,25
Zn	0,230	0,903	4,60	0,570
Cu	0,0810	0,0590	0,074	0,049
Pb	0,0180	0,0167	0,0230	0,011
Ni	0,0078	0,0390	0,0710	0,015
Cr	0,0455	0,7140	0,0284	0,043
Co	0,0069	0,0050	0,0640	0,0050
Cd	0,0011	0,0023	0,0014	0,0022

Najwyższą zawartość fosforu w popiele ze spalania mieszanych osadów ściekowych stwierdzono w popiołach z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” – ponad 7,0% P. Z tego też względu dalsze badania nad możliwością wykorzystania popiołu ze spalania osadów ściekowych prowadzono na tych osadach.

5.3. WPŁYW WARUNKÓW SPOPIELANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH NA EFEKTYWNOŚĆ ŁUGOWANIA ZWIĄZKÓW FOSFORU Z POPIOŁÓW

Wykorzystanie mocnych kwasów pozwala na wydzielenie związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych z wysoką wydajnością [30, 35, 196, 213–218].

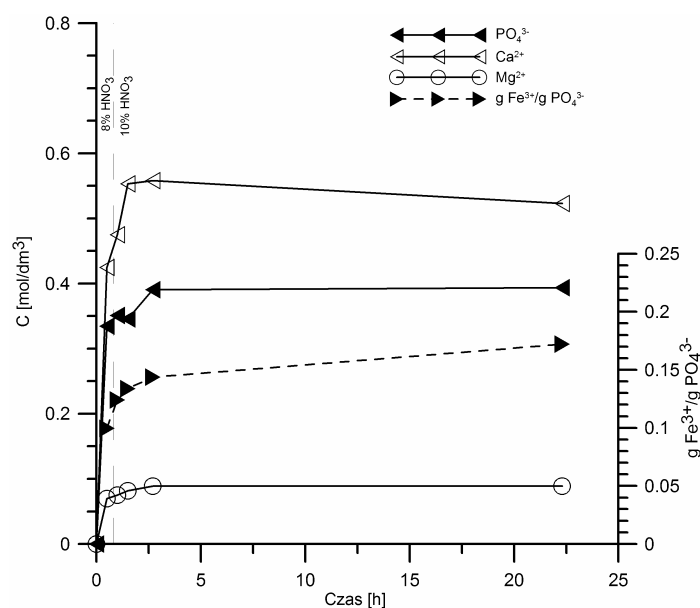
O wyborze czynnika ługującego powinny decydować:

- koszty kwasu stosowanego w procesie,
- możliwość wykorzystania produktów ługowania,
- możliwość powstawania uciążliwych, trudnych do zagospodarowania odpadów.

Koszty kwasów mineralnych rosną w szeregu: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 . Dlatego też naturalne wydaje się wykorzystanie kwasów siarkowego lub solnego do ługowania popiołów. Jednakże zastosowanie tych kwasów wiązałoby się z generowaniem znacznych ilości trudnych do zagospodarowania odpadów. Tak więc do dalszych badań wybrano kwas azotowy zakładając, że wysokie koszty kwasu powinny zostać zrekompensowane przez wartości użytkowe końcowego produktu, który mógłby być wykorzystany do produkcji nawozów. W kolejnym etapie badań podjęto również próbę wyługowania związków fosforu zawartych w popiołach

wykorzystując kwas fosforowy. Badano uśrednione popioły ze spalania osadów ściekowych w temperaturze 600°C, pochodzące z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” (P_{600}). Popiół zawierał 20,5% PO_4^{3-} , 15,1% Fe^{3+} i 11,7% Ca^{2+} .

Wstępną próbę ługowania związków fosforu z popiołów prowadzono kwasem azotowym o stężeniu ok. 8%. W tym celu, do ok. 25 g zawiesiny popiołu P_{600} w wodzie o zawartości fazy stałej do fazy ciekłej 1:4 i pH równym 9,40, wprowadzono kwas azotowy o stężeniu 56,1%. Po dodaniu kwasu pH zawiesiny obniżyło się do poziomu 0,41, a następnie wzrosło do 0,62. Po upływie 30 min pobrano próbkę zawiesiny. Po odwirowaniu fazy stałej w roztworze oznaczono stężenie PO_4^{3-} , Fe, Ca^{2+} i Mg^{2+} . Po kolejnych 15 min do zawiesiny wprowadzono kolejną porcję stężonego kwasu, podnosząc zawartość HNO_3 w roztworze do ok. 10%, co wywołało spadek pH do 0,13. Po około 20 h pH roztworu ustabilizowało się na poziomie 0,30. W określonych odstępach czasu pobierano próbki zawiesiny do analizy. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} , Fe^{3+} , Ca^{2+} i Mg^{2+} przedstawiono na rys. 5.17.

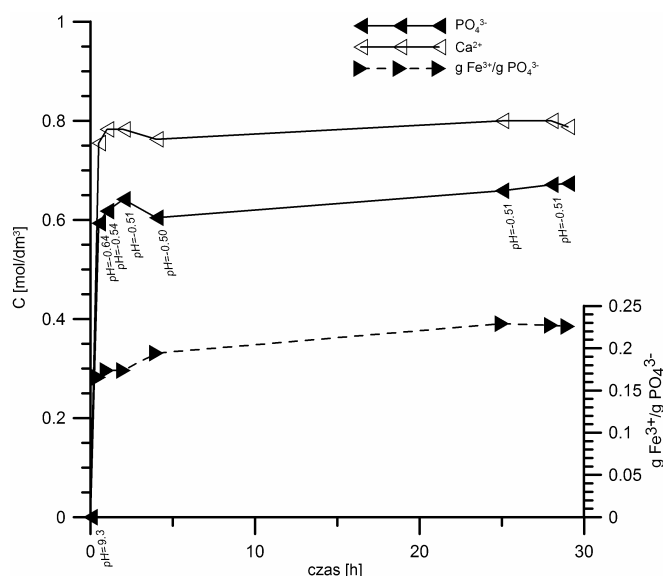


Rys. 5.17. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{600} kwasem azotowym o stężeniu 10%, na zmiany zawartości PO_4^{3-} , Ca^{2+} i Mg^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze (linia przerywana)

Po zakończeniu ługowania stężenie jonów PO_4^{3-} w ekstrakcie wynosiło 0,39 mol/dm³. Stężenia jonów PO_4^{3-} , Ca^{2+} i Mg^{2+} w roztworze ustabilizowały się po upływie 2,7 h od wprowadzenia pierwszej porcji kwasu. Z porównania danych zawartych w tabeli 5.11 z wynikami przedstawionymi na rys. 5.17 wynika, że stopień wyługowania jonów wapnia i magnezu z popiołu jest zbliżony do stopnia

wyługowania jonów PO_4^{3-} . Stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze po 30 min ługowania wynosi 0,102, by po 22,3 h osiągnąć wartość 0,176. Stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w popiele wynosi ok. 0,78 i jest 4,4–7,6 razy większy niż w ekstrakcie.

Kolejne próby ługowania popiołu prowadzono kwasem azotowym o stężeniu ok. 20%. Do 60 g zawiesiny popiołu P_{600} w wodzie, o zawartości fazy ciekłej do fazy stałej 1:2, wprowadzano 18 g stężonego kwasu (65,1%). Ługowanie prowadzono przez 28 h. W określonych odstępach czasu pobierano próbki zawiesiny do analizy. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} , Fe^{3+} i Ca^{2+} przedstawiono na rys. 5.18.



Rys. 5.18. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{600} kwasem azotowym o stężeniu 20% na zmiany zawartości PO_4^{3-} i Ca^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze (linia przerywana)

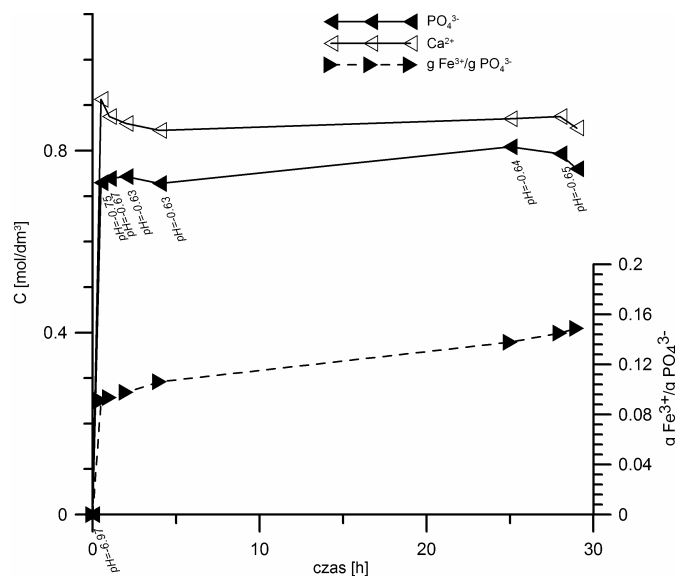
Stężenia jonów PO_4^{3-} i Ca^{2+} stabilizują się po ok. 2 h ługowania. Końcowe stężenie jonów fosforanowych w roztworze po ługowaniu wyniosło 0,67 mol/dm³. Stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ rośnie od 0,169 po 0,5 h do 0,232 po 28 h ługowania. Po zakończeniu ługowania zawiesinę rozdzielono na wirówce. Osad odmyto przez repulpację (kolejno z wodą, 2% HNO_3 i ponownie z wodą) i odwirowano. Ostatecznie otrzymano 6,47 g suchego osadu zawierającego 6,14% PO_4^{3-} , 18,9% Fe^{3+} i 5,43% Ca^{2+} .

Dwukrotne zwiększenie stężenia kwasu azotowego spowodowało zwiększenie stężenia jonów fosforanowych w ekstrakcie o 71%. O 32% wzrósł również stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$. Wynika z tego, że ługowanie HNO_3 o wyższym stężeniu sprzyja niepożądanemu przechodzeniu jonów Fe^{3+} do roztworu.

Z dyfraktogramów popiołów ze spalania osadów ściekowych KUJAWY (rys. 5.15 i 5.16) wynika, że główną fazą krystaliczną, w której stwierdzono obec-

ność jonów fosforanowych jest fosforan wapnia i żelaza $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$. Z kolei żelazo występuje głównie w postaci tlenków – hematytu lub maghemitu. W związku z tym postawiono hipotezę, że czynnikiem decydującym o wydajności ługowania związków fosforu z popiołów może być temperatura spopielenia osadów ściekowych. Podejrzewano ponadto, że wysoka temperatura sprzyjać będzie tworzeniu się fazy nierozpuszczalnego w kwasach mineralnych hematytu.

Badany wcześniej popiół P_{600} wyprażono w piecu sylitowym w temperaturach 850, 900, 950 i 1000°C w ciągu 3 h. Popioły oznaczono odpowiednio: P_{850} , P_{900} , P_{950} i P_{1000} . Tak otrzymane popioły ługowano 20% kwasem azotowym. Przebieg zmian stężenia jonów PO_4^{3-} , Fe^{3+} i Ca^{2+} przedstawiono na rys. 5.19–5.22.

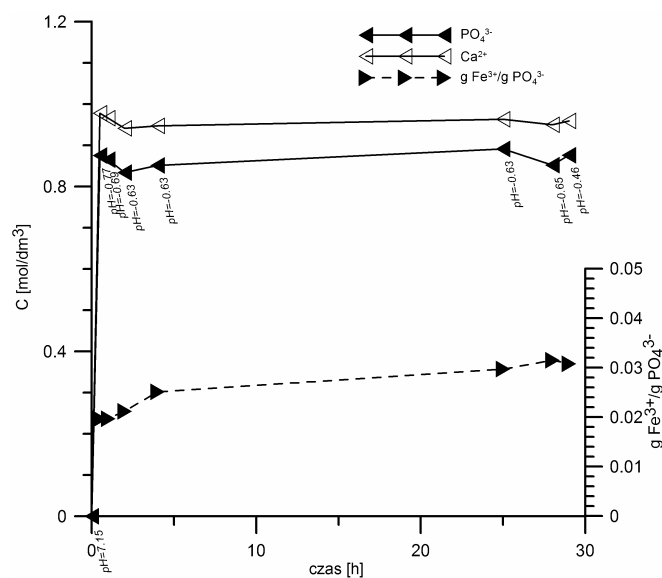


Rys. 5.19. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{850} kwasem azotowym o stężeniu 20% na zmiany zawartości PO_4^{3-} i Ca^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze (linia przerywana)

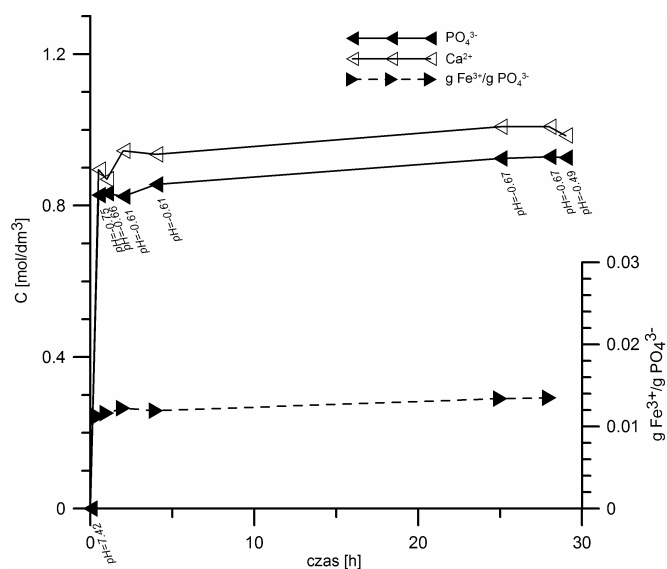
We wszystkich próbach stężenia jonów fosforanowych oraz jonów wapnia stabilizują się po upływie maksymalnie 2 h. Podwyższenie temperatury kalcynacji popiołów z 600 do 850°C spowodowało wzrost stężenia jonów fosforanowych w roztworze po ługowaniu kwasem azotowym o 18%, z 0,67 do 0,79 mol/dm³. Stężenie jonów wapnia w ekstrakcie wzrosło o 10%. Spadło natomiast stężenie jonów żelaza. Stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze rósł od 0,0910 po 0,5 h do 0,145 po 28 h ługowania i po zakończeniu procesu był niższy o ok. 33%.

Dalszy wzrost temperatury kalcynacji popiołów sprzyja ługowaniu się jonów fosforanowych. Stężenie jonów PO_4^{3-} w roztworze po ługowaniu popiołu kalcynowanego w temperaturze 900°C wzrosło do 0,85 mol/dm³, a dla popiołu kalcynowanego w 950°C osiągnęło 0,93 mol/dm³. Kalcynacja popiołów w temperatu-

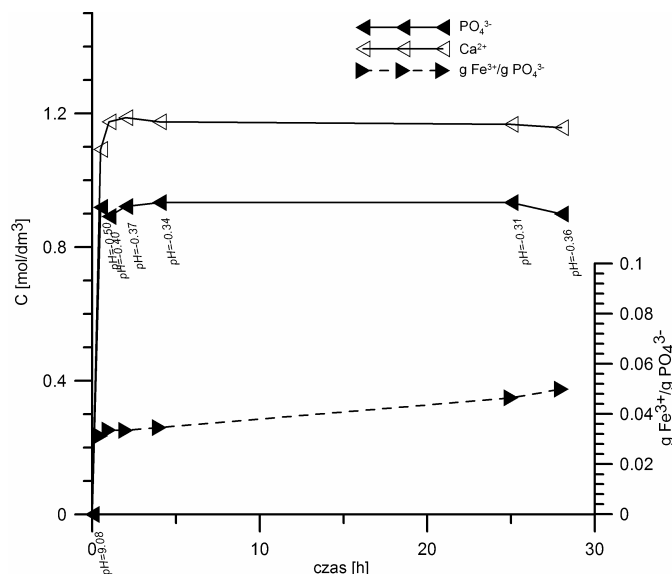
rze 1000°C spowodowała obniżenie stężenia jonów PO_4^{3-} w ekstrakcie do ok. $0,89 \text{ mol/dm}^3$.



Rys. 5.20. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{900} kwasem azotowym o stężeniu 20% na zmiany zawartości PO_4^{3-} i Ca^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze (linia przerywana)



Rys. 5.21. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{950} kwasem azotowym o stężeniu 20% na zmiany zawartości PO_4^{3-} i Ca^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze (linia przerywana)



Rys. 5.22. Wpływ czasu ługowania popiołu P_{1000} kwasem azotowym o stężeniu 20% na zmiany zawartości PO_4^{3-} i Ca^{2+} (linie ciągłe) oraz stosunek masowy Fe^{3+}/PO_4^{3-} w roztworze (linia przerywana)

Stosunek masowy Fe^{3+}/PO_4^{3-} w ekstraktach otrzymanych z popiołu kalcynowanego w temperaturze $900^{\circ}C$ zmienia się od 0,0196 po 0,5 h do 0,0315 po 28 h ługowania. Najniższe wartości stosunek masowy Fe^{3+}/PO_4^{3-} osiągnął w próbach ługowania popiołu P_{950} . W ciągu 28 h rósł od 0,0112 do 0,0135.

Podwyższenie temperatury kalcynacji do $1000^{\circ}C$ spowodowało wzrost stężenia jonów żelaza. Podczas ługowania wzrastało ono systematycznie od 0,0320 po 0,5 h do 0,0500 mol/dm³ po zakończeniu procesu. Są to wartości wyższe niż uzyskane dla popiołu kalcynowanego w temperaturze $900^{\circ}C$.

W celu pełniejszej oceny wpływu temperatury kalcynacji popiołów na przebieg ługowania związków fosforu oddzielone od ekstraktów osady analizowano na zawartość jonów PO_4^{3-} , wapnia oraz żelaza. Wyniki, w porównaniu z odpowiednimi wartościami dla popiołów, zamieszczono w tabeli 5.12.

Badania potwierdziły, że wzrost temperatury kalcynacji popiołów ze spalania osadów ściekowych sprzyja wydajności ługowania jonów fosforanowych. Wydajność ekstrakcji jonów PO_4^{3-} z popiołu P_{1000} oszacowano na 99%. Wraz ze wzrostem temperatury w zakresie $600\text{--}950^{\circ}C$ obniżeniu ulega natomiast stopień wylugowania żelaza z popiołu. Dopiero w temperaturze $1000^{\circ}C$ zaobserwowano wyraźny wzrost stężenia jonów żelaza w ekstrakcie. Wzrósł stosunek masowy Fe^{3+}/PO_4^{3-} , a tym samym obniżeniu uległa selektywność ługowania jonów PO_4^{3-} względem żelaza.

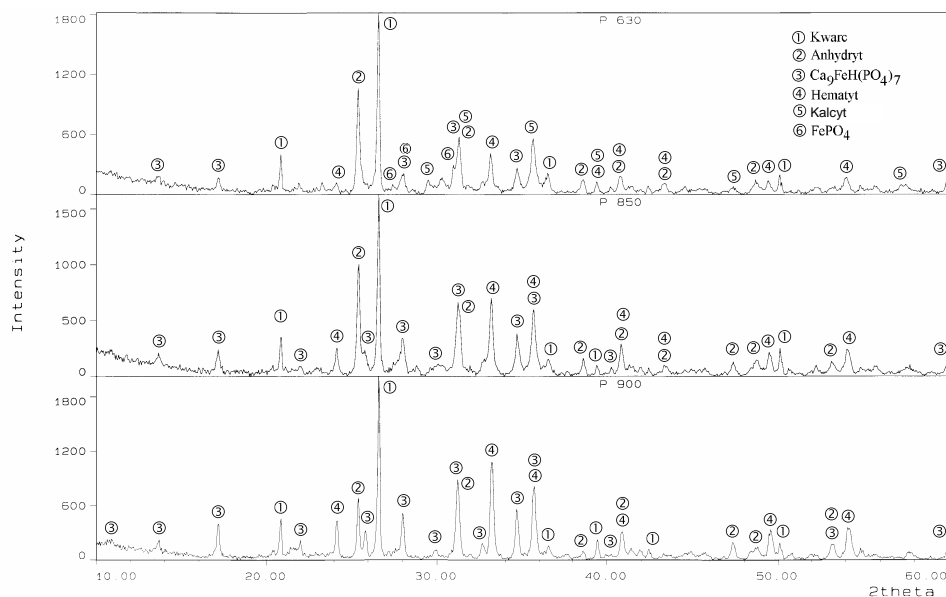
Aby potwierdzić związek pomiędzy wzrostem sprawności ługowania fosforanów z popiołów a formowaniem się fazy hematytu, popioły badano metodą

rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Dyfraktogramy popiołów zamieszczono na rys. 5.23 i 5.24.

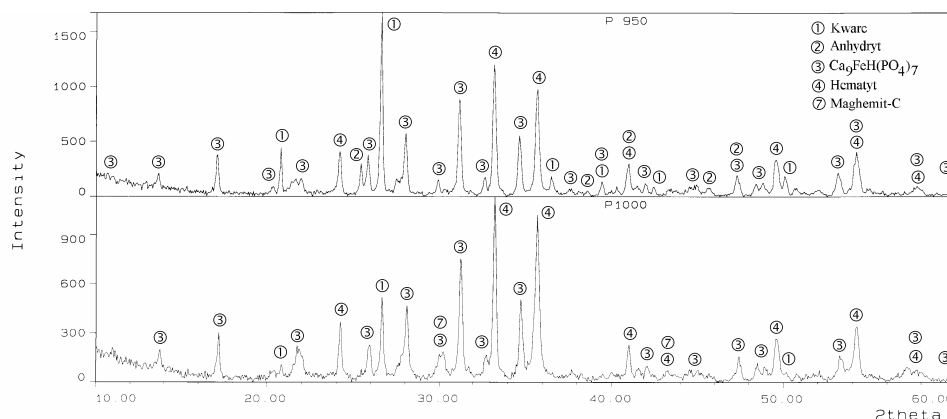
Tabela 5.12

Wpływ temperatury kalcynacji na skład popiołów ze spalania osadów ściekowych KUJAWY oraz na skład osadów po ekstrakcji 20% kwasem azotowym

Temperatura kalcynacji	Składnik	Popiół [%]	Osad po ługowaniu [%]
600°C	PO_4^{3-}	20,5	6,14
	Ca^{2+}	11,7	5,43
	Fe^{3+}	15,1	18,9
850°C	PO_4^{3-}	19,5	3,58
	Ca^{2+}	11,9	3,77
	Fe^{3+}	15,3	20,6
900°C	PO_4^{3-}	20,4	1,05
	Ca^{2+}	12,3	3,1
	Fe^{3+}	15,7	24,4
950°C	PO_4^{3-}	18,8	0,42
	Ca^{2+}	11,2	0,62
	Fe^{3+}	16,1	26,3
1000°C	PO_4^{3-}	20,0	0,32
	Ca^{2+}	13,0	0,05
	Fe^{3+}	16,2	24,3



Rys. 5.23. Dyfraktogramy popiołów ze spalania osadów ściekowych P_{600} , P_{850} , P_{900}

Rys. 5.24. Dyfraktogramy popiołów P_{950} i P_{1000}

Na dyfraktogramie P_{600} występują kolejno refleksy: kwarcu, anhydrytu, $\text{Ca}_9\text{FeH}(\text{PO}_4)_7$ i hematytu. Występują również słabe refleksy kalcytu i FePO_4 , które zanikają już w widmie popiołu P_{850} . W popiele P_{1000} stwierdzono znaczne zmniejszenie się intensywności pików pochodzącego od kwarcu. Może mieć to związek z obserwowanym nadtopieniem się popiołu w trakcie kalcynacji i przejściem części kwarcu w stop z pozostałymi składnikami popiołu.

Porównując dyfraktogramy z rys. 5.23 i 5.24, zaobserwowano wzrost intensywności refleksów hematytu ze wzrostem temperatury kalcynacji popiołów. Podjęto zatem próbę określenia zależności pomiędzy temperaturą kalcynacji popiołu a intensywnością widma hematytu. Do porównania intensywności tego widma wybrano najwyższy (dla wzorcowego widma hematytu) pik występujący przy kącie $2\Theta = 33,25^\circ$. Zmiany intensywności (I_{Net}) i powierzchni (S_{Net}) najwyższego refleksu hematytu, dyfraktogramów popiołów kalcynowanych w temperaturach 600–1000°C, zestawiono w tabeli 5.13.

Tabela 5.13

**Wpływ temperatury kalcynacji popiołu na intensywność (I_{Net})
i powierzchnię (S_{Net}) refleksów widma hematytu**

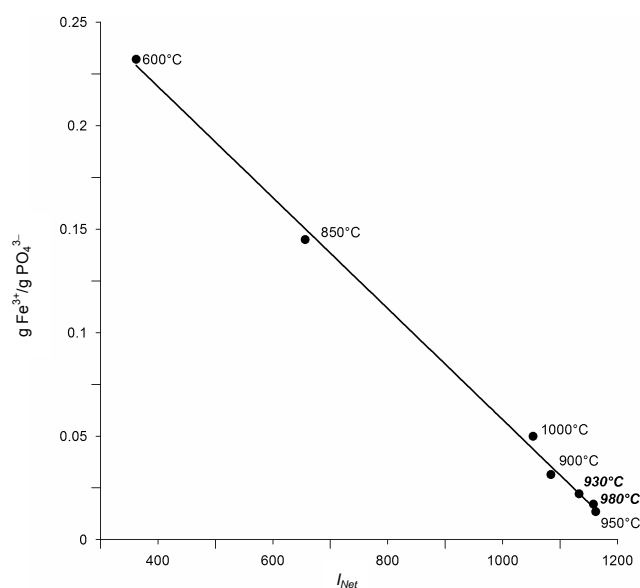
Temperatura kalcynacji popiołu [°C]	600	850	900	950	1000
Kąt 2Θ dla najwyższego pików hematytu [°]	33,11	33,16	33,21	33,21	33,25
Intensywność refleksów (I_{Net})	362	656	1084	1162	1053
Powierzchnia refleksów (S_{Net})	127	227	288	306	268

Z danych zawartych w tabeli 5.13 wynika, że intensywności refleksów (I_{Net}) oraz ich powierzchnia (S_{Net}) rosną ze wzrostem temperatury kalcynacji, osiągając maksimum w widmie popiołu P_{950} . Potwierdza to wyraźny związek pomiędzy temperaturą kalcynacji popiołów, intensywnością obserwowanego widma hematytu oraz zmianami stosunku masowego $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$. Ze wzrostem temperatury w zakresie 600–950°C stosunek masowy $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworach ulega obniżeniu.

Dalszy wzrost temperatury kalcynacji popiołów do 1000°C wywołuje obniżenie intensywności I_{Net} widma oraz wzrost stosunku Fe^{3+}/PO_4^{3-} , jak oczekiwano na podstawie danych zawartych w tabeli 5.13.

Aby sprawdzić poprawność przedstawionej hipotezy, sporządzono dodatkowo dwie porcje popiołu: kalcynowanego w temperaturach 930 (P_{930}) i 980°C (P_{980}). Na podstawie analizy metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej określono intensywności I_{Net} pików. Zgodnie z przewidywaniami, wartość I_{Net} dla popiołu P_{930} wyniosła 1133 i była nieznacznie niższa niż dla popiołu P_{950} . I_{Net} dla popiołu P_{980} wyniosło 1158.

Tworzenie się trudno rozpuszczalnego w kwasie azotowym hematytu spowodować powinno obniżenie zawartości jonów żelaza w roztworze po ługowaniu. Obniżeniu powinien ulec również stosunek masowy Fe^{3+}/PO_4^{3-} . Na rysunku 5.25 przedstawiono zależność stosunku masowego Fe^{3+}/PO_4^{3-} od intensywności I_{Net} refleksów.



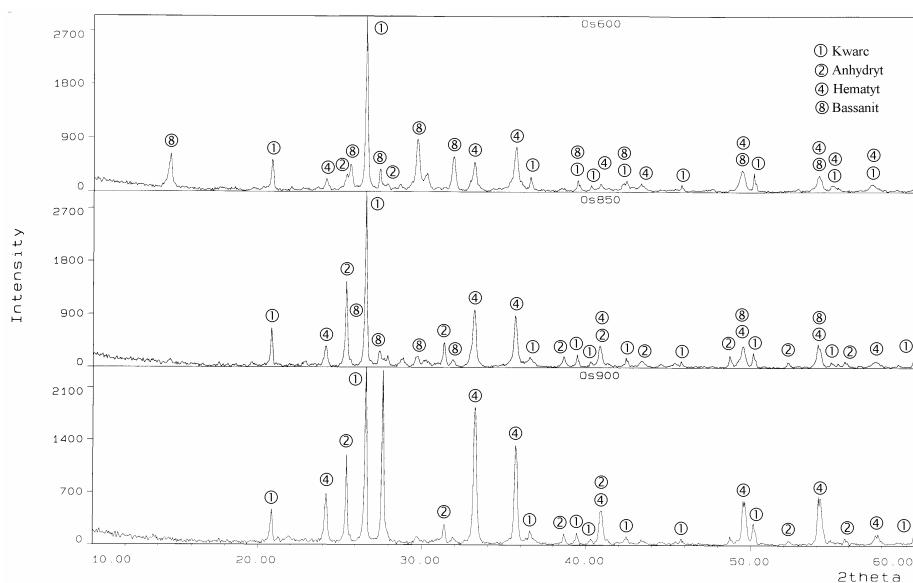
Rys. 5.25. Zależność stosunku masowego Fe^{3+}/PO_4^{3-} w roztworach po ługowaniu popiołów ze spalania osadów ściekowych od intensywności I_{Net} piku hematytu

Dane przedstawione na rys. 5.25 potwierdziły przewidywania, że zmiany stosunku masowego Fe^{3+}/PO_4^{3-} w roztworach po ługowaniu popiołów związane są z intensywnością widma hematytu. Zależność ta opisywana jest wielomianem pierwszego stopnia.

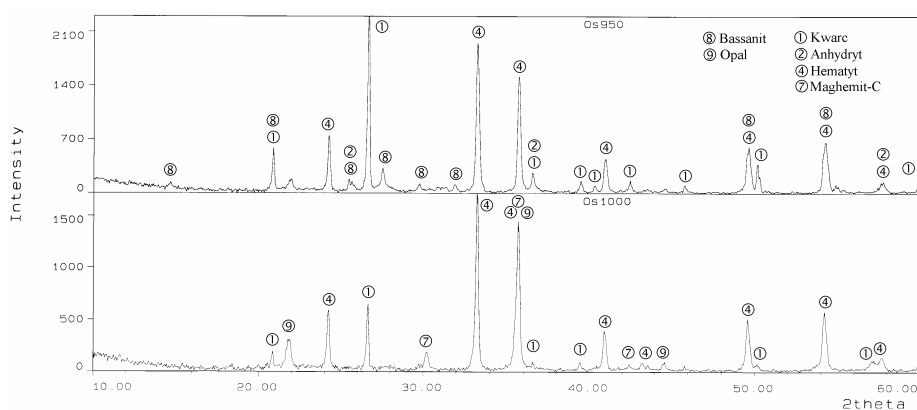
Z rysunku 5.25 wynika również wyraźny związek pomiędzy temperaturą kalcynacji a stosunkiem masowym Fe^{3+}/PO_4^{3-} w roztworach po ługowaniu, będącym miarą selektywności ługowania jonów PO_4^{3-} względem jonów żelaza. Selektyw-

ność rośnie ze wzrostem temperatury, podobnie jak intensywność widma hematytu. Najniższy stosunek $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ osiągnięto podczas ekstrakcji popiołów kalcynowanych w temperaturze 950°C. Dalsze podwyższanie temperatury kalcynacji powoduje spadek selektywności ługowania popiołu.

Związek pomiędzy tworzeniem się hematytu a stosunkiem masowym $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworach po ługowaniu potwierdza się również w widmach rentgenowskich osadów pozostałych po ługowaniu popiołów kwasem azotowym. Dyfraktogramy osadów przedstawiono na rys. 5.26 i 5.27.



Rys. 5.26. Dyfraktogramy osadów z ługowania popiołów kalcynowanych w temperaturach 600, 850 i 900°C



Rys. 5.27. Dyfraktogramy osadów z ługowania popiołów kalcynowanych w temperaturach 950 i 1000°C

Na dyfraktogramach wszystkich osadów w temperaturze powyżej 600°C widmo hematytu uległo wyraźnemu wzmocnieniu w porównaniu z widmami odpowiadających im popiołów. Ponadto zanikło na nich widmo $\text{Ca}_9\text{FeH}(\text{PO}_4)_9$, głównej fazy krystalicznej, w której stwierdzono obecność jonów PO_4^{3-} w popiołach.

Przeprowadzone badania wykazały, że skład popiołów ze spalania osadów ściekowych jest uzależniony od temperatury spopielenia. W trakcie kalcynacji w popiele tworzy się nierozpuszczalna faza hematytu. W efekcie rośnie selektywność ługowania jonów fosforanowych z popiołów.

5.3.1. WPŁYW TEMPERATURY I CZYNNIKÓW ALKALICZNYCH NA TWORZENIE SIĘ FAZY HEMATYTU W POPIELE

Osady ściekowe zawierają fosfor związany w różnych postaciach. Część fosforu gromadzi się w materiale biologicznym osadu czynnego. Fosforany występują również w formie fosforanów wapnia. Wykorzystanie soli żelaza do usuwania fosforu ze ścieków powoduje, że w osadach ściekowych pojawia się dodatkowo nierozpuszczalny FePO_4 . Stwierdzono, że w procesach wysokotemperaturowych fosforan żelaza rozkłada się. Tworzenie się nierozpuszczalnej fazy hematytu sprzyja selektywnemu ługowaniu fosforu z popiołów kwasami mineralnymi. Wysłunięto przypuszczenie, że na powstawanie fazy hematytu w popiołach istotny wpływ może mieć obecność związków wapnia w osadzie ściekowym.

Aby potwierdzić związek pomiędzy obecnością wapnia w osadzie ściekowym a tworzeniem się fazy hematytu, przeprowadzono badania modelowe z wykorzystaniem odczynnikowego fosforanu żelaza oraz tlenu wapnia. Celem badań było określenie wpływu wapnia na tworzenie fazy hematytu podczas procesu kalcynacji.

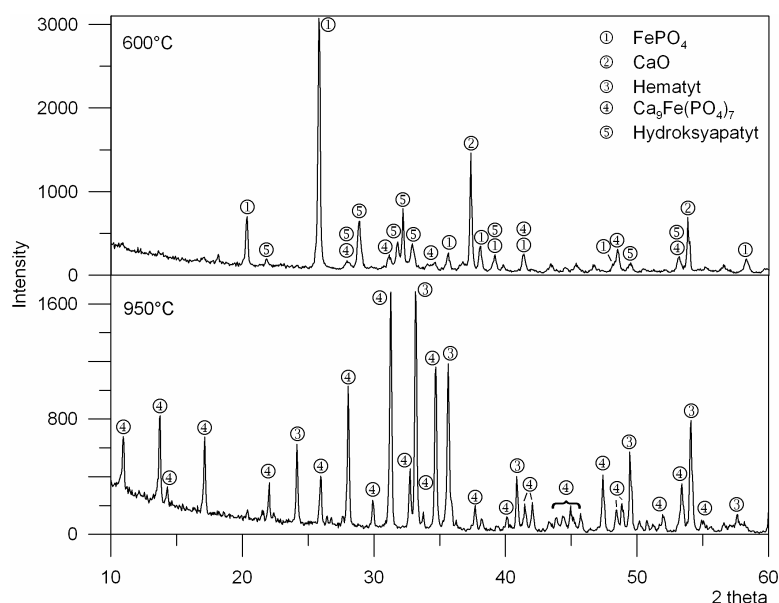
Do badań wykorzystano odczynnikowy dihydrat fosforanu żelaza(III) cz.d.a. ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) firmy Aldrich oraz tlenek wapnia cz.d.a. POCh Gliwice. Ze względu na możliwość pochłaniania pary wodnej i dwutlenku węgla przed rozpoczęciem badań tlenek wapnia wyprażono w 1000°C.

Badania procesów zachodzących w układzie P:Ca:Fe prowadzono kalcynując mieszanki fosforanu żelaza(III) z tlenkiem wapnia w temperaturach 600 i 950°C. Stosunek składników w mieszkach dobrano tak, aby odpowiadał stosunkowi molowemu $\text{Ca}:\text{PO}_4^{3-}$ oraz $\text{Ca}:\text{Fe}$ w $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz popiele P_{950} . Skład mieszanek zestawiono w tabeli 5.14.

Mieszanki wygrzewano w piecu komorowym do osiągnięcia temperatury 600°C i kalcynowano w tej temperaturze przez 3 h. Próbkę następnie studzono i dzielono na dwie części. Jedną z nich ponownie kalcynowano w temperaturze 950°C przez 3 h i studzono. Tak przygotowane mieszanki poddano analizie rentgenograficznej w celu identyfikacji powstałych faz krystalicznych. Na rysunku 5.28 zamieszczono widma mieszanek kalcynowanych w temperaturach 600 i 950°C, o stosunku molowym $\text{Ca}/\text{PO}_4^{3-}$ 1,50. W tabeli 5.15 zestawiono główne fazy krystaliczne, zidentyfikowane w spiekach.

Skład badanych mieszanek modelowych $\text{CaO}:\text{FePO}_4$

Związek	Model		Mieszanki modelowe	
	$\text{Ca}/\text{PO}_4^{3-}$ [mol/mol]	Ca/Fe [mol/mol]	$\text{Ca}/\text{PO}_4^{3-}$ [mol/mol]	$\text{CaO}/\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [g/g]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	–	1,50	0,450
$\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$	1,29	–	1,29	0,385
	–	9	8,97	2,69
Popiół P_{950}	1,08	–	1,08	0,325
	–	0,87	0,866	0,259

Rys. 5.28. Dyfraktogramy spieków modelowych o stosunku molowym $\text{Ca}/\text{PO}_4^{3-} = 1,50$ otrzymanych w temperaturach 600 i 950°C

Przeprowadzone badania potwierdziły, że podczas spiekania mieszaniny CaO z FePO_4 następuje rozkład fosforanu żelaza(III). W spiekach otrzymanych w temperaturze 600°C stwierdzono obecność nieprzereagowanych FePO_4 i CaO oraz obecność hydroksyapatytu. W mieszkach prażonych w 950°C, podobnie jak w popiołach ze spalania osadów ściekowych, stwierdzono obecność $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ oraz hematytu. Jedynie w przypadku mieszanki o stosunku Ca/Fe 8,97 mol/mol hematyt nie występuje.

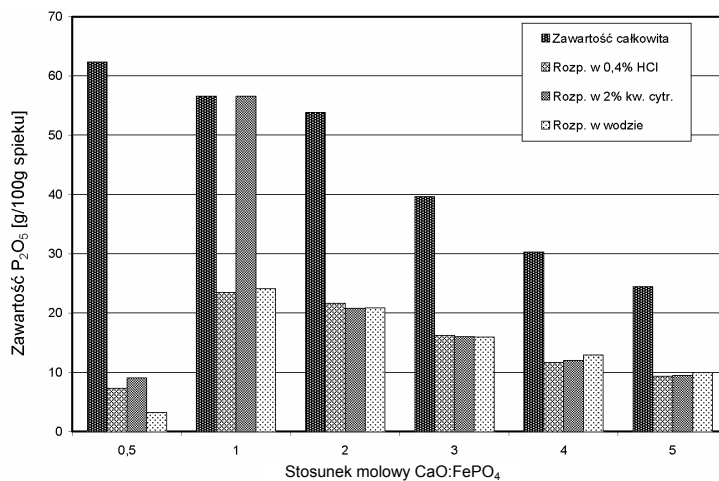
Aby określić wpływ stosunku molowego $\text{CaO}:\text{FePO}_4$ na zmiany rozpuszczalności związków fosforu i żelaza, sporządzono serię mieszanek o zawartości 0,5–5,0 mol/mol. Mieszanki kalcynowano w piecu komorowym w temperaturze 950°C przez 3 h. W otrzymanych spiekach określono całkowitą zawartość fosforu

i żelaza oraz zawartość form rozpuszczalnych w 0,4% kwasie solnym, 2% roztworze kwasu cytrynowego oraz w wodzie. Wyniki zestawiono na rys. 5.29 i 5.30.

Tabela 5.15

Identyfikacja faz krystalicznych w spiekach modelowych wyprażonych w 600 i 950°C

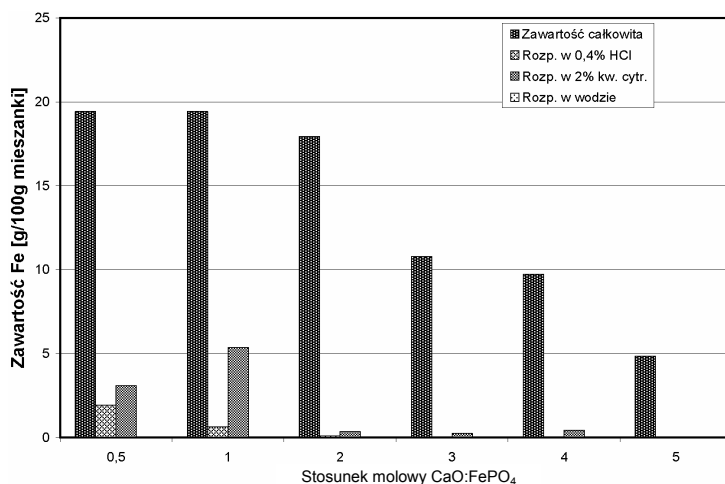
Mieszanki modelowe		Zidentyfikowane fazy krystaliczne	
Model	Ca/PO ₄ ³⁻ [mol/mol]	600°C	950°C
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,50	FePO ₄ hydroksyapatyt CaO	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ hematyt
Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇	1,29	FePO ₄ hydroksyapatyt CaO	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ hematyt
	8,97	CaO hydroksyapatyt FePO ₄	CaO hydroksyapatyt Ca ₂ Fe ₂ O ₅
Popiół P ₉₅₀	1,08	FePO ₄ hydroksyapatyt CaO	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ hematyt Ca(PO ₃) ₂
	0,866	FePO ₄ hydroksyapatyt CaO	Ca ₉ Fe(PO ₄) ₇ Ca(PO ₃) ₂ hematyt



Rys. 5.29. Zmiany rozpuszczalności P₂O₅ w spiekach w zależności od stosunku molowego CaO:FePO₄

Przeprowadzone badania potwierdzają wpływ CaO na konwersję FePO₄ podczas kalcynacji. Najwyższą rozpuszczalność P₂O₅ w kwasach solnym, cytrynowym oraz w wodzie uzyskano przy stosunku molowym CaO:FePO₄ równym 1. Wraz ze wzrostem stosunku molowego obniżeniu ulega rozpuszczalność jonów

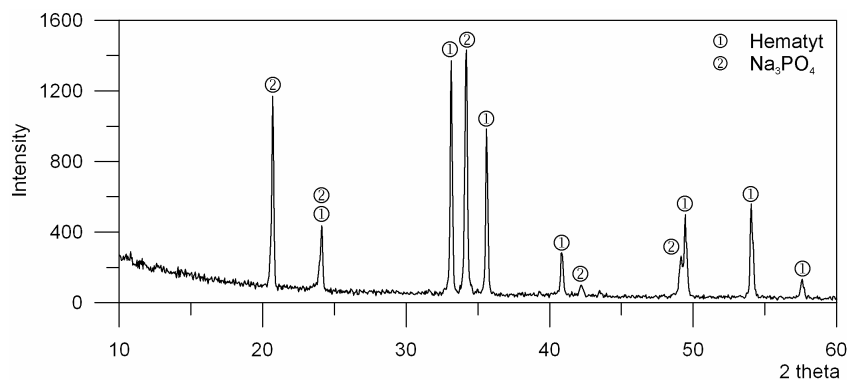
żelaza. Przy stosunku molowym powyżej 2 rozpuszczalność żelaza w kwasie solnym spada do poziomu wykrywalności. Również rozpuszczalność w kwasie cytrynowym ulega obniżeniu do poziomu 2% zawartości całkowitej.



Rys. 5.30. Zmiany rozpuszczalności jonów żelaza w spiekach w zależności od stosunku molowego CaO:FePO₄

Założono, że skoro związki wapnia wpływają na wysokotemperaturową konwersję fosforanu żelaza(III) do hematytu, to podobny wpływ powinny wywierać silniejsze alkalia, np. sole sodu. Wobec powyższego sporządzono serię mieszanek modelowych zawierających Na₂CO₃ i FePO₄ · 2H₂O, o stosunkach molowych w zakresie 0,5–5,0. Do badań wykorzystano FePO₄ · 2H₂O z tej samej partii, co w badaniach z tlenkiem wapnia oraz bezwodny węgiel sodu cz.d.a. POCh Gliwice. Sporządzone mieszanki kalcynowano w piecu komorowym przez 3 h. Ze względu na temperaturę topnienia sodu mieszanki kalcynowano w temperaturze 850°C. Na rysunku 5.31 zamieszczono widmo mieszanki o stosunku molowym Na₂CO₃:FePO₄ równym 1,0. W tabeli 5.16 zestawiono główne fazy krystaliczne zidentyfikowane w spiekach. Zawartość całkowitą fosforu oraz zawartość form rozpuszczalnych w 0,4% kwasie solnym, 2% roztworze kwasu cytrynowego oraz w wodzie przedstawiono na rys. 5.32.

Podobnie jak w przypadku dodatku tlenku wapnia, również węgiel sodu znacznie zwiększył rozpuszczalność związków fosforu. Przy stosunku molowym Na₂CO₃:FePO₄ w zakresie 1,0–5,0 rozpuszczalność fosforu przekroczyła 95%. Przy stosunku molowym równym 1,0 stwierdzono tylko dwie fazy krystaliczne: hematyt i fosforan sodu. W spiekach o wyższej zawartości węglanu sodu faza hematytu zanika. Powstaje mieszany tlenek sodu i żelaza(III). W spiekach o stosunku molowym Na₂CO₃:FePO₄ powyżej 2,0 rozpuszczalność żelaza spada poniżej poziomu wykrywalności stosowanych metod analitycznych.

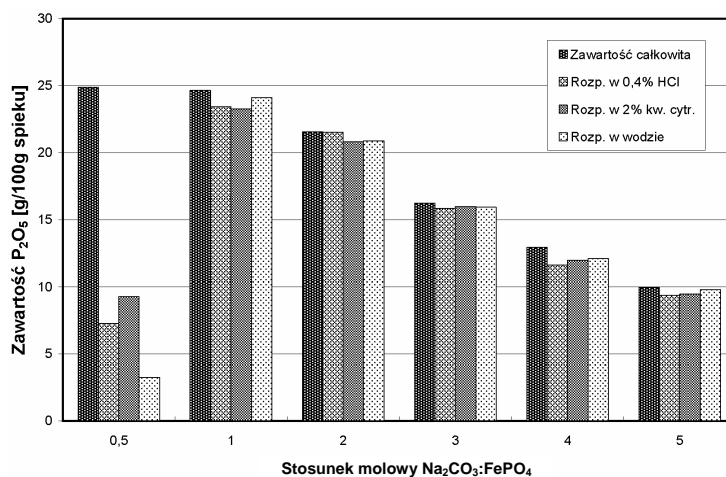


Rys. 5.31. Dyfraktogram mieszanki modelowej o stosunku $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{FePO}_4$ równym 1,0 kalcynowanej w temperaturze 850°C

Tabela 5.16

Zestawienie faz krystalicznych zidentyfikowanych w mieszankach modelowych $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{FePO}_4$ wyprażonych w temperaturze 850°C

Stosunek molowy $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{FePO}_4$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Zidentyfikowane fazy krystaliczne	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ hematyt Na_3PO_4	hematyt Na_3PO_4	NaFeO_2 Na_2CO_3 Na_3PO_4	NaFeO_2 Na_2CO_3 Na_3PO_4	NaFeO_2 Na_2CO_3 Na_3PO_4	Na_2CO_3 NaFeO_2 Na_3PO_4



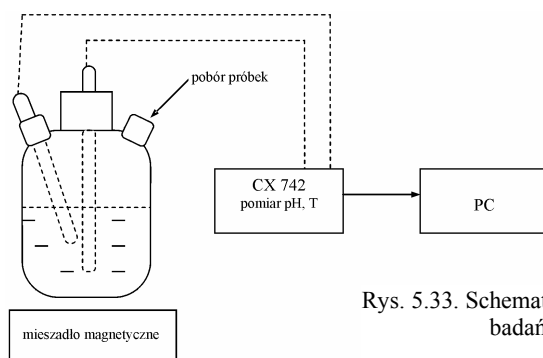
Rys. 5.32. Zmiany rozpuszczalności fosforu w spiekach w zależności od stosunku molowego $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{FePO}_4$

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają korzystny wpływ dodatków alkalicznych do osadów ściekowych na wiązanie żelaza w fazie hematytu. Zastosowanie odpowiedniej proporcji molowej związków wapnia lub sodu w osadach

wpływa korzystnie na związanie żelaza w formę hematytu, przy jednoczesnym wzroście rozpuszczalności zawartych w popiele związków fosforu. Z porównania obydwu dodatków wynika, że większy wpływ na rozpuszczalność związków fosforu ma węglan sodu. Z technicznego punktu widzenia korzystniejsze wydaje się jednak stosowanie dodatku wapnia, ponieważ tlenek wapnia wykorzystywany jest w oczyszczalniach ścieków do higienizacji osadów ściekowych.

5.4. ŁUGOWANIE ZWIĄZKÓW FOSFORU Z POPIOŁÓW ZE SPALANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH KWASAMI MINERALNYMI

Badania możliwości ługowania związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych w skali laboratoryjnej prowadzono w hermetycznym reaktorze propylenowym o objętości 100 cm³. Hermetyzacja reaktora zapobiegała zmianom stężenia zawiesiny związanego z odparowaniem wody podczas ługowania popiołu. Zmiany temperatury oraz pH rejestrowano za pomocą wielofunkcyjnego przyrządu laboratoryjnego CX742 Elmetron. Przez cały czas trwania ługowania zawiesinę mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego, ze stałą prędkością 780 obr./min. Użyto elementu mieszającego w kształcie pryzmatu ułatwiającego podnoszenie osadu z dna naczynia. Schemat zestawu przedstawiono na rys. 5.33 [35, 219].



Rys. 5.33. Schemat zestawu doświadczenia do badań ługowania popiołu kwasami mineralnymi

Do badań wykorzystano popiół uśredniony ze spalania osadu ściekowego z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy”, prażony w temperaturze 950°C. Skład popiołu przedstawiono w tabeli 5.17.

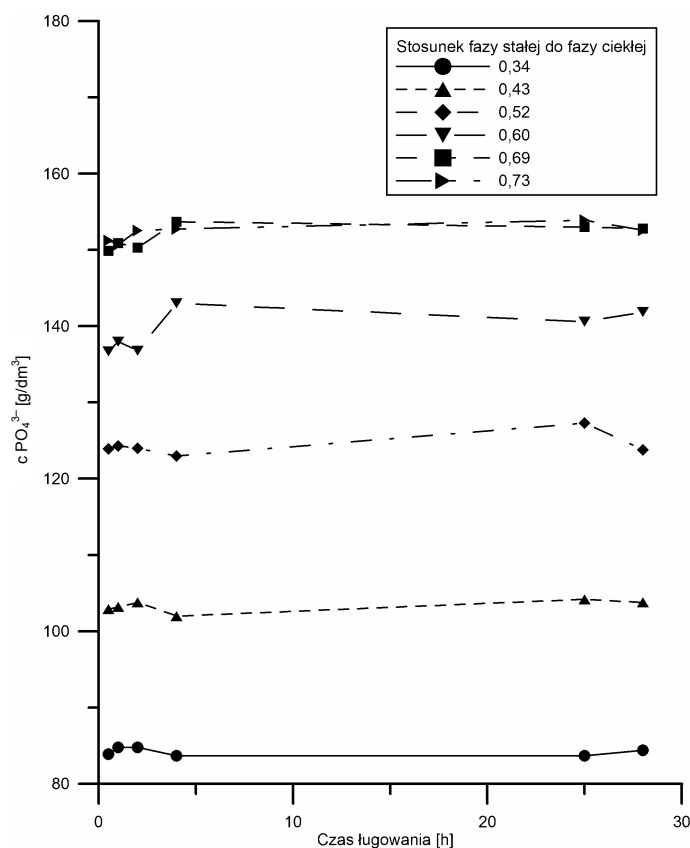
Tabela 5.17

Skład popiołu P₉₅₀ z OŚ „Kujawy”

Składnik	PO ₄ ³⁻	Fe	Ca	Mg	Zn	Cu
Zawartość [%]	22,86	16,63	11,26	1,24	0,54	0,054
Składnik	Ni	Cr	Cd	Co	Pb	Hg
Zawartość [%]	0,017	0,070	0,002	0,005	0,012	3 · 10 ⁻³

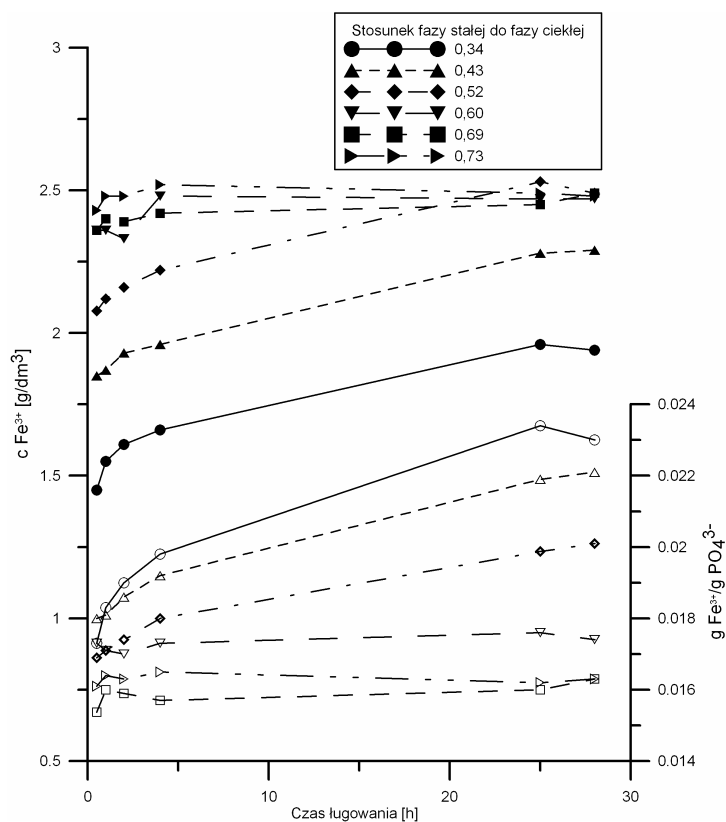
5.4.1. ŁUGOWANIE KWASEM AZOTOWYM

Z odważonej porcji popiołu P_{950} (20, 25, 30, 35, 40, 42,5 g) o uziarnieniu $< 0,2$ mm sporządzano zawiesinę dodając 40,00 g wody. Całość mieszano mieszadłem magnetycznym. Po upływie ok. 40 min do zawiesiny wprowadzano 13,0 cm³ kwasu azotowego o stężeniu 65,7%. Stężenie HNO_3 w roztworze wynosiło 20,40% (3,64 mol/dm³). Stosunek masowy fazy stałej do fazy ciekłej wynosił odpowiednio: 0,34; 0,43; 0,52; 0,60; 0,69; 0,73. Ługowanie prowadzono przez 29 h od chwili wprowadzenia kwasu. Każdorazowo, po odpowiednio: 0,5, 1, 2, 4, 25, 28 h pobierano 1,8 ml jednorodnej zawiesiny, którą rozdzielano przez wirowanie. W roztworze oznaczano zawartość PO_4^{3-} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ . W oddzielonym osadzie oznaczano zawartość PO_4^{3-} , $\text{Fe}^{3+/2+}$ (suma Fe^{2+} i Fe^{3+}), Mg^{2+} . Po upływie 29 h od rozpoczęcia ługowania zawiesinę rozdzielano przez odwirowanie. W otrzymanym osadzie, jak również w zawieszynie, oznaczono dodatkowo zawartość Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Co, Pb, Ca metodą ASA.



Rys. 5.34. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} w roztworze w czasie 28 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu azotowego

Wprowadzenie do zawiesiny stężonego kwasu azotowego skutkowało wyraźnym wzrostem temperatury zawiesiny o 15–20°C. W ciągu ok. 4 h temperatura ulegała obniżeniu do wartości początkowej. Wartości pH wzrastały w zakresie od –0,5 do 1,1 dla zawiesiny o stosunku masowym fazy stałej do fazy ciekłej wynoszącym odpowiednio 0,34 i 0,73. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} w zawieszynie, w zależności od czasu ługowania i stosunku masowego fazy stałej do fazy ciekłej, przedstawiono na rys. 5.34.



Rys. 5.35. Zmiany stężenia jonów żelaza (symbole pełne) oraz stosunku masowego $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ (symbole puste) w roztworze w czasie 28 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu azotowego

Stwierdzono, że ługowanie większości jonów fosforanowych zawartych w popiołach przebiega już w ciągu pierwszych 30 min procesu. Po upływie 4 h stężenie jonów PO_4^{3-} stabilizuje się. Ze wzrostem stosunku masowego popiołu do kwasu, w zakresie 0,39–0,69, stężenie jonów PO_4^{3-} wzrasta. Dalszy wzrost zawartości fazy stałej w zawieszynie nie przynosi wzrostu zawartości jonów fosforanowych w roztworze. Stwierdzono ponadto, że z roztworu wytrącają się osady wtórne, a stężenie jonów PO_4^{3-} ustala się na poziomie 150 g/dm³.

Na rysunku 5.35 zestawiono zmiany stężenia jonów żelaza podczas ługowania w zależności od stosunku masowego fazy stałej do fazy ciekłej oraz zmiany stosunku masowego $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ w roztworze. Zmianę stosunku masowego $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$ można uznać za miarę selektywności ługowania jonów PO_4^{3-} względem jonów żelaza.

Wraz ze wzrostem stosunku masowego popiołu do kwasu w zakresie 0,34–0,52 stężenie jonów żelaza w roztworze rośnie z upływem czasu. Przy wyższej zawartości fazy stałej stężenie jonów żelaza ustala się po pierwszej godzinie procesu, na poziomie $2,5 \text{ g/dm}^3$. Dalszy wzrost zawartości popiołu w zawiesinie nie powoduje wzrostu stężenia jonów żelaza w roztworze.

Aby ocenić skuteczności ługowania związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych, konieczne było określenie składu stałej pozostałości po ługowaniu. W tabeli 5.18 zestawiono zawartości jonów PO_4^{3-} i jonów żelaza w osadach pozostałych po ługowaniu.

Tabela 5.18

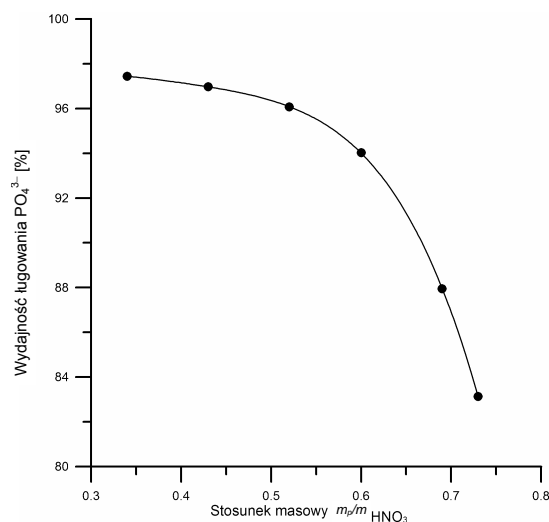
Zawartość PO_4^{3-} i jonów żelaza w osadach pozostałych po ługowaniu

Stosunek masowy popiołu do fazy stałej	Czas ługowania [h]	PO_4^{3-} [%]	$\text{Fe}^{3+/2+}$ [%]
0,34	0,5	1,42	26,4
	4	1,27	26,4
	29	0,94	26,4
0,43	0,5	1,56	26,3
	4	1,57	27,6
	29	1,12	27,0
0,52	0,5	1,75	25,8
	4	1,69	26,9
	29	1,42	26,1
0,60	0,5	2,18	25,5
	4	2,86	24,7
	29	2,06	24,9
0,69	0,5	4,48	25,1
	4	3,88	25,3
	29	4,09	24,2
0,75	0,5	5,72	24,1
	4	5,46	24,5
	29	5,57	23,9

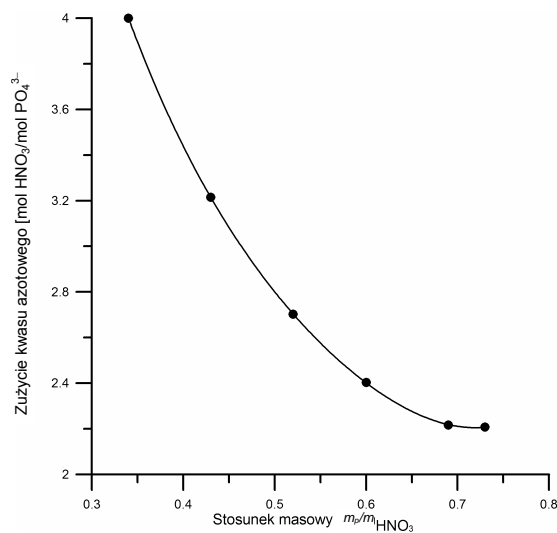
Zawartość jonów PO_4^{3-} w osadach rośnie ze wzrostem stosunku masowego popiołu do kwasu. Dla zawiesiny o stosunku masowym popiołu do kwasu w zakresie 0,34–0,60 stwierdzono nieznaczny wzrost od ok. 1 do ok. 2% PO_4^{3-} . W zawiesinie o stosunku masowym 0,69 zawartość jonów PO_4^{3-} wzrasta już niemal dwukrotnie do poziomu 4%. Na rysunku 5.36 przedstawiono zmiany stopnia wylugowania związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych, w za-

leżności od stosunku masowego popiołu do kwasu. Wydajność ługowania wyznaczono uwzględniając masę jonów PO_4^{3-} wprowadzonych z popiołem oraz pozostałych w osadzie.

W ocenie procesu ługowania ważnym parametrem jest zużycie kwasu azotowego. Na rysunku 5.37 przedstawiono zmiany zużycia kwasu potrzebnego do wyługowania jednego mola PO_4^{3-} .



Rys. 5.36. Wpływ stosunku masowego popiołu do kwasu azotowego na stopień wyługowania PO_4^{3-}



Rys. 5.37. Wpływ stosunku masowego popiołu do fazy ciekłej na zużycie kwasu azotowego

Przy wzroście stosunku masowego popiołu do kwasu wydajność ługowania jonów PO_4^{3-} spada z 97 do 83%. Nie oznacza to jednak spadku efektywności procesu. Efektywność procesu, liczona jako wielkość zużycia kwasu azotowego na 1 mol wyekstrahowanych jonów PO_4^{3-} , rośnie niemal dwukrotnie. Dla stosunku masowego 0,34 wskaźnik ten wynosi 4 mole $\text{HNO}_3/\text{mol PO}_4^{3-}$. Dla stosunku masowego 0,69 zużycie kwasu ulega obniżeniu do poziomu 2,2 mola $\text{HNO}_3/\text{mol PO}_4^{3-}$. Wzrost stosunku masowego nie przynosi już poprawy efektywności ługowania. Należy przypuszczać, że zwiększanie zawartości popiołu w zawieszynie powinno przynieść wzrost zużycia kwasu. Jednakże dalsze prowadzenie badań okazało się niemożliwe. Przy wyższym stosunku masowym popiołu do kwasu otrzymywano bardzo gęstą pastę, w której zarówno ługowanie, jak i późniejszy rozdział faz okazały się niemożliwe.

Na możliwość dalszego wykorzystania ekstraktów decydująco wpływać będzie zawartość zanieczyszczeń. Osady ściekowe, jak również popioły otrzymane w wyniku ich spalania zawierają znaczne ilości metali toksycznych. W tabelach 5.19 i 5.20 zestawiono zawartość metali w roztworach i osadach otrzymanych po 29 h ługowania.

Tabela 5.19

Zawartość jonów metali w roztworach po 29 h ekstrakcji

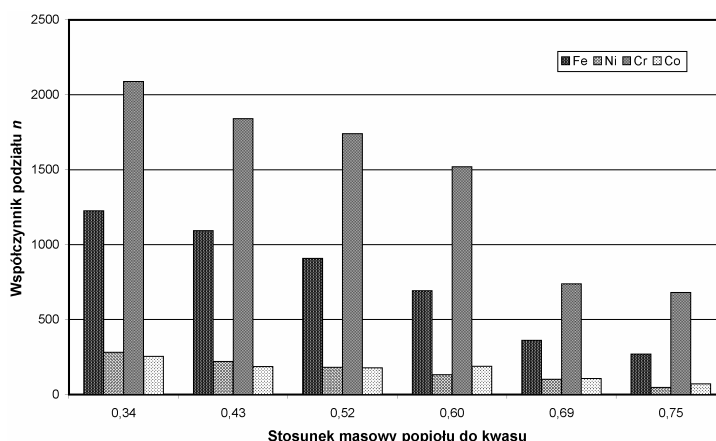
Składnik	Stosunek masowy popiołu do kwasu azotowego					
	0,34	0,43	0,52	0,60	0,69	0,75
	Zawartość jonów metalu w roztworze [g/dm^3]					
Fe^{3+}	1,92	2,30	2,47	2,38	2,50	2,42
Ca^{2+}	34,9	48,2	58,3	57,5	61,8	62,9
Mg^{2+}	3,27	4,23	5,05	5,76	7,00	7,63
Zn^{2+}	0,72	0,91	1,02	1,20	0,76	1,26
Cu^{2+}	0,100	0,121	0,141	0,152	0,099	0,153
Ni^{2+}	0,006	0,008	0,009	0,010	0,007	0,011
Cr^{3+}	0,0035	0,0041	0,0039	0,0034	0,0037	0,0029
Cd^{2+}	0,0038	0,0046	0,0055	0,0060	0,00224	0,00188
Co^{2+}	0,0021	0,0030	0,0024	0,0021	0,0021	0,0019
Pb^{2+}	0,038	0,047	0,055	0,049	0,033	0,022
Hg^{2+}	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	—

Badania wykazały, że proces ługowania z zastosowaniem kwasu azotowego pozwala na zmniejszenie zawartości metali w stosunku do fosforu w otrzymanych ekstraktach. W przypadku wszystkich metali badanych w popiele stosunek masowy jonów metali do jonów PO_4^{3-} (wyrażony jako $m_{\text{Me}}/m_{\text{PO}_4^{3-}}$) w osadach po ługowaniu $S_{s_{\text{Me}}}$, jest wyższy niż w roztworach $S_{r_{\text{Me}}}$.

Na rysunkach 5.38 i 5.39 przedstawiono zmiany współczynników podziału jonów metali $n_{\text{Me}} = S_{s_{\text{Me}}}/S_{r_{\text{Me}}}$ pomiędzy osadami a ekstraktami, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu.

Zawartość jonów metali w osadach po 29 h ekstrakcji

Składnik	Stosunek masowy popiołu do kwasu azotowego					
	0,34	0,43	0,52	0,60	0,69	0,75
	Zawartość jonów metalu w osadzie [%]					
Ca ²⁺	1,98	2,78	3,25	2,94	3,62	4,50
Mg ²⁺	0,36	0,40	0,33	0,38	0,42	0,51
Zn ²⁺	0,64	0,64	0,65	0,62	0,62	0,62
Cu ²⁺	0,0382	0,0385	0,0390	0,0398	0,0406	0,0422
Ni ²⁺	0,019	0,019	0,019	0,020	0,019	0,019
Cr ³⁺	0,082	0,081	0,079	0,078	0,073	0,072
Cd ²⁺	0,0007	0,0013	0,0009	0,0009	0,0011	0,0008
Co ²⁺	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,005
Pb ²⁺	0,008	0,008	0,011	0,015	0,011	0,012
Hg ²⁺	–	–	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	–



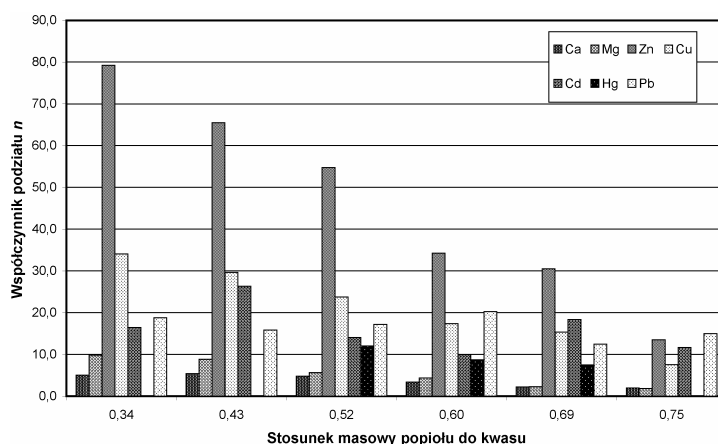
Rys. 5.38. Zmiany współczynnika podziału n pomiędzy osadami a ekstraktem, po 29 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu azotowego dla jonów metali: Fe, Ni, Cr, Co

Najwyższy współczynnik podziału jonów metali pomiędzy osadem a ekstraktem uzyskano dla chromu. Jego zawartość w stosunku do fosforu w osadach jest od 600 do 2000 razy wyższa niż w roztworach po ługowaniu.

Zauważono ponadto, że wraz ze wzrostem stosunku masowego popiołu do kwasu współczynnik podziału ulega obniżeniu dla wszystkich metali. Wynika to ze spadku stopnia wylugowania fosforu z popiołu i wzrostu jego zawartości w osadach po zakończeniu procesu.

Na stopień wylugowania metali z popiołów znaczący wpływ powinno mieć stężenie kwasu. Dlatego też zdecydowano się przeprowadzić badania wpływu stężenia kwasu azotowego na stopień wylugowania jonów PO_4^{3-} oraz zawartości jonów metali w końcowych ekstraktach. Za punkt wyjściowy wybrano doświad-

czenie, w którym stopień wylugowania fosforu osiągnął 94%, a stosunek masowy popiołu do kwasu wynosił 0,60.



Rys. 5.39. Zmiany współczynnika podziału n pomiędzy osadami a ekstraktem, po 29 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu azotowego dla jonów metali: Ca, Mg, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb

W tym celu odważono 35 g popiołu P_{950} , z którego sporządzano zawiesinę dodając 60 g wody (poprzednio 40 g). Zawiesinę mieszano mieszadłem magnetycznym przez 40 min, po czym do zawiesiny wprowadzano 13,0 cm³ kwasu azotowego. Stężenie HNO₃ w roztworze uległo obniżeniu z 20,40% do 15,24% (z 3,64 do 2,71 mol/dm³). Proces ługowania prowadzono przez 29 h od chwili wprowadzenia kwasu. W tabeli 5.21 zestawiono porównanie parametrów procesów.

Tabela 5.21

Porównanie parametrów procesu ługowania popiołu kwasem azotowym

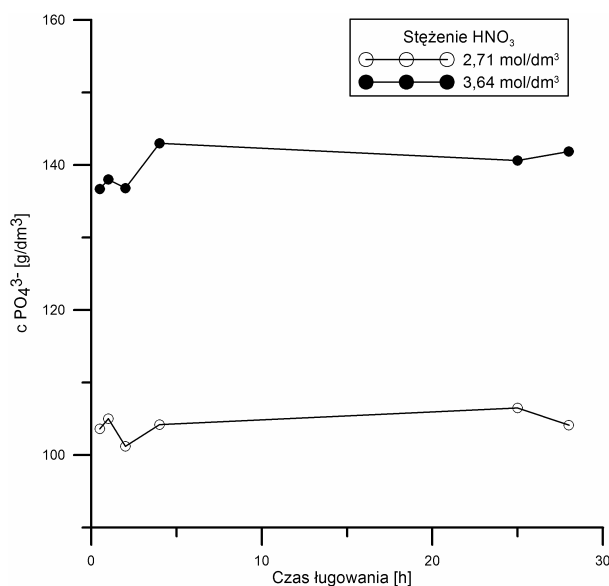
Masa popiołu [g]	Stosunek masowy popiołu do kwasu	Masa roztworu [g]	Stężenie HNO ₃ [mol/dm ³]
35	0,60	58,12	3,64
	0,45	78,12	2,71

Na rysunku 5.40 przedstawiono porównanie zmian stężenia jonów PO₄³⁻ w ciągu 28 h ługowania popiołu kwasem azotowym o stężeniu 2,71 i 3,64 mol/dm³. Rysunek 5.41 prezentuje porównanie zmian stężenia jonów żelaza oraz stosunku masowego Fe³⁺/PO₄³⁻ w ekstraktach.

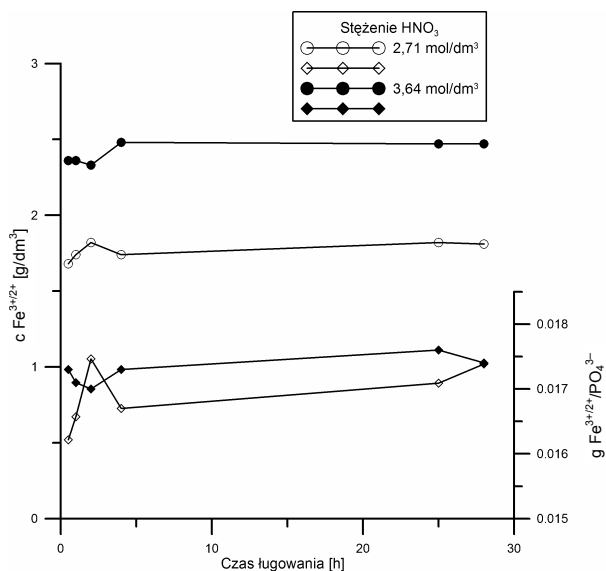
Zawartość jonów PO₄³⁻ w roztworze po ługowaniu popiołu kwasem azotowym o stężeniu 2,71 mol/dm³ jest o ok. 23% niższa niż w roztworze po ługowaniu tej samej ilości popiołu kwasem o stężeniu 3,64 mol/dm³.

W tabeli 5.22 zestawiono zawartości PO₄³⁻ i Fe^{3+/2+} oznaczone w odmytych i wysuszonych osadach otrzymanych przez odwirowanie próbek zawiesiny pobie-

ranych w trakcie ługowania. Z kolei w tabeli 5.23 przedstawiono porównanie zawartości jonów metali w roztworach i osadach po ługowaniu.



Rys. 5.40. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} podczas ługowania popiołów kwasem azotowym o stężeniu 2,71 i 3,64 mol/dm³



Rys. 5.41. Zmiany stężenia jonów żelaza i stosunku masowego $\text{Fe}^{3+}/\text{PO}_4^{3-}$ podczas ługowania popiołów kwasem azotowym o stężeniu 2,71 i 3,64 mol/dm³

Obniżenie stężenia kwasu nie wywołało znaczącego wpływu na uzyskiwane wyniki. Wbrew oczekiwaniom nie zaobserwowano również istotnych zmian w przebiegu ługowania jonów metali.

Tabela 5.22

Porównanie zawartości PO_4^{3-} i jonów żelaza w próbkach osadu pobieranego podczas ługowania

Stężenie kwasu [mol/dm ³]	Czas ługowania [h]	PO_4^{3-} [%]	$\text{Fe}^{3+/2+}$ [%]
2,71	0,5	1,81	27,3
	4	1,93	27,2
	29	1,83	23,9
3,64	0,5	2,18	25,5
	4	2,86	24,7
	29	2,06	24,9

Tabela 5.23

Porównanie stężeń jonów metali w roztworze po ługowaniu oraz ich zawartości w osadzie po ługowaniu kwasem azotowym o stężeniu 2,71 i 3,64 mol/dm³

Stężenie HNO_3 [mol/dm ³]		Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}
2,71	roztwór [g/dm ³]	0,82	0,113	0,0061	0,0056	0,0022	0,0023	–	0,019
	osad [%]	0,59	0,041	0,021	0,106	0,0005	0,006	–	0,009
3,64	roztwór [g/dm ³]	1,20	0,152	0,010	0,0034	0,0060	0,0021	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,049
	osad [%]	0,62	0,040	0,020	0,078	0,0009	0,006	$5 \cdot 10^{-6}$	0,015

Wyniki uzyskane w badaniach z wykorzystaniem kwasu azotowego potwierdziły możliwość ługowania związków fosforu z popiołów. Na przydatność metody odzysku fosforu z osadów ściekowych wpływa jednak nie tylko stopień odzysku fosforu, ale również przydatność uzyskanych ekstraktów. Zdecydowano się zatem na przeprowadzenie prób wydzielania związków fosforu z ekstraktów. Z uwagi na stosunkowo wysoką zawartość wapnia w roztworach po ługowaniu jako czynnik strącający wybrano mleko wapienne. Podstawowym założeniem tego etapu badań było znalezienie warunków sprzyjających wytrącaniu z ekstraktów dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia. Z prowadzonych wstępnie badań [220, 221] wynika, że proces otrzymywania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia należy prowadzić przy pH ~4.

Badania prowadzono na roztworach modelowych. Stężenia wszystkich analizowanych składników były podobne do ich stężeń w ekstraktach po ługowaniu popiołu P_{950} kwasem azotowym o stężeniu $2,71 \text{ mol/dm}^3$. Nie zdecydowano się na prowadzenie badań wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) z roztworu o stężeniu $3,64 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ z powodu samoczynnego wytrącania się osadów z roztworu, co mogło wpływać na poprawność uzyskiwanych wyników. Skład roztworu modelowego podano w tabeli 5.24.

Tabela 5.24

Skład roztworu modelowego do badań wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z roztworu zawierającego kwas azotowy

Składnik	Roztwór modelowy	Składnik	Roztwór modelowy
$\text{PO}_4^{3-} [\text{g/dm}^3]$	105	$\text{Pb}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	16,0
$\text{HNO}_3 [\%]$	13,11	$\text{Co}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	3,27
$\text{Fe}^{3+} [\text{g/dm}^3]$	1,82	$\text{Cd}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	2,28
$\text{Ca}^{2+} [\text{g/dm}^3]$	40,1	$\text{Ni}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	7,60
$\text{Mg}^{2+} [\text{g/dm}^3]$	5,05	$\text{Zn}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	806
$\text{Cr}^{3+} [\text{mg/dm}^3]$	9,54	$\text{Cu}^{2+} [\text{mg/dm}^3]$	110

Strącanie prowadzono dozując małymi porcjami roztwór 6% mleka wapiennego do 80 cm^3 roztworu modelowego, przy ciągłym mieszaniu mieszadłem magnetycznym z prędkością 300 obr./min. Po zakończeniu dozowania zawiesinę mieszano przez 2 h z prędkością obrotową 400 obr./min. Uzyskaną zawiesinę sączone na lejku Büchnera. Warunki prowadzonych badań, wpływ pH na udział fazy stałej w zawieszynie oraz sprawność usunięcia jonów fosforanowych z roztworu przedstawiono w tabeli 5.25.

Tabela 5.25

Warunki strącania dihydratu wodorofosforanu wapnia(V) z roztworu modelowego zawierającego kwas azotowy oraz sprawność usunięcia jonów PO_4^{3-} z roztworu

pH	Masa roztworu [g]	Dodatek zawiesiny Ca(OH)_2 [g]	Masa CaO [g]	Sprawność usunięcia jonów PO_4^{3-} [%]
3,02	96,23	39,60	2,38	7,53
4,08	97,18	80,96	4,86	78,94
7,32	96,27	106,88	6,14	96,54

Oddzielony osad przemywano 100 cm^3 wody redestylowanej i doprowadzano do stanu powietrzno-suchego, pozostawiając w temperaturze pokojowej, do uzyskania stałej masy. Skład wydzielonych osadów, jak również filtratów, zestawiono w tabeli 5.26.

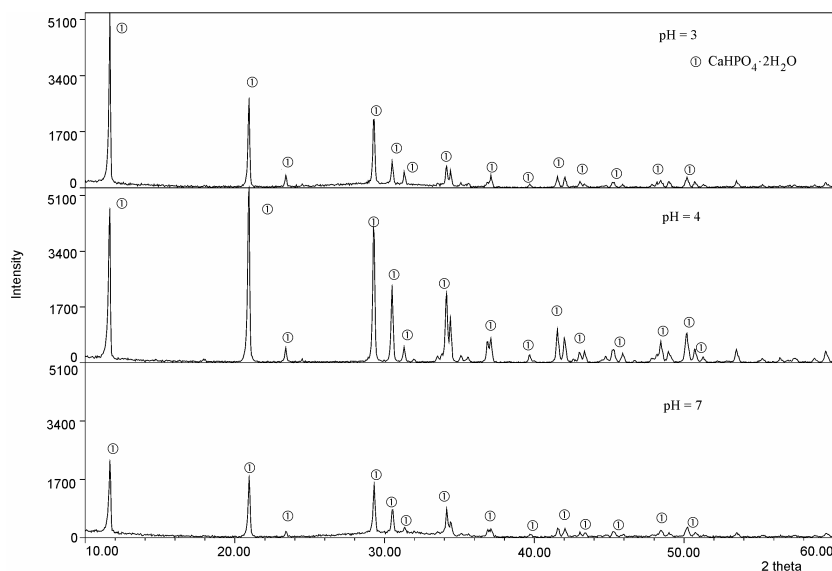
Na podstawie analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono, że otrzymany osad to dihydrat wodorofosforanu(V) wapnia. Porównanie widm osadów,

otrzymanych z roztworów przy różnym pH, zestawiono na rys. 5.42. Na rysunkach 5.43 i 5.44 zamieszczono wyniki analizy termicznej osadów otrzymanych przy pH równym odpowiednio 4 i 7.

Tabela 5.26

Skład filtratów oraz osadów po zakończeniu wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z roztworów modelowych

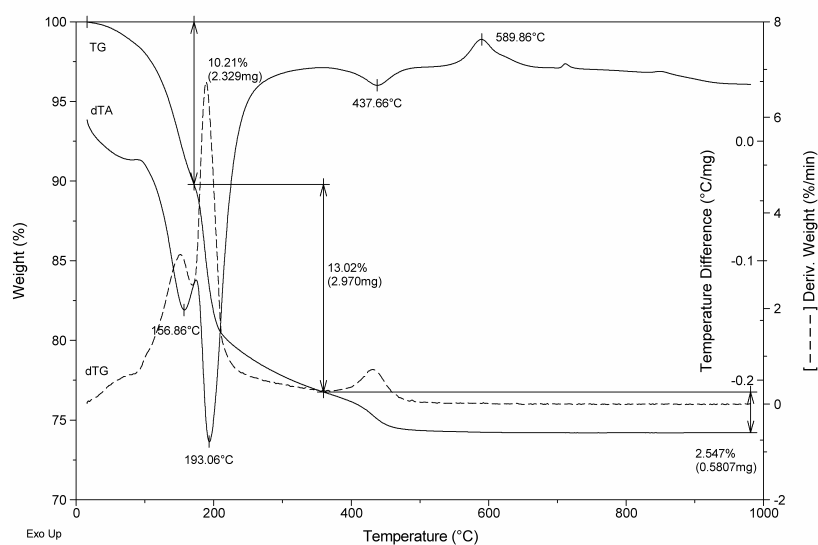
FILTRAT				OSAD			
Składnik	Skład roztworu [g/dm ³]			Składnik	Skład osadu [%]		
pH	3,02	4,08	7,32	pH	3,02	4,08	7,32
PO ₄ ³⁻	63,31	0,866	0,018	PO ₄ ³⁻	50,59	54,40	52,64
Fe ^{3+/2+}	0,0073	0,000113	p.w.m	Fe	1,28	1,012	0,731
Ca ²⁺	0,625	0,0565	0,00267	Ca	16,74	18,08	17,87
Mg ²⁺	3,526	2,825	1,806	Mg	0,0226	0,0194	0,627
	[mg/dm ³]			N(NO ₃ ⁻)	–	0,0335	1,595
Cr ³⁺	1,367	0,393	0,291	Cr	0,0202	0,08746	0,00303
Pb ²⁺	3,20	1,91	2,03	Pb	0,1077	0,00834	0,00663
Co ²⁺	2,051	1,635	0,604	Co	0,00109	0,000544	0,000995
Cd ²⁺	1,04	0,564	0,144	Cd	0,00193	0,000552	0,000663
Ni ²⁺	2,895	3,978	0,997	Ni	0,001035	0,000562	0,00311
Zn ²⁺	481	193,44	0,123	Zn	0,635	0,315	0,357
Cu ²⁺	57,02	10,712	0,292	Cu	0,147	0,047	0,0458



Rys. 5.42. Dyfraktogramy osadów wytrąconych z roztworów modelowych przy różnych wartościach pH

Sample: DCP z HNO₃ pH=4
Size: 22.8055 mg

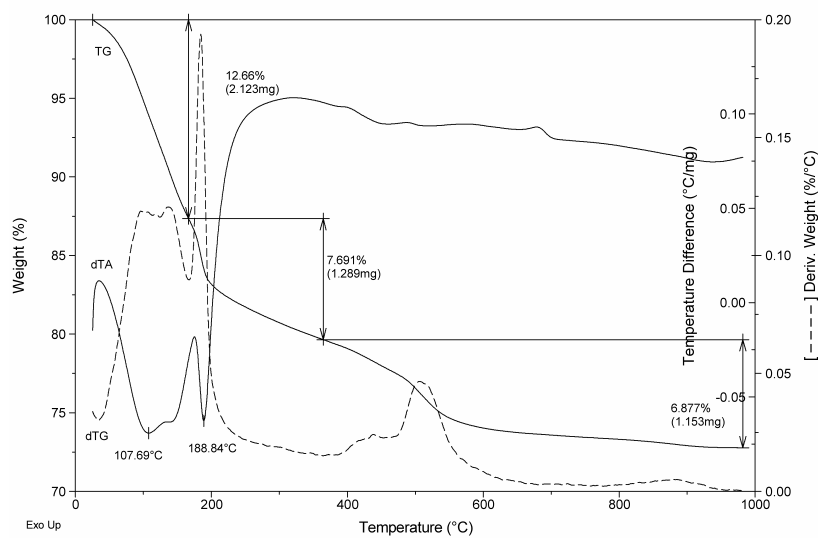
TGA-DTA



Rys. 5.43. Wynik analizy termograwimetrycznej osadu wytrąconego przy pH = 4

Sample: DCP z HNO₃ pH=7
Size: 16.7669 mg

TGA-DTA



Rys. 5.44. Wynik analizy termograwimetrycznej osadu wytrąconego przy pH = 7

Produkt otrzymany przy pH 4 to czysty dihydrat wodorofosforanu(V) wapnia. Potwierdza to zarówno analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej, jak i analiza termiczna. W osadzie wytrąconym przy pH = 7 wzrasta zawartość fazy amorficznej. Analiza termiczna osadu wytrąconego przy pH = 7 także wskazuje na zanieczyszczenie produktu.

Zawartość P_2O_5 w osadach waha się w granicach 37,8–40,7% (16,5–17,7% P), a zawartość wapnia 16,74–18,8%. Otrzymane osady cechuje również wysoka rozpuszczalność w 0,4% kwasie solnym oraz 2% roztworze kwasu cytrynowego, będących miarą przyswajalności fosforu w fosforanach paszowych i nawozach [200, 201]. Rozpuszczalności te wynoszą odpowiednio 83,1 i 98,9% dla osadów wytrączanych przy pH = 4, oraz 95,2 i 99,2% dla osadów strąconych przy pH = 7.

Przy pH = 7 w produkcie wzrasta zawartość zanieczyszczeń jonami metali w roztworze. O przydatności otrzymanego produktu, oprócz zawartości głównych składników, fosforu i wapnia, decydować będzie zanieczyszczenie metalami ciężkimi. W tabeli 5.27 porównano zawartości ołowiu i kadmu w otrzymanych osadach, z wymaganiami dla fosforanów paszowych i nawozów mineralnych [88, 201].

Tabela 5.27

Porównanie zawartości metali ciężkich w osadach z wymaganiami dla fosforanów paszowych i nawozów

Metal	Zawartość w osadach [%]		Zawartość dopuszczalna [%]	
	pH = 4,08	pH = 7,32	fosforany paszowe	nawozy
Pb	0,00834	0,00663	0,0030	0,0140
Cd	0,000552	0,000663	0,0010	0,0050

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że otrzymane osady dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia spełniają wymagania stawiane nawozom. W przypadku fosforanów do celów paszowych przekroczone zostały dopuszczalne zawartości dla ołowiu.

Wykorzystanie kwasu azotowego pozwala skutecznie wydzielić związki fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych. Jednak z uwagi na koszt kwasu, bardziej korzystne wydaje się bezpośrednie wykorzystanie otrzymanych ekstraktów do produkcji nawozów typu NP. Wówczas cały ładunek metali ciężkich zawartych w ekstraktach przechodziłby do produktu końcowego. Dlatego też konieczne stało się znalezienie innego czynnika ługującego. Do dalszych badań wytypowano kwas fosforowy. Wprawdzie jest on droższy od azotowego, jednak spodziewano się uzyskać ekstrakty o niższej zawartości metali ciężkich w stosunku do fosforu. Ponadto wprowadzone jony fosforanowe będzie można łatwo wytrącić z roztworu, otrzymując wodorofosforan(V) wapnia.

5.4.2. ŁUGOWANIE KWASEM FOSFOROWYM

Kwas fosforowy jest zaliczany do mocnych kwasów, ale jedynie pierwszy stopień dysocjacji H_3PO_4 daje jony wodorowe o stężeniu właściwym dla mocnych kwasów. Aby możliwe było porównanie wyników z ługowania kwasem fosforowym z uzyskanymi dla HNO_3 , zdecydowano, że prowadzone będzie ono przy zachowaniu zbliżonych warunków kwasem fosforowym o stężeniu $\sim 3,6 \text{ mol/dm}^3$.

W badaniach wykorzystano popiół z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” P_{950} , wykorzystywany wcześniej w próbach z kwasem azotowym. Skład popiołu zawiera tabela 5.17.

O ile w przypadku kwasu azotowego w roztworze po ługowaniu oznaczano wyłącznie jony fosforanowe pochodzące z popiołu, to w przypadku zastosowania kwasu fosforowego konieczne jest wyznaczenie różnicy pomiędzy początkową zawartością jonów PO_4^{3-} w roztworze, a stężeniem po zakończeniu ługowania. Dlatego też zastosowano zmodyfikowaną procedurę przygotowania roztworu kwasu fosforowego i ługowania.

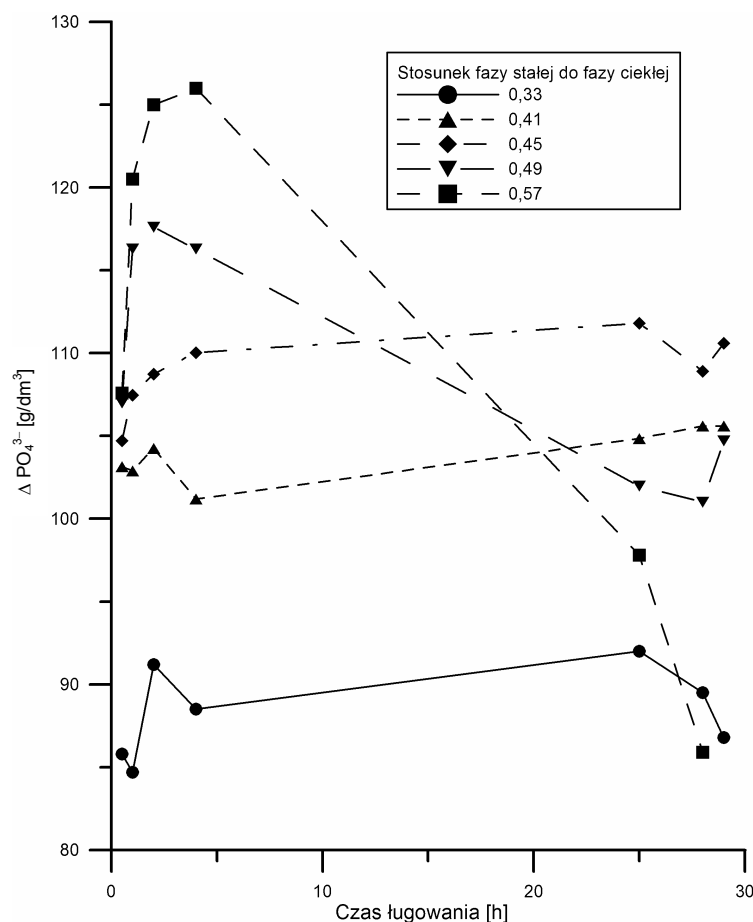
Pierwszym etapem było przygotowanie roztworu H_3PO_4 o żądanym stężeniu. Roztwór sporządzono z kwasu fosforowego cz.d.a. o stężeniu 90,7% H_3PO_4 . Na drodze pH-metrycznego miareczkowania otrzymanego kwasu stwierdzono, że jego stężenie wyniosło $3,675 \text{ mol/dm}^3$. Ługowanie prowadzono dodając do określonej naważki P_{950} (odpowiednio 20,0; 25,0; 27,5; 30,0; 35,0 g) 60,9 g roztworu kwasu (0,1890 mola H_3PO_4). Stosunki masowe popiołu do roztworu kwasu fosforowego wynosiły odpowiednio: 0,33; 0,41; 0,45; 0,49; 0,57.

Podobnie jak w przypadku kwasu azotowego, proces prowadzono przez 29 h od chwili wprowadzenia kwasu. Każdorazowo, po odpowiednio: 0,5, 1, 2, 4, 25, 28 h pobierano 1,8 ml jednorodnej zawiesiny, którą rozdzielano na drodze wirowania i oznaczano zawartości PO_4^{3-} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Po zakończeniu doświadczenia zawiesinę rozdzielano przez odwirowanie. W ekstraktach oraz osadach oznaczano, oprócz składników podstawowych, zawartość metali Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Co, Pb.

Na rysunku 5.45 przedstawiono zmiany stężenia jonów fosforanowych w roztworze podczas ługowania. Ze względu na jony wprowadzone z kwasem na wykresie zamieszczono zmianę stężenia, wyrażoną jako ΔPO_4^{3-} , obejmującą wyłącznie przyrost stężenia jonów pochodzących z popiołu.

Stwierdzono, że ze wzrostem stosunku masowego popiołu do kwasu fosforowego w zakresie 0,33–0,45 rośnie zawartość jonów PO_4^{3-} w ekstrakcie. Ługowanie przebiega wolniej niż w przypadku zastosowania kwasu azotowego. Maksymalny przyrost stężenia stwierdzono po upływie 2–4 h.

Przy stosunku masowym wyższym niż 0,45 stężenie jonów PO_4^{3-} , po osiągnięciu wartości maksymalnych w ciągu pierwszych 4 h procesu, z upływem czasu zaczyna spadać. Zaobserwowano również wytrącanie się wtórnych osadów. Szczególnie wyraźny spadek stężenia jonów PO_4^{3-} stwierdzono przy stosunku masowym popiołu do fazy ciekłej równym 0,57.



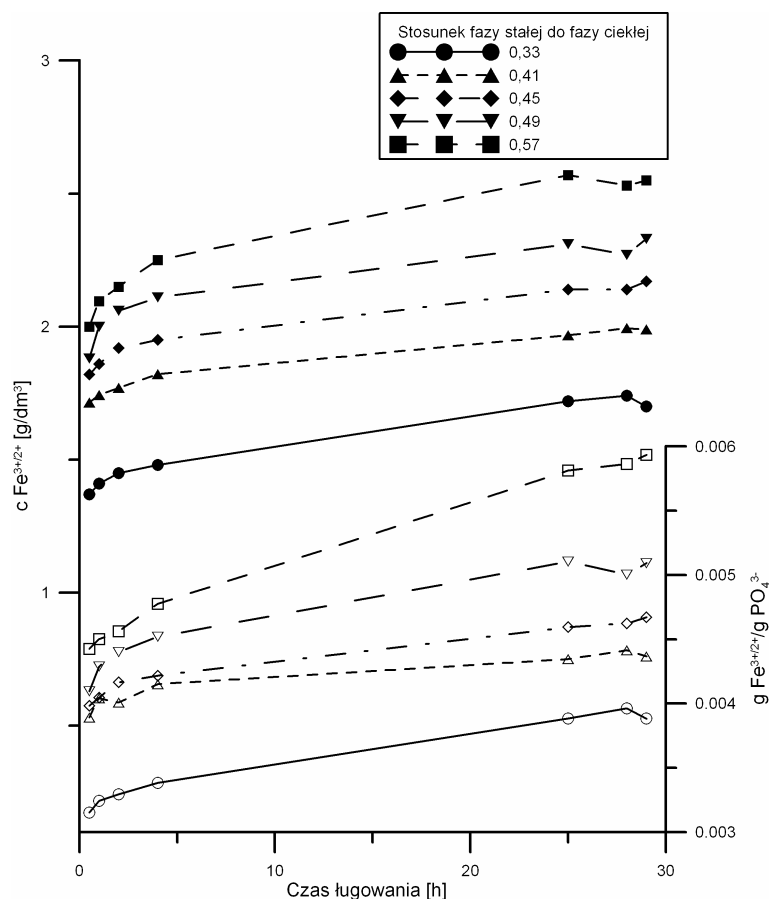
Rys. 5.45. Przyrost stężenia jonów PO_4^{3-} w roztworze, podczas 28 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu fosforowego

Na rysunku 5.46 przedstawiono zmiany stężenia jonów żelaza w roztworze oraz zmiany stosunku masowego $\text{Fe}^{3+/2+}/\text{PO}_4^{3-}$.

Stężenie jonów żelaza w roztworze wzrasta z upływem czasu ługowania, niezależnie od stosunku masowego popiołu do kwasu. Wzrasta również stosunek masowy $\text{Fe}/\text{PO}_4^{3-}$. W porównaniu z serią badań z kwasem azotowym stosunek ten jest o rząd wielkości niższy. Wynika to z zastosowania kwasu fosforowego, czyli z czterokrotnie wyższego stężenia jonów PO_4^{3-} w ekstraktach.

Podobnie jak w pierwszej serii badań, za szczególnie ważne uznano określenie składu pozostałości po ługowaniu. W tabeli 5.28 zestawiono zawartości jonów żelaza i PO_4^{3-} w osadach oddzielonych po 29 h procesu.

Porównując wyniki uzyskane podczas badań z kwasem azotowym, zauważono, że zawartość PO_4^{3-} w osadach po ługowaniu jest nieznacznie wyższa. Dla



Rys. 5.46. Zmiany stężenia jonów żelaza (symbole pełne) oraz stosunku masowego $\text{Fe}^{3+/2+}/\text{PO}_4^{3-}$ (symbole puste), w roztworze podczas 28 h ługowania, w zależności od stosunku masowego popiołu do kwasu fosforowego

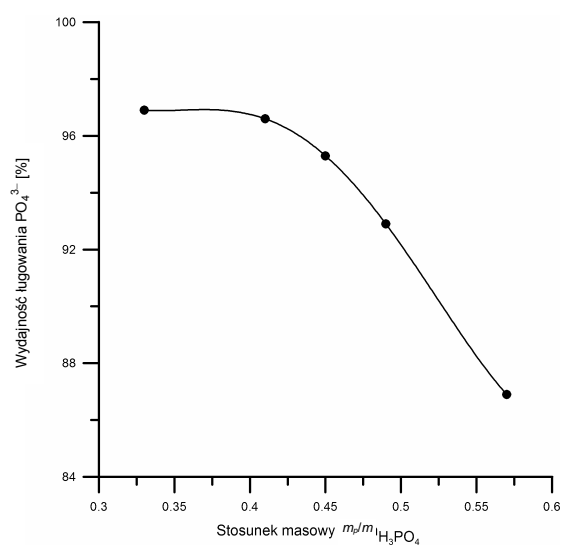
stosunków masowych popiołu do kwasu fosforowego równych 0,33 i 0,41 zawartość utrzymuje się poniżej 2%. Wraz ze wzrostem zawartości fazy ciekłej w zawieszynie zawartość fosforu w osadach rośnie, osiągając ok. 6% przy stosunku masowym 0,57. Na rysunku 5.47 przedstawiono zmiany stopnia wylugowania fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych, z wykorzystaniem kwasu fosforowego.

Przy wzroście stosunku masowego popiołu do kwasu sprawność ługowania znacznie spada. W zakresie od 0,33 do 0,49 wydajność ługowania przekracza 90%. Przy wyższych zawartościach popiołu w zawieszynie wydajność procesu znacznie spada. Przy stosunku masowym 0,57 sprawność wylugowania związków fosforu obniża się do poziomu 87%. Zaobserwowano przy tym, że z roztworu zaczął wytrącać się biały osad.

Tabela 5.28

Zawartości PO_4^{3-} i jonów żelaza w osadach pozostałych po ługowaniu popiołu P_{950} kwasem fosforowym

Stosunek masowy	Czas ługowania [h]	PO_4^{3-} [%]	$\text{Fe}^{3+/2+}$ [%]
0,33	0,5	1,80	27,1
	4	1,69	27,5
	29	1,38	26,0
0,41	0,5	1,94	27,0
	4	1,84	27,1
	29	1,62	27,4
0,45	0,5	2,60	26,4
	4	2,18	27,1
	29	2,40	27,2
0,49	0,5	3,30	26,1
	4	2,81	27,2
	29	3,14	26,2
0,57	0,5	6,86	24,8
	4	5,64	25,2
	29	5,44	25,8



Rys. 5.47. Wpływ stosunku masowego popiołu do kwasu fosforowego na stopień wylugowania jonów PO_4^{3-} z popiołu

W tabelach 5.29 i 5.30 zamieszczono zawartości jonów metali w roztworach i osadach po ługowaniu.

Stężenia jonów metali w roztworach po ługowaniu kwasem fosforowym są porównywalne z odpowiednimi wartościami w ekstraktach otrzymanych z wyko-

rzystaniem kwasu azotowego. Jednak z uwagi na znacznie wyższe stężenie jonów PO_4^{3-} w ekstraktach ich przydatność do wytwarzania fosforanów wapnia powinna być większa.

Tabela 5.29

Zawartość jonów metali w roztworach po 29 h ekstrakcji kwasem fosforowym

Składnik	Stosunek masowy popiołu do kwasu fosforowego				
	0,33	0,41	0,45	0,49	0,57
	Zawartość metalu w roztworze po ługowaniu [g/dm ³]				
$\text{Fe}^{3+/2+}$	1,70	1,99	2,17	2,33	2,55
Ca^{2+}	35,38	41,25	48,5	49,00	48,5
Mg^{2+}	3,63	4,63	4,93	5,66	6,54
Zn^{2+}	0,662	0,87	1,22	0,982	1,22
Cu^{2+}	0,089	0,13	0,167	0,137	0,167
Ni^{2+}	0,0054	0,0063	0,0083	0,0068	0,0083
Cr^{3+}	0,0074	0,009	0,0116	0,010	0,0116
Cd^{2+}	0,0036	0,004	0,006	0,005	0,006
Co^{2+}	0,0042	0,0046	0,0061	0,0052	0,0061
Pb^{2+}	0,030	0,035	0,037	0,0354	0,037

Tabela 5.30

Zawartość jonów metali w osadach po 29 h ekstrakcji kwasem fosforowym

Składnik	Stosunek masowy popiołu do kwasu fosforowego				
	0,33	0,41	0,45	0,49	0,57
	Zawartość metalu w osadzie po ługowaniu [%]				
Ca^{2+}	2,12	2,25	2,63	3,39	4,23
Mg^{2+}	0,391	0,410	0,420	0,42	0,390
Zn^{2+}	0,639	0,687	0,588	0,389	0,390
Cu^{2+}	0,0412	0,041	0,039	0,041	0,039
Ni^{2+}	0,0204	0,019	0,018	0,019	0,018
Cr^{3+}	0,120	0,131	0,091	0,115	0,091
Cd^{2+}	0,0008	0,0008	0,0012	0,0011	0,0012
Co^{2+}	0,00546	0,00609	0,0053	0,0056	0,0053
Pb^{2+}	0,01497	0,0147	0,0100	0,0091	0,0100

Ponieważ zauważono, że przy wyższych stężeniach kwasu fosforowego z ekstraktów wydzielają się wtórne osady, zdecydowano się na sprawdzenie wpływu stężenia kwasu na stopień wylugowania związków fosforu z popiołu. Próby prowadzono wg takiej samej procedury obniżając tylko stężenie kwasu fosforowego z 3,68 do 2,684 mol/dm³. Warunki prowadzenia procesu ługowania zestawiono w tabeli 5.31.

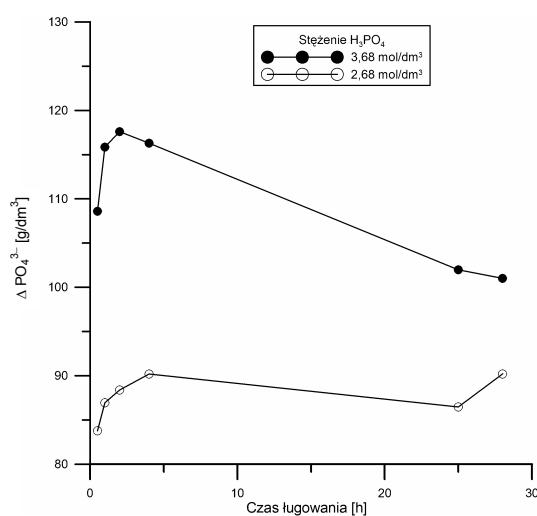
Na rysunku 5.48 przedstawiono porównanie zmian stężenia jonów PO_4^{3-} podczas ługowania popiołu kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 i 3,68 mol/dm³.

Z kolei na rys. 5.49 porównano zmiany stężenia żelaza oraz stosunku masowego $\text{Fe}^{3+/2+}/\text{PO}_4^{3-}$ w otrzymanych ekstraktach.

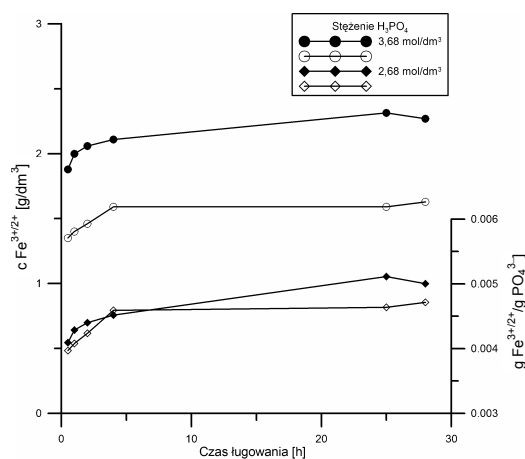
Tabela 5.31

Porównanie parametrów procesu ługowania popiołu kwasem fosforowym

Masa popiołu P_{950} [g]	Stosunek masowy popiołu do kwasu	Masa roztworu H_3PO_4 [g]	Stężenie H_3PO_4 [mol/dm ³]
30,00	0,49	60,93	3,68
30,00	0,37	80,93	2,68



Rys. 5.48. Zmiany stężenia jonów PO_4^{3-} podczas ługowania popiołów kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 i 3,68 mol/dm³



Rys. 5.49. Zmiany stężenia jonów żelaza i stosunku masowego $\text{Fe}^{3+/2+}/\text{PO}_4^{3-}$ podczas ługowania popiołów kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 i 3,68 mol/dm³

Obniżenie stężenia kwasu fosforowego skutkuje niższym przyrostem stężenia jonów PO_4^{3-} w ekstraktach. Niższe jest również stężenie żelaza w roztworze. Jednak stosunek masowy $\text{Fe}^{3+/2+}/\text{PO}_4^{3-}$ w ekstraktach, otrzymanych przy różnym stężeniu kwasu, jest porównywalny. Oznacza to, że stopień wylugowania fosforu i żelaza z popiołów jest podobny, bez względu na stężenie kwasu fosforowego. W tabeli 5.32 zestawiono porównanie zawartości jonów żelaza i PO_4^{3-} w osadach pozostałych po ługowaniu, przy różnym stężeniu kwasu fosforowego, a w tabeli 5.33 porównanie zawartości metali w osadach i ekstraktach.

Tabela 5.32

Porównanie zawartości PO_4^{3-} i jonów żelaza w próbkach osadu pobieranego podczas ługowania kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 i 3,68 mol/dm³

Stężenie kwasu [mol/dm ³]	Czas ługowania [h]	PO_4^{3-} [%]	$\text{Fe}^{3+/2+}$ [%]
2,68	0,5	3,55	26,4
	4	2,49	27,4
	29	2,46	26,9
3,68	0,5	3,30	26,1
	4	2,81	27,2
	29	3,14	26,2

Tabela 5.33

Porównanie stężeń jonów metali w roztworze po ługowaniu oraz ich zawartości w osadzie po ługowaniu kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 i 3,68 mol/dm³

Stężenie H_3PO_4 [mol/dm ³]		Zn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}
2,68	roztwór [g/dm ³]	0,726	0,109	0,0052	0,074	0,0037	0,0039	0,026
	osad [%]	0,615	0,044	0,015	0,135	0,00072	0,0055	0,0056
3,68	roztwór [g/dm ³]	0,982	0,137	0,0068	0,098	0,0050	0,0052	0,035
	osad [%]	0,636	0,041	0,019	0,115	0,00107	0,0056	0,0091

Z danych przedstawionych w tabeli 5.33 wynika, że w roztworze po ługowaniu kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 mol/dm³, w porównaniu z roztworem po ługowaniu kwasem o stężeniu 3,68 mol/dm³ H_3PO_4 , stężenia jonów metali ulegają obniżeniu o ok. 25%. Spadek tych stężeń można przypisać jedynie zwiększeniu o ok. 25% objętości mieszaniny kwasu użytej do ługowania. Zawartości metali w osadach są porównywalne. Tylko w przypadku jonów ołowiu i kadmu zauważono wyraźny wzrost ich zawartości w osadach, co może świadczyć o spadku stopnia ekstrakcji tych metali wraz ze spadkiem stężenia kwasu.

Stwierdzono, że rozcieńczenie kwasu fosforowego wpłynęło korzystnie na stopień wylugowania jonów PO_4^{3-} z popiołu, który wzrósł z wartości 92,9 do 96,1%. Stężenie jonów żelaza w ekstraktach uległo obniżeniu o ok. 30%, z 2,33 do 1,65 g/dm³. Dodatkową korzyścią z zastosowania rozcieńczonego kwasu fosforowego jest eliminacja przesyceń roztworu w trakcie i po lugowaniu oraz związanych z nim wytrącaniem się osadów.

Podobnie jak w przypadku badań z wykorzystaniem kwasu azotowego, zdecydowano się na przeprowadzenie prób wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z roztworu modelowego. Celem badań było określenie najkorzystniejszych parametrów procesu, sprawdzenie skuteczności wytrącania jonów PO_4^{3-} oraz zbadanie zawartości metali w produkcie końcowym. Roztwór modelowy przygotowano w taki sposób, aby jego skład odpowiadał roztworowi otrzymanemu w wyniku lugowania popiołu kwasem fosforowym o stężeniu 2,68 mol/dm³ przy stosunku masowym popiołu do kwasu równym 0,37. Skład roztworu modelowego zamieszczono w tabeli 5.34.

Strącanie prowadzono wg tej samej metodyki, co w próbach z kwasem azotowym, dozując do roztworu modelowego 6% roztwór mleka wapiennego. Warunki prowadzonych badań przedstawiono w tabeli 5.35. W tabeli 5.36 zestawiono skład osadów, a w tabeli 5.37 skład filtratów pozostałych po oddzieleniu osadów.

Tabela 5.34

Skład roztworu modelowego do wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia

Składnik	Roztwór modelowy	Składnik	Roztwór modelowy
PO_4^{3-} [g/dm ³]	345	Pb^{2+} [mg/dm ³]	26,4
HNO_3 [%]	–	Co^{2+} [mg/dm ³]	4,40
Fe^{3+} [g/dm ³]	1,64	Cd^{2+} [mg/dm ³]	3,20
Ca^{2+} [g/dm ³]	40,8	Ni^{2+} [mg/dm ³]	7,60
Mg^{2+} [g/dm ³]	4,30	Zn^{2+} [mg/dm ³]	730
Cr^{3+} [mg/dm ³]	10,0	Cu^{2+} [mg/dm ³]	111,3

Tabela 5.35

Warunki strącania dihydratu wodorofosforanu wapnia(V) z roztworu modelowego oraz sprawność usunięcia jonów PO_4^{3-}

pH	Masa roztworu [g]	Dodatek zawiesziny $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g]	Masa CaO [g]	Sprawność usunięcia jonów PO_4^{3-} [%]
2,53	99,50	53,20	3,92	5,70
3,08	99,43	123,11	7,39	56,42
4,06	100,04	168,45	10,11	85,60
7,04	99,55	182,29	10,94	95,30

Tabela 5.36

Skład filtratów po zakończeniu wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z roztworów modelowych

Składnik	Skład roztworu			
pH	2,53	3,08	4,06	7,04
PO_4^{3-} [g/dm ³]	206,18	63,5	15,45	1,57
Fe^{3+} [mg/dm ³]	876	19,8	0,608	0,412
Ca^{2+} [g/dm ³]	30,781	9,456	0,775	0,00224
Mg^{2+} [g/dm ³]	0,018	1,844	1,519	0,512
Cr^{3+} [mg/dm ³]	9,4	3,058	1,277	0,451
Pb^{2+} [mg/dm ³]	4,42	1,85	0,48	p.w.m
Co^{2+} [mg/dm ³]	–	2,007	1,403	0,047
Cd^{2+} [mg/dm ³]	–	0,956	0,141	p.w.m
Ni^{2+} [mg/dm ³]	–	3,7	2,49	p.w.m
Zn^{2+} [mg/dm ³]	404,5	176,1	47	p.w.m
Cu^{2+} [mg/dm ³]	–	32,45	7,86	0,0022

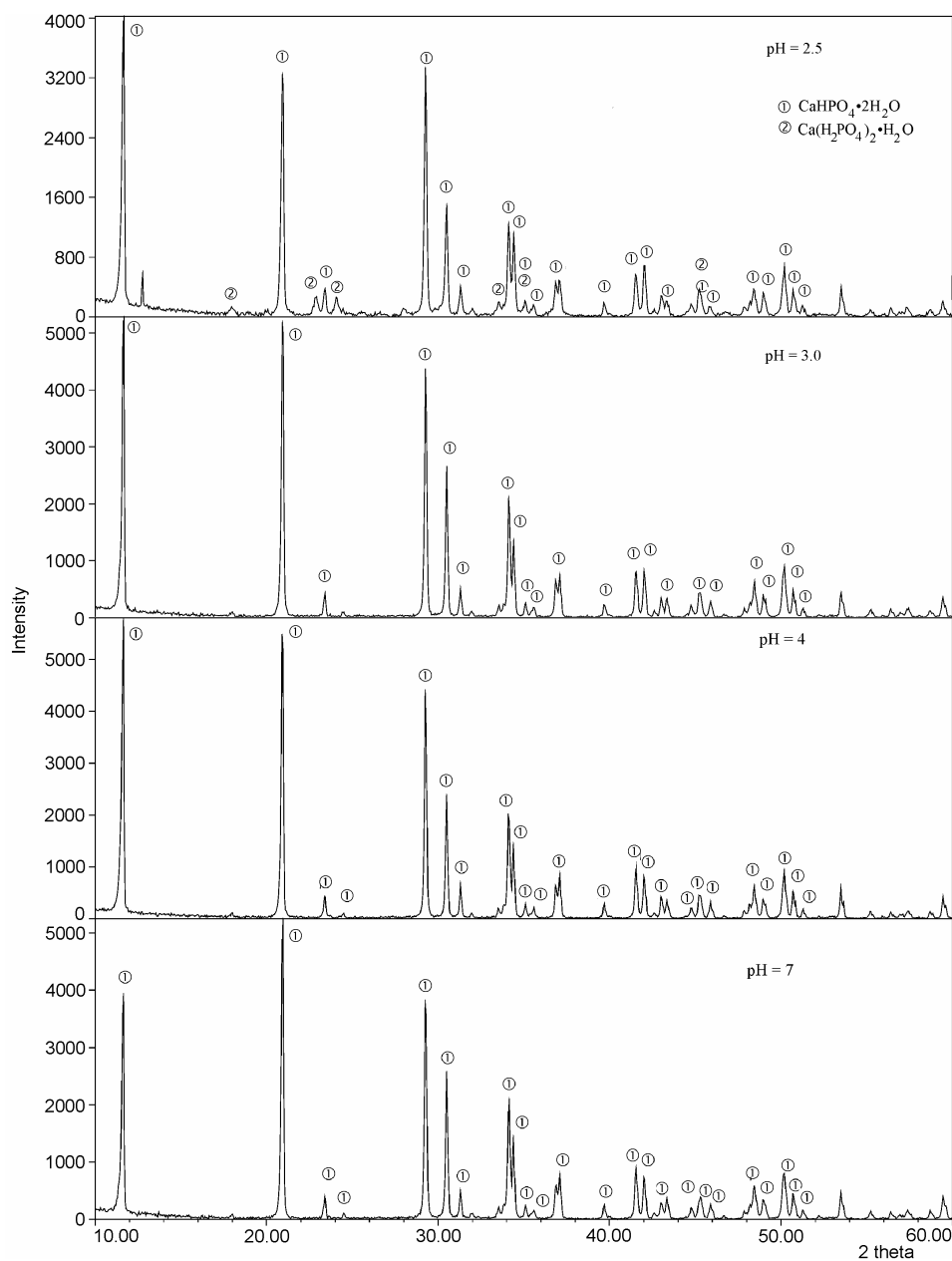
Tabela 5.37

Skład osadów po zakończeniu wytrącania dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z roztworów modelowych

Składnik	Skład osadu [%]			
pH	2,53	3,08	4,06	7,04
PO_4^{3-}	58,48	54,60	54,19	54,48
Fe^{3+}	1,038	0,43	0,29	0,27
Ca^{2+}	20,95	20,93	22,53	23,21
Mg^{2+}	0,000778	0,0185	0,0218	0,375
Cr^{3+}	0,00379	0,00231	0,0023	0,00245
Pb^{2+}	0,067	0,00693	0,00498	0,0046
Co^{2+}	0,001	0,00054	0,00056	0,00092
Cd^{2+}	0,00081	0,00057	0,00061	0,00062
Ni^{2+}	0,0014	0,00069	0,00068	0,00125
Zn^{2+}	0,1	0,103	0,118	0,115
Cu^{2+}	0,0163	0,01196	0,0169	0,0177

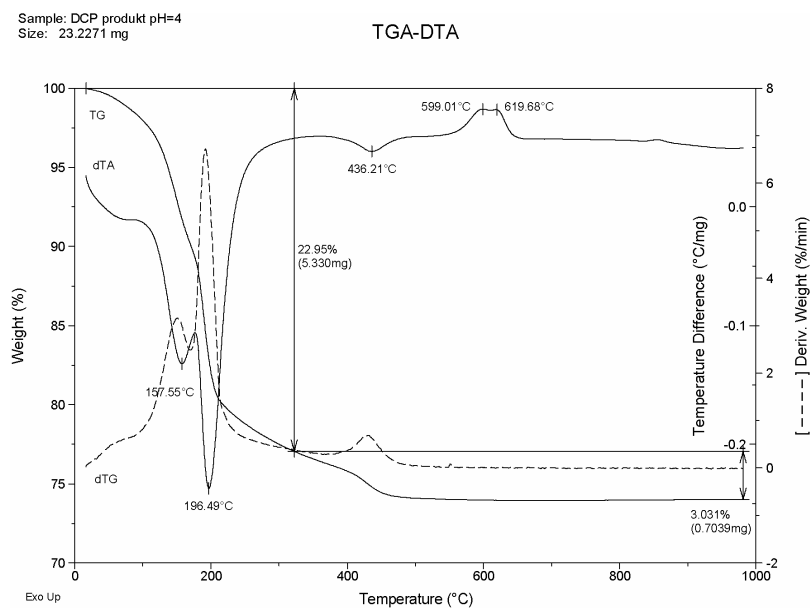
Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziła, że otrzymane osady to dihydrat wodorofosforanu(V) wapnia. Porównanie widm osadów, otrzymanych z roztworów przy różnym pH, zamieszczono na rys. 5.50. Na rysunkach 5.51 i 5.52 zamieszczono wyniki analizy termicznej osadów otrzymanych przy pH wynoszącym odpowiednio 4 i 7.

Z analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że otrzymane osady to czysty dihydrat wodorofosforanu(V) wapnia. Jedynie w osadach wytrąconych przy pH 2,5 stwierdzono niewielkie ilości hydratu diwodorofosforanu(V) wapnia. W odróżnieniu od osadów wytrączanych z kwasu azotowego, również przy pH 7 otrzymano bardzo dobrze wykrystalizowany dihydrat wodorofosforanu(V) wapnia,

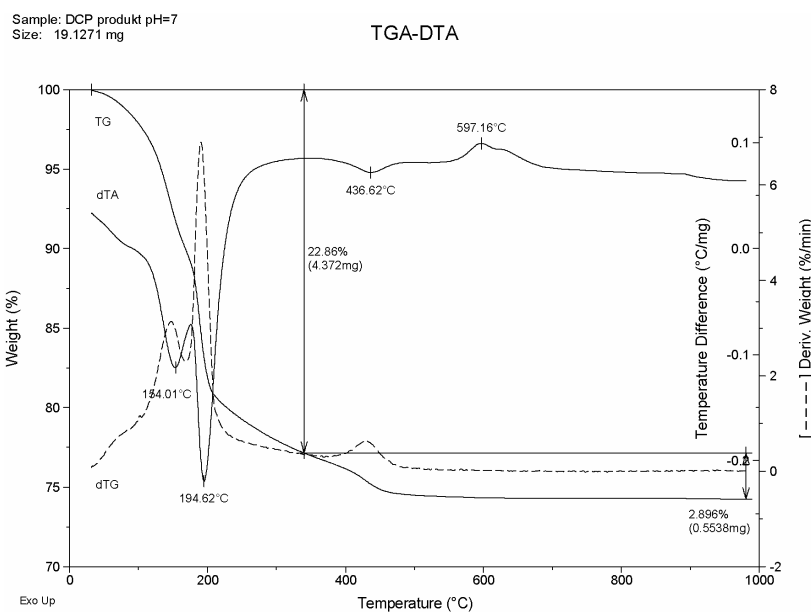


Rys. 5.50. Dyfraktogramy osadów wytrąconych z roztworów modelowych przy różnych wartościach pH

co potwierdziła analiza termiczna. Rozpuszczalności fosforanów wytrąconych przy pH 4 i 7 są bardzo wysokie i wynoszą 99% w 0,4% kwasie solnym i 98–99% w 2% kwasie cytrynowym.



Rys. 5.51. Wynik analizy termicznej osadu wytrąconego przy pH = 4



Rys. 5.52. Wynik analizy termicznej osadu wytrąconego przy pH = 7

Zawartość zanieczyszczeń jonami metali wzrasta wraz ze wzrostem pH zawiesiny. Zawartość ołowiu w dihydracie wodorofosforanu(V) wapnia wytrąconym przy pH 4 i 7 przekracza dopuszczalne wartości dla fosforanów paszowych. Spełnione są natomiast wymagania stawiane produktom wykorzystywanym do celów nawozowych [88, 201].

Badania potwierdziły, że istnieje możliwość wykorzystania fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych. Warunkiem uzyskania wysokiego stopnia odzysku fosforu z popiołów jest odpowiednia temperatura spalania osadów ściekowych. Jako czynnik ługujący można wykorzystać kwasy mineralne, takie jak kwas azotowy czy kwas fosforowy, a sprawność odzysku fosforu z popiołów przekracza 90%.

6. OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ODPADÓW I PRODUKTÓW UBOCZNYCH Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

6.1. WŁAŚCIWOŚCI ODPADÓW Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

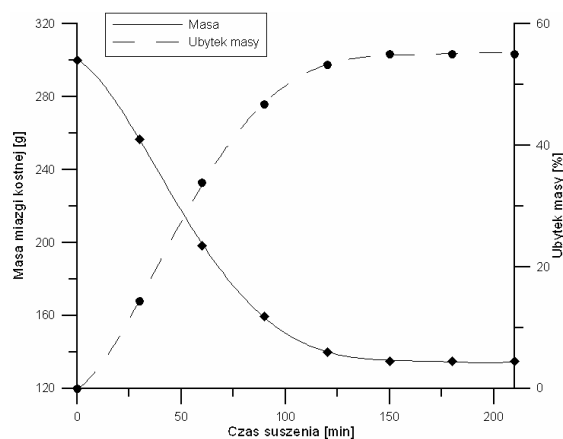
W badaniach wykorzystano trzy rodzaje odpadów: miazgę kostną, mączkę mięsno-kostną oraz osad mineralny pozostały po odtłuszczeniu i odproteinizowaniu miazgi mięsno-kostnej, zwany dalej szlamem kostnym.

Miazgę kostną pobrano w Zakładach Mięsnych „Duda-Bis” w Sosnowcu. Jest to produkt uboczny, otrzymywany przez zmielenie kości pochodzących z rozbioru mięsa w urządzeniu mielącym, tzw. „wilku”, i rozdrobnieniu w dezintegratorze, z sitem o średnicy oczek 2,5 cm [199, 222].

Zawartość wilgoci w badanej miazdze wyznaczono dwoma metodami:

- za pomocą wagosuszarki w temperaturze 105°C i przy czasie próbkowania 5 s,
- z użyciem promiennika podczerwieni przy wymuszonym przepływie powietrza nad analizowanym materiałem.

Przebieg suszenia miazgi kostnej z wykorzystaniem promiennika podczerwieni przedstawiono na rys. 6.1.



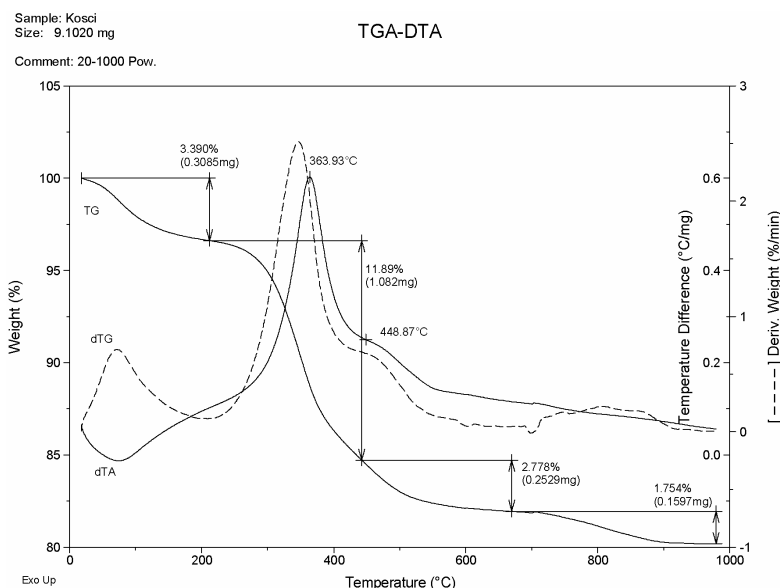
Rys. 6.1. Przebieg suszenia miazgi kostnej pod promiennikiem ciepła z wymuszonym obiegiem powietrza

Proces suszenia miazgi kostnej z użyciem promiennika podczerwieni przy wymuszonym przepływie powietrza trwał ok. 210 min, w ciągu których można usunąć prawie całą zawartą w niej wodę. Ubytek masy wyniósł 55,1%. Zawartość wilgoci wyznaczona za pomocą wagosuszarki wyniosła 55,2%.

Badana miazga kostna zawierała ok. 3% tłuszczu i 14% białka. Zawartość głównych składników mineralnych przedstawiała się następująco:

- zawartość P – 10,7% s.m.,
- zawartość Ca – 29,2% s.m.

Na rysunku 6.2 zaprezentowano wynik analizy termicznej miazgi kostnej. Badaniu poddano surowiec po wysuszeniu z zastosowaniem promiennika podczerwieni.



Rys. 6.2. Wynik analizy termicznej wysuszonej miazgi kostnej

Na podstawie analizy termicznej stwierdzono, że łączny ubytek masy podczas wygrzewania powietrzno-suchej próbki do temperatury 1000°C wynosi ok. 20%. W temperaturze ok. 360°C stwierdzono wyraźny efekt egzotermiczny, któremu towarzyszy blisko 12% ubytek masy. Jest to obszar, w którym następuje intensywny rozkład tkanki organicznej zawartej w miazdze kostnej oraz zapłon. Kolejne dwa etapy (rys. 6.2) obejmują rozkład pozostałej części frakcji organicznej (450°C) oraz rozkład węglanu wapnia (ok. 750°C).

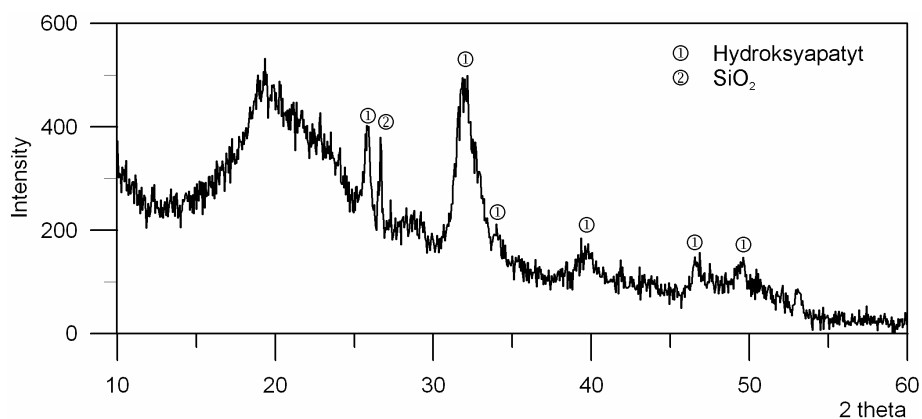
Mączka mięsno-kostna wykorzystana w badaniach pochodziła z zakładów SARIA Małopolska Oddział w Przewrotnem.

Mączka produkowana jest z niejadalnych produktów zwierzęcych niskiego ryzyka zaliczanych do kategorii trzeciej. Należą do nich m.in. miękkie niejadalne produkty zwierzęce wieprzowe i drobiowe, kości, krew, pierze, skóry oraz zwroty mięsa i jego przetworów. Po wstępnej obróbce (usuwanie części metalicznych, rozdrabnianie, mieszanie) surowiec jest sterylizowany przez 30 min w temperaturze 133°C, pod ciśnieniem 0,3 MPa. Wysterylizowany produkt podawany jest do

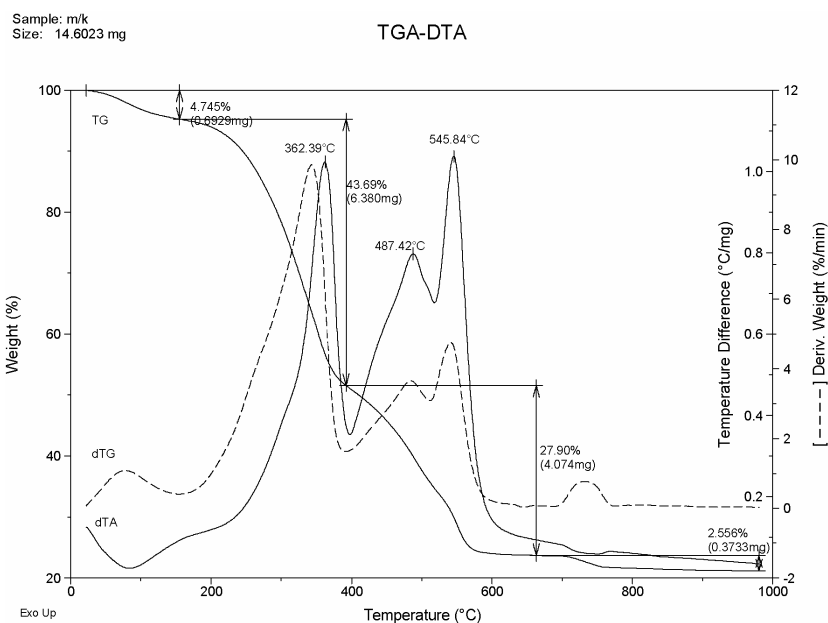
suszarki, gdzie oprócz odparowania wilgoci następuje wydzielenie części tłuszczu. Pozostała część tłuszczu wydzielana jest na prasach filtracyjnych pod ciśnieniem 1 MPa, w temperaturze 90–100°C. Frakcję stałą rozdrabnia się i przesiewa [223].

Badana mączka zawierała przeciętnie: 2,43% wilgoci, 5,8% P, 7,7% Ca. Ciepło spalania wynosiło 18500 kJ/kg.

Na rysunku 6.3 zamieszczono wynik badania mączki mięsno-kostnej metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a na rys. 6.4 wynik analizy termicznej.



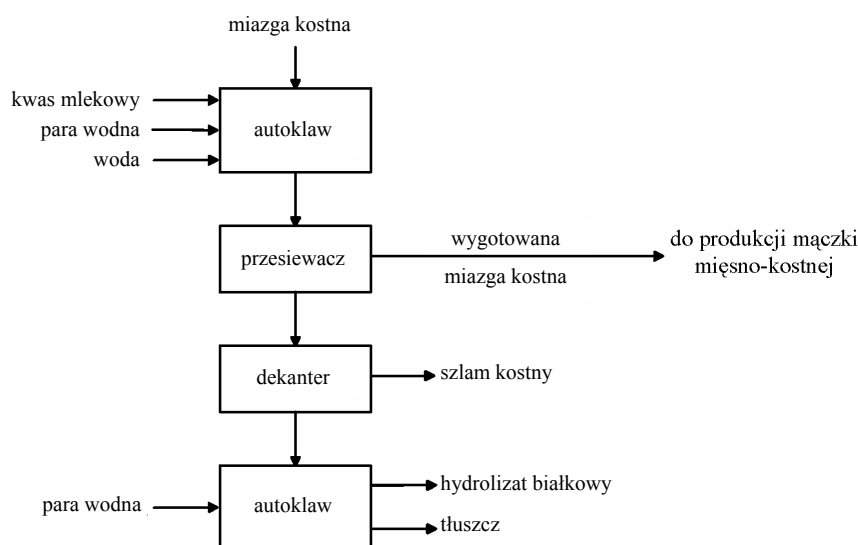
Rys. 6.3. Dyfraktogram mączki mięsno-kostnej



Rys. 6.4. Wynik analizy termicznej próbki mączki mięsno-kostnej

Badania składu fazowego wykazały, że główną fazą krystaliczną mączki mięsno-kostnej jest hydroksyapatyt. Na podstawie analizy termicznej stwierdzono, że mączka ulega rozkładowi w trzech etapach, podczas których następuje zapłon oraz całkowity rozkład frakcji organicznej próbek. Świadczy o tym wysoki efekt egzotermiczny. Proces ten przebiega do temperatury ok. 550°C. Ubytek masy związany z wypaleniem części organicznej próbki wynosi ok. 76%. W temperaturze ok. 750°C występuje dodatkowy efekt endotermiczny, odpowiadający rozkładowi zawartego w popiele węglanu wapnia.

Szlamy kostne pobrano w Zakładach Mięsnych Duda-Bis w Sosnowcu. Jest to produkt uboczny otrzymywany w procesie produkcji hydrolizatu białkowego z miazgi kostnej. Surowcem są kości pochodzące z rozbioru mięsa, wolne od zanieczyszczeń, rozdrobnione w dezintegratorze z sitem o średnicy oczek 2,5 cm. Do reaktora o pojemności 4 m³ wprowadza się ok. 700 kg miazgi kostnej, 400 kg wody oraz 7 dm³ 80% kwasu mlekowego. Proces prowadzony jest w temperaturze 125–135°C pod ciśnieniem 2,6–3,0 atm przez 30–150 minut. Wygotowane odłamki kości są oddzielane na sicie o średnicy oczek 3 mm, a roztwór trafia do dekantera, gdzie oddziela się szlam kostny. Roztwór hydrolizatu wiruje się na gorąco oddzielając tłuszcz. Schemat procesu otrzymywania hydrolizatu białkowego i szlamu kostnego przedstawiono na rys. 6.5 [199].



Rys. 6.5. Schemat procesu otrzymywania hydrolizatu białkowego i szlamu kostnego z miazgi mięsno-kostnej [199]

Ponieważ przypuszczano, że skład szlamów kostnych może być uzależniony od gatunku zwierząt oraz od rodzaju kości wykorzystanych do produkcji hydrolizatu białkowego, przeprowadzono porównanie składu surowca różnego pochodzenia.

Badano suszone szlamy otrzymane w wyniku przerobu kości wołowych i wieprzowych. Średnie wartości składu chemicznego szlamów kostnych (w przeliczeniu na suchą masę) zestawiono w tabeli 6.1.

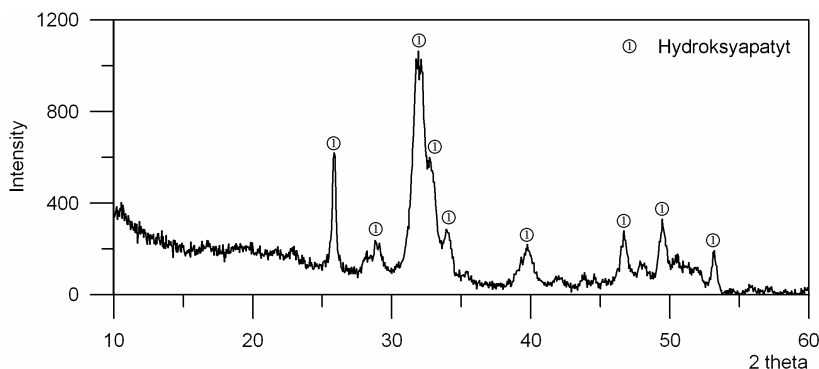
Tabela 6.1

Skład szlamów kostnych

Rodzaj szlamu	Skład szlamu [%]				
	wilgoć	P	Ca	tłuszcz	białko
Kości wołowe	7,07	14,10	25,79	2,38	20,39
Kości wieprzowe	6,54	14,09	22,83	3,13	24,05
Kości wieprzowe – nogi	7,06	13,98	20,60	2,89	18,69
Szlam mieszany	7,00	14,08	28,09	2,98	14,29

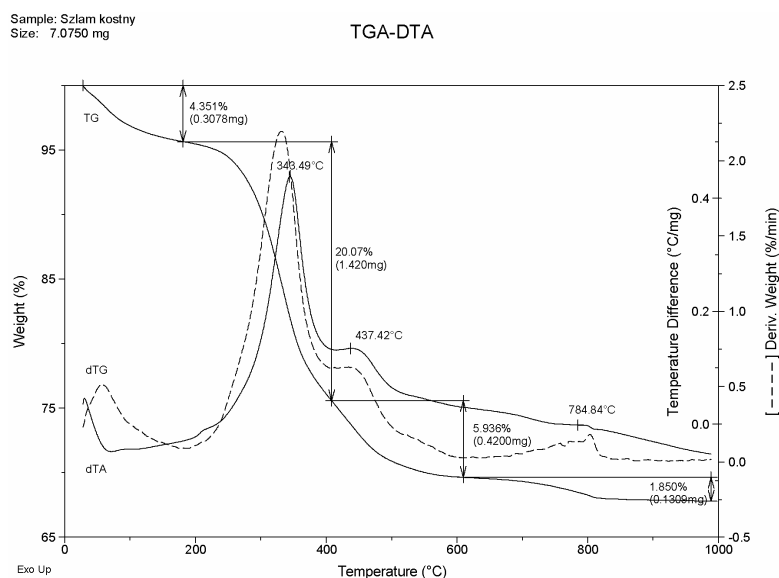
Z zestawionych wartości wynika, że skład chemiczny szlamów pochodzących z różnego rodzaju kości jest porównywalny. Zdecydowano zatem, że dalsze badania prowadzone będą z wykorzystaniem tych szlamów zmieszanych w stosunku masowym 1:1:1. Otrzymana mieszanina w dalszej części pracy nazywana jest szlamem kostnym. Ciepło spalania takiego szlamu kostnego wynosiło 7900 kJ/kg. Szlam kostny cechował się niską zawartością zanieczyszczeń. Zawartość Cd, Hg, As, Cr, Pb, Cu utrzymywała się poniżej granicy oznaczalności metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA).

Na rysunku 6.6 zamieszczono wynik badania szlamu kostnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej, a na rys. 6.7 wynik analizy termicznej.



Rys. 6.6 Dyfraktogram szlamu kostnego

Badania metodą dyfrakcji rentgenograficznej wykazały, że jedyną fazą krystaliczną w szlamie kostnym jest hydroksyapatyt. Analiza termiczna wykazała, że szlam kostny ulega spalaniu w trzech etapach. Proces spalania części organicznej próbki przebiega do temperatury ok. 600°C. Czwarty efekt widoczny na krzywej odpowiada endotermicznemu rozkładowi węglanu wapnia w temperaturze ok. 785°C.



Rys. 6.7. Wynik analizy termicznej szlamu kostnego

Na podstawie uzyskanych wyników zdecydowano, że dalsze badania przebiegu procesów spalania oraz wpływu temperatury spalania na właściwości popiołów prowadzone będą przede wszystkim dla mączki mięsno-kostnej i szlamów kostnych.

6.2. SPALANIE ODPADÓW MIĘSNO-KOSTNYCH

Spopielenie odpadów mięsno-kostnych prowadzono w piecu komorowym, wg tej samej procedury, co spalanie osadów ściekowych, opisanej w p. 5.2. Spalanie prowadzono w parownicach kwarcowych, przy uchylonych drzwiach pieca. Odważone porcje umieszczano w piecu wystudzonym do temperatury pokojowej.

Mączkę mięsno-kostną spalano w porcjach ok. 100 g. Niska zawartość wilgoci, wynosząca 2,5%, pozwoliła na spopielenie mączki bez jej uprzedniego suszenia.

W przypadku szlamów kostnych pobranych bezpośrednio z instalacji produkcji hydrolizatu białkowego konieczne było ich wstępne wysuszenie, które prowadzono w temperaturze 105°C. Po wysuszeniu szlasy otrzymane z kości różnego typu mieszano w stosunku 1:1:1, a otrzymaną mieszaninę spalano w porcjach po ok. 150 g.

Spalanie prowadzono w temperaturze 600°C. W ciągu kilku minut od rozpoczęcia procesu zawartość parownicy zapalała się i paliła się przez kilkadziesiąt minut. Po osiągnięciu założonej temperatury popiół prażono przez 3 h. Co godzinę parownicę wyjmowano z pieca i mieszano jej zawartość. Podobnie jak w przy-

padku osadów ściekowych, zawartość parownicy zapalała się, co świadczyło o niedostatecznym wypaleniu się produktów pirolizy frakcji organicznej. Spalanie prowadzono w kilkunastu porcjach aż do uzyskania wystarczającej do dalszych badań ilości popiołu. Popiół dokładnie mieszano i z ujednoliconej mieszanki pobierano kolejne porcje, które kalcynowano ponownie w piecu sytytowym w temperaturze w zakresie 600–950°C, co 50°C, przez kolejne 3 h.

6.2.1. WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW ZE SPALANIA MĄCZKI MIĘSNO-KOSTNEJ

Mączka mięsno-kostna to mieszanina drobnych kawałków kości oraz frakcji pochodzącej z resztek mięsa, rogów, skóry. Ze względu na wysoką zawartość frakcji organicznej o możliwości jej wykorzystania do celów przemysłowych decydować będzie usunięcie tej frakcji.

Ubytek masy podczas spalania mączki mięsno-kostnej w temperaturze 600°C wyniósł 70%. W wyniku kalcynacji popiołów stwierdzono dalszy spadek masy popiołów. Całkowity ubytek masy w popiele kalcynowanym w temperaturze 950°C wyniósł 77%. W tabeli 6.2 zestawiono zmiany zawartości fosforu i wapnia w popiołach ze spalania mączki mięsno-kostnej w zależności od temperatury kalcynacji popiołu.

Tabela 6.2

Charakterystyka popiołów otrzymanych ze spalania mączki mięsno-kostnej

Temperatura kalcynacji [°C]	Zawartość P [%]	Zawartość Ca [%]
600	15,2	33,8
700	15,4	35,8
800	16,8	35,9
850	16,5	35,9
950	17,0	36,1

Wzrost temperatury kalcynacji w nieznacznym stopniu wpływa na skład otrzymanych popiołów. Zawartość fosforu wzrasta z 15,2% do 17,0%, natomiast zawartość wapnia z 33,8 do 36,1%.

W tabeli 6.3 przedstawiono porównanie składu mączki mięsno-kostnej oraz popiołu otrzymanego przez kalcynację w temperaturze 750°C. Oznaczenia wykonano metodą ICP w akredytowanym laboratorium Instytutu Nawozów Mineralnych i Technologii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej.

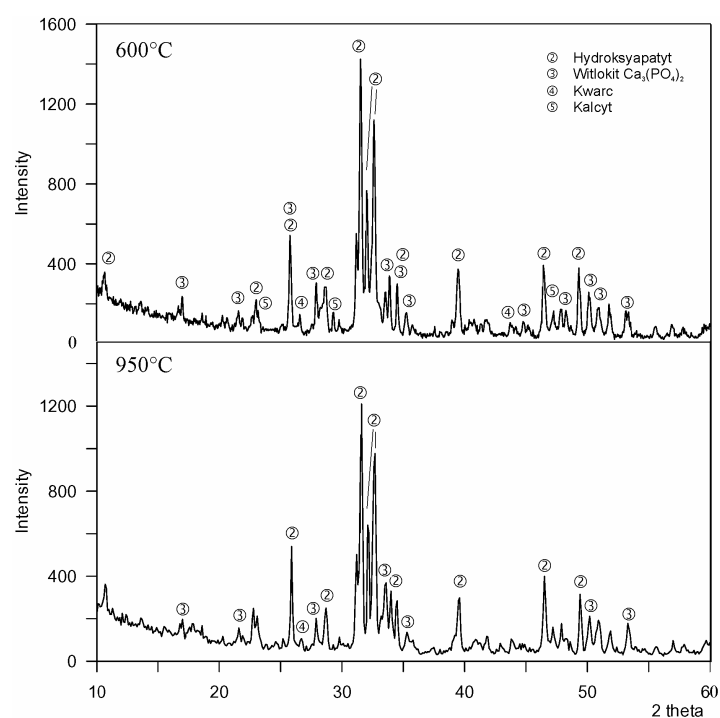
Na rysunku 6.8 przedstawiono porównanie dyfraktogramów rentgenowskich popiołów ze spalania mączki mięsno-kostnej, kalcynowanych w temperaturach 600 i 950°C.

Jak wynika z analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej, głównymi fazami krystalicznymi w popiołach są fosforany wapnia: hydroksyapatyt i witlokit. Obecne jest również słabe widmo krzemionki, pochodzącej prawdopodobnie z zanieczyszczenia surowca podczas transportu i przechowywania odpadów. W popiele otrzy-

Tabela 6.3

**Skład popiołu z kalcynacji popiołu ze spalania mączki mięsno-kostnej
w temperaturze 750°C**

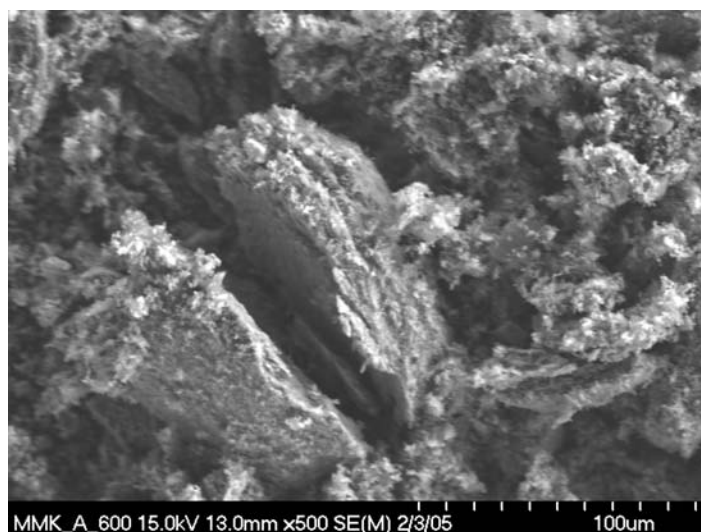
Pierwiastek	Mączka mięsno-kostna	Popiół
	zawartość składnika [mg/kg]	zawartość składnika [mg/kg]
As	< 0,010	0,84
Cd	< 0,002	0,014
Cu	7,5	43
Fe	3410	1010
Hg	0,013	< 0,10
Pb	1,0	1,3
Zn	129	189
K	6800	4520
Mg	7840	1990
Na	15800	4400
Hg	p.w.m.	0,0013
Si	76	3410
N	81000	1600
Cl	385	1460
F	117	432



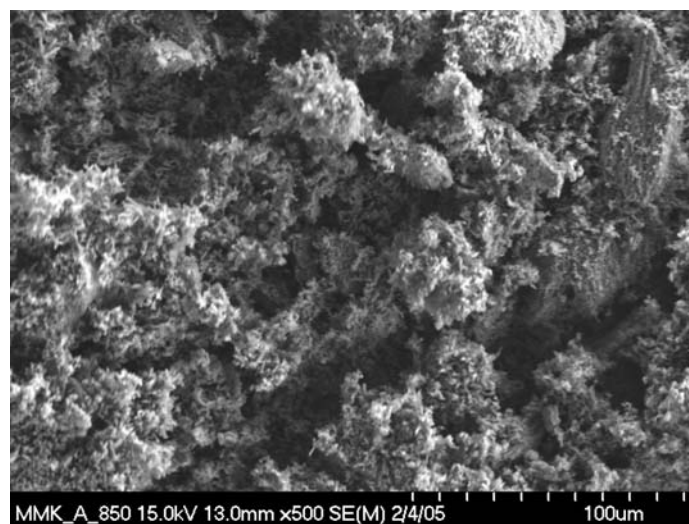
Rys. 6.8. Porównanie dyfraktogramów popiołów ze spalania mączki mięsno-kostnej, kalcynowanych w temperaturach 600 i 950°C

manym w temperaturze 600°C stwierdzono również obecność kalcytu, który zanika w temperaturze 900°C. Jest to związane z rozkładem węglanu wapnia, który obserwowano podczas analizy termicznej w temperaturze 750°C.

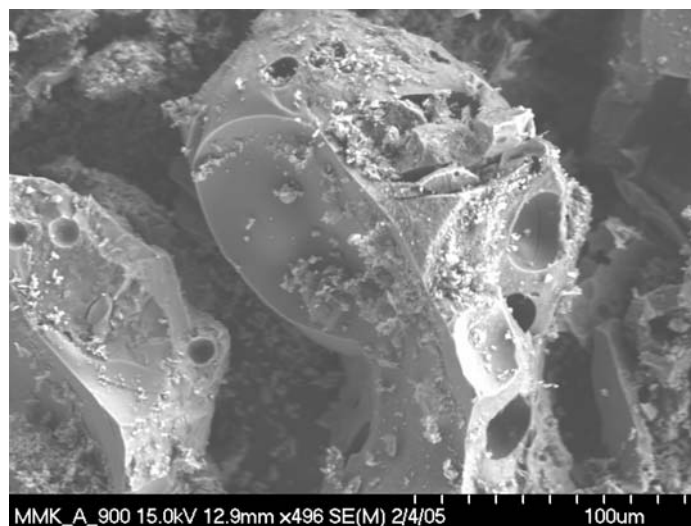
Na fotografiach 6.9–6.11 przedstawiono obrazy SEM popiołów ze spalania mączki mięsno-kostnej w temperaturach 600, 850 i 900°C przy powiększeniu 500-krotnym.



Fot. 6.9. Obraz SEM (x 500) popiołu ze spalania mączki mięsno-kostnej, kalcynowanego w temperaturze 600°C

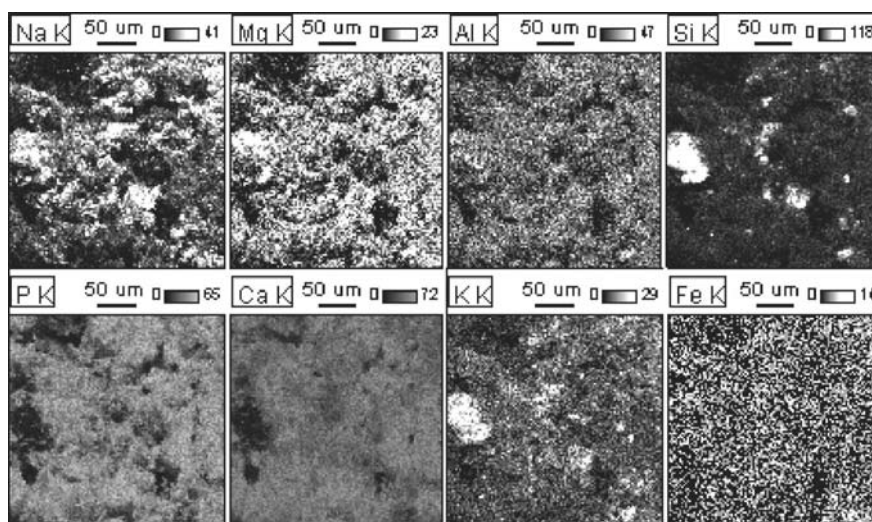


Fot. 6.10. Obraz SEM (x 500) popiołu ze spalania mączki mięsno-kostnej, kalcynowanego w temperaturze 850°C

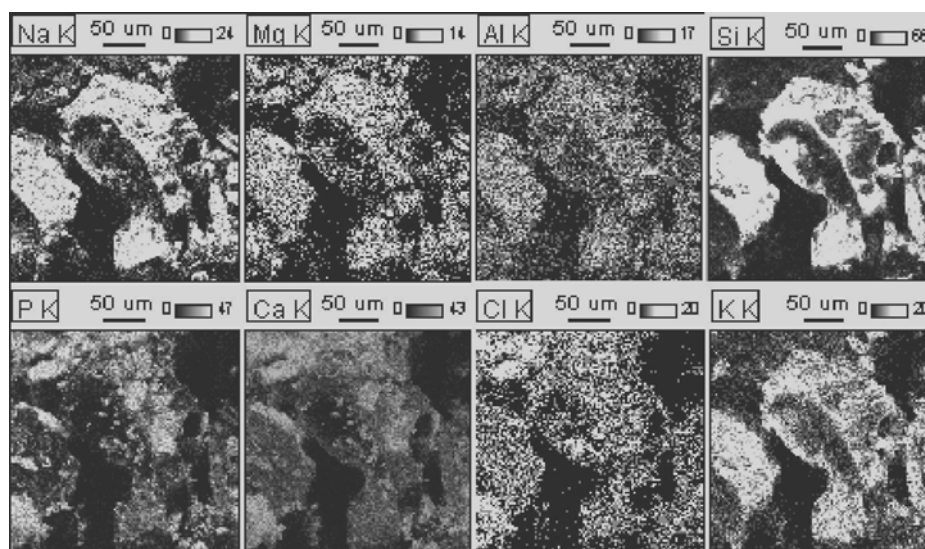


Fot. 6.11. Obraz SEM (x 500) popiołu ze spalania mączki mięsno-kostnej, kalcynowanego w temperaturze 900°C

Na obrazach SEM popiołów otrzymanych w temperaturach 600 i 850°C można zauważyć drobne kryształity osadzone na powierzchni wyraźnie większych kryształów, których rozmiary szacuje się na 100–150 μm, które ulegają nadtopieniu w temperaturze 900°C. Aby móc ocenić wpływ temperatury spopielenia mączki mięsno-kostnej, przeprowadzono badania rozkładu pierwiastków na powierzchni kryształów. Wyniki przedstawiono na fot. 6.12 i 6.13.



Fot. 6.12. Rozkład pierwiastków na powierzchni popiołu otrzymanego ze spopielenia mączki mięsno-kostnej, kalcynowanego w temperaturze 600°C



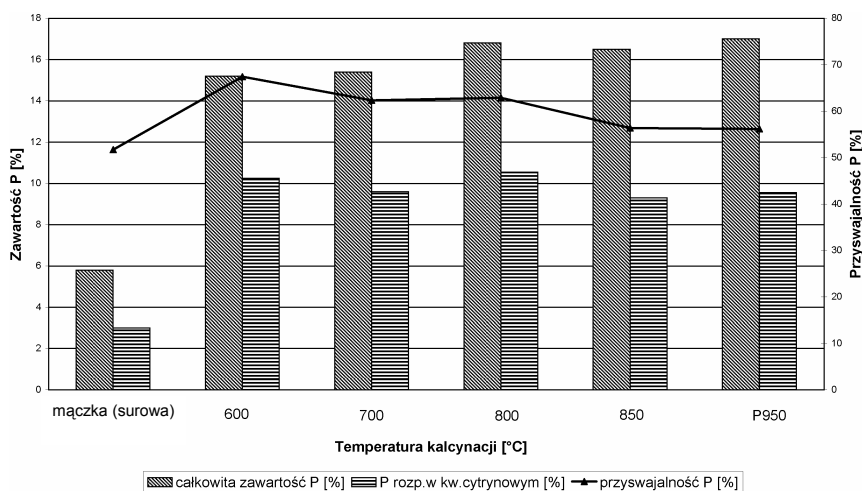
Fot. 6.13. Rozkład pierwiastków na powierzchni popiołu otrzymanego ze spopielenia mączki mięsno-kostnej, kalcynowanego w temperaturze 900°C

Analizując rozkład pierwiastków w popiołach, można uznać, że temperatura spalania nie wpływa znacząco na skład popiołów. Zauważalne na fot. 6.12 niewielkie skupiska krzemu i potasu związane są z zanieczyszczeniem surowca i nie powinny wywierać istotnego wpływu na przydatność popiołów.

Jednym z możliwych kierunków zagospodarowania popiołów ze spalania odpadów mięsno-kostnych może być ich wykorzystanie bezpośrednio do celów nawozowych. O przydatności nawozowej popiołów decydować będzie ich rozpuszczalność w 2% wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Badano popioły kalcynowane przez 3 h w temperaturach 600, 700, 800, 850 i 950°C. W popiołach oznaczano rozpuszczalność jonów PO_4^{3-} w roztworze kwasu cytrynowego. Rozpuszczalność ta jest miarą przyswajalności nawozowej fosforu. Wyniki przedstawiono na rys. 6.14. Dla porównania zamieszczono na nim również wyniki badania przyswajalności surowej mączki mięsno-kostnej.

Zawartość fosforu w mączce mięsno-kostnej wynosi 5,8%, a przyswajalność ok. 50%. Całkowita zawartość fosforu w otrzymanych popiołach waha się w granicach 15,5–17%, natomiast przyswajalność wynosi 56–67%.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że popioły ze spalania mączek mięsno-kostnych mogą być wykorzystane jako surowce fosforowe. Wysoka zawartość fosforu (na poziomie 17%) oraz niska zawartość zanieczyszczeń pozwala na stwierdzenie, że mogą być one z powodzeniem wykorzystane w przemyśle fosforowym. Nie stwierdzono znaczącego wpływu temperatury obróbki popiołów na ich właściwości. Zatem o temperaturze spalania mączek mięsno-kostnych



Rys. 6.14. Wpływ temperatury kalcynacji popiołu ze spalania mączki mięsno-kostnej na zawartość całkowitą i przyswajalność fosforu w popiołach

decydować będą względy techniczno-ekonomiczne procesów spalania oraz obowiązujące regulacje prawne.

6.2.2. WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW ZE SPALANIA SZLAMÓW KOSTNYCH

W porównaniu z mączką mięsno-kostną, szlamy kostne są bardziej jednorodne. Niemniej jednak, jak wykazała analiza termiczna, zawartość frakcji organicznej w szlamach wynosi ok. 30%. Możliwość wykorzystania szlamów do celów przemysłowych uzależniona jest od skuteczności usunięcia frakcji organicznej.

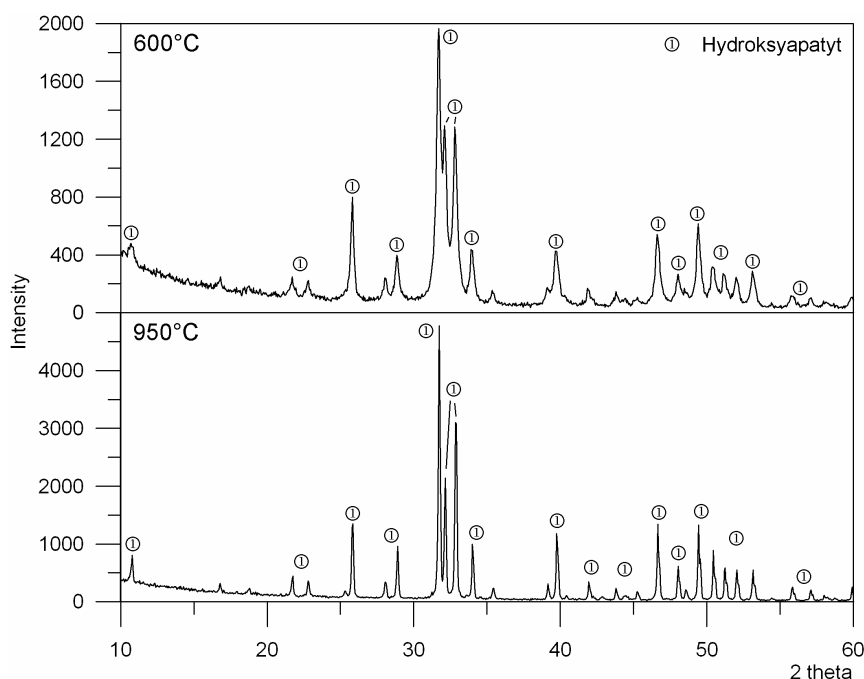
Ubytek masy podczas spopielenia szlamów kostnych wyniósł 33,6% w temperaturze 600°C i nieznacznie wzrósł po kalcynacji popiołu w temperaturze 950°C do poziomu 34,2%. Skład uzyskanych popiołów zamieszczono w tabeli 6.4.

Tabela 6.4

Charakterystyka popiołów otrzymanych ze spalania szlamów kostnych

Temperatura kalcynacji [°C]	Zawartość P [%]	Zawartość Ca [%]
600	17,80	38,4
650	17,90	38,3
700	18,00	38,2
750	18,10	38,6
800	18,20	39,0
850	18,35	39,4
900	18,40	39,5
950	18,55	39,5

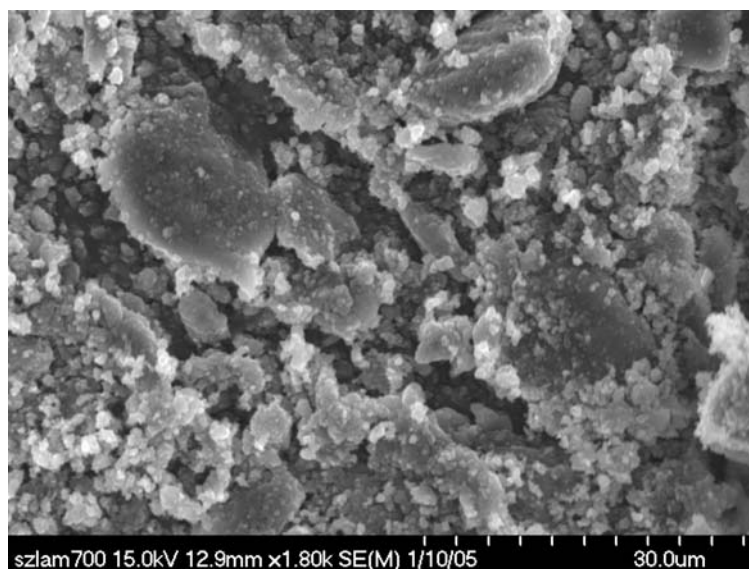
Podobnie jak w przypadku mączki mięsno-kostnej, stwierdzono nieznaczny wpływ temperatury kalcynacji na skład popiołów. Zawartość fosforu w popiołach wzrasta z 17,8% w temperaturze 600°C do 18,55% w temperaturze 950°C. Przypuszczalnie jest to związane z rozkładem węglanu wapnia obecnego w hydroksyapatycie pochodzenia organicznego. Na rysunku 6.15 zamieszczono porównanie dyfraktogramów popiołów kalcynowanych w temperaturach 600 i 950°C.



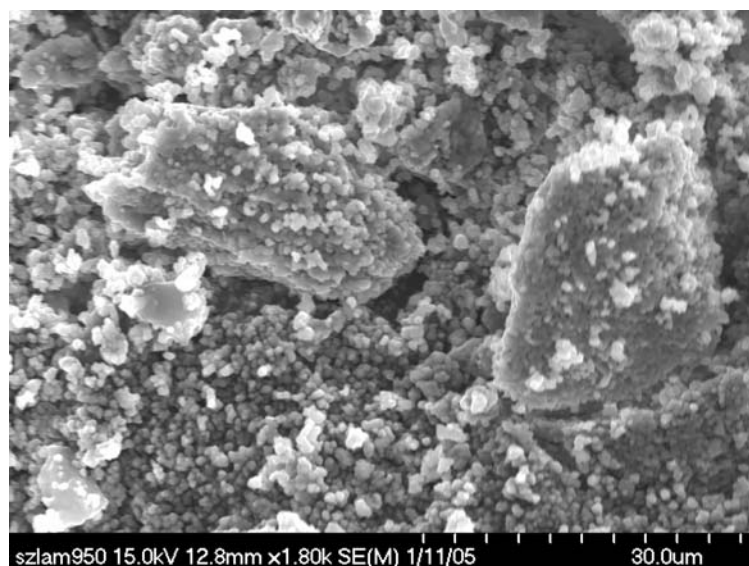
Rys. 6.15. Porównanie dyfraktogramów popiołów ze spalania szlamów kostnych, kalcynowanych w temperaturach 600 i 950°C

Analiza dyfraktogramów wskazuje, że jedyną fazą w popiołach ze spalania szlamów kostnych jest hydroksyapatyt. Zauważalne są tylko różnice w zawartości fazy bezpostaciowej oraz w stopniu wykształcenia kryształów, na co wskazuje znaczna różnica w intensywności widma. Na fotografiach 6.16 i 6.17 zamieszczono obrazy SEM popiołów otrzymanych w temperaturze 700 i 950°C, przy powiększeniu 1800-krotnym.

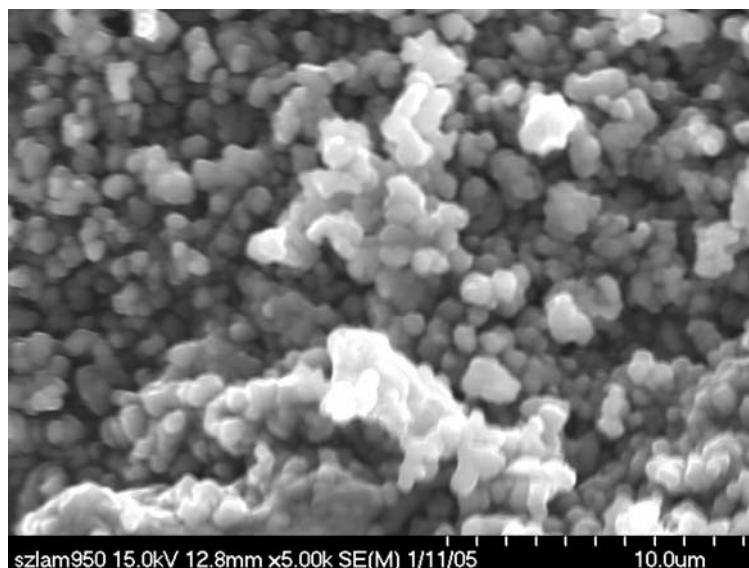
Zdjęcia SEM pokazują, że popioły ze spalania szlamów kostnych złożone są z bardzo drobnych kryształitów zlepionych ze sobą w większe skupiska o rozmiarach rzędu 20–30 μm . W popiele kalcynowanym w temperaturze 950°C zauważono, że tworzenie się większych aglomeratów zlepionych wzajemnie kryształitów może wynikać z ich nadtopienia się pod wpływem temperatury. Potwierdza to obraz SEM popiołu ze spalania szlamów kostnych wykonane przy powiększeniu 5000 razy, zamieszczony na fot. 6.18.



Fot. 6.16. Obraz SEM (x 1800) popiołu ze spalania szlamu kostnego
kalcynowanego w temperaturze 700°C



Fot. 6.17. Obraz SEM (x 1800) popiołu ze spalania szlamu kostnego
kalcynowanego w temperaturze 950°C



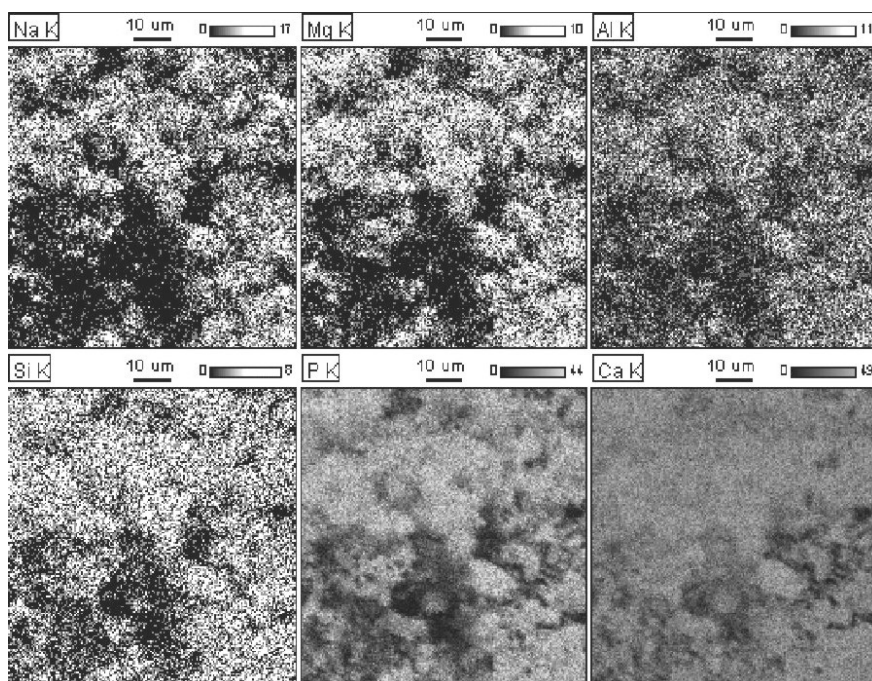
Fot. 6.18. Obraz SEM (x 5000) popiołu ze spalania szlamu kostnego kalcynowanego w temperaturze 950°C

Podobnie jak w przypadku mączek mięsno-kostnych, nie stwierdzono znaczącego wpływu temperatury kalcynacji popiołów na ich skład oraz właściwości. Potwierdza to również obraz rozkładu pierwiastków na powierzchni kryształów. Na fotografii 6.19 przedstawiono powierzchniowy rozkład pierwiastków w popiele ze spalania szlamu kostnego kalcynowanego w temperaturze 950°C.

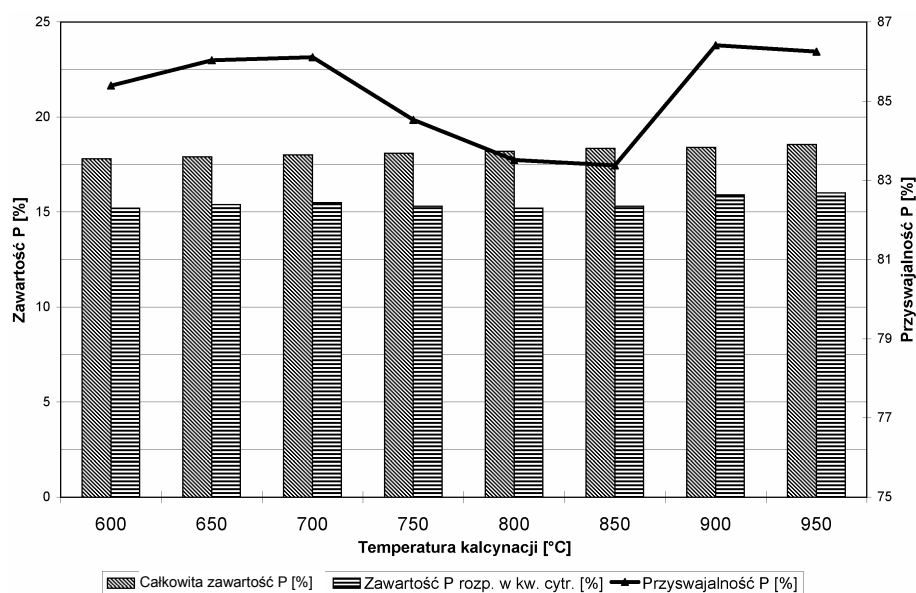
Popioły ze spalania szlamów kostnych cechują się wysoką czystością oraz stabilnością składu chemicznego. Zawartość fosforu w popiołach jest porównywalna z naturalnymi surowcami fosforowymi. Jednakże, w porównaniu z surowcami kopalnianymi, nie zawierają fluoru i są praktycznie wolne od zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Dodatkową zaletą jest ich wysoka rozpuszczalność w 2% wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Porównanie całkowitej zawartości fosforu w popiele z zawartością fosforu rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym zamieszczono na rys. 6.20.

W zależności od temperatury kalcynacji popiołów przyswajalność fosforu w popiołach ze spopielenia szlamów kostnych mieści się w granicach 83–87%. Możliwe zatem wydaje się bezpośrednie wykorzystanie ich do celów nawozowych.

Popioły ze spalania szlamów kostnych należy zaliczyć do cennych surowców dla przemysłu chemicznego. Można je wykorzystać do produkcji kwasu fosforowego i jego pochodnych, nawozów oraz dodatków paszowych.



Fot. 6.19. Rozkład pierwiastków na powierzchni popiołu otrzymanego ze spoielenia szlamu kostnego kalcynowanego w temperaturze 950°C



Rys. 6.20. Wpływ temperatury kalcynacji popiołu ze spalania szlamu kostnego na zawartość całkowitą i przyswajalność fosforu

6.2.3. SPALANIE ODPADÓW MIĘSNO-KOSTNYCH W LABORATORYJNYM PIECU OBROTOWYM

Próby spalania odpadów mięsno-kostnych przeprowadzono w laboratoryjnym piecu obrotowym przedstawionym na fot. 6.21. Piec został zaprojektowany w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej we współpracy z PPUH Duda-Bis w Sosnowcu. Palnik oraz sterowanie zostało wykonane przez spółkę „Elrem” z Alwerni. Surowiec do pieca podawany jest współprądowo za pomocą dozownika wstęgowego zapewniającego równomierne dozowanie.



Fot. 6.21. Laboratoryjny piec obrotowy

Długość walczaka pieca wynosi 1200 mm, a średnica 150 mm. Piec wykonano w PPUH Duda-Bis w Sosnowcu ze stali żaroodpornej. Wewnętrzny płaszcz pieca jest z ceramiki glinokrzemianowej o wysokiej zawartości Al_2O_3 .

Próby na piecu obrotowym prowadzone były w temperaturach 600 oraz 800°C. Za temperaturę spopielenia uznano temperaturę ścianki pieca w miejscu dozowania surowca. Obroty pieca ustawiono na 1,25–2 obr./min. Średnia prędkość dozowania surowca wynosiła 42 g materiału na minutę, a jego czas przebywania w piecu wynosił ok. 20 min.

W próbach spalania wykorzystano miazgę kostną, mączkę mięsno-kostną oraz szlam kostny. W trakcie prób wystąpiły problemy z dozowaniem mączki mięsno-kostnej. Już w podajniku wstęgowym ulegała pirolizie i zapłonowi, a w efekcie zbrylaniu. Dlatego też do spalania wykorzystano mieszaninę mączki z otrzymanymi wcześniej popiołami, przy różnych stosunkach masowych mączki do popiołu.

We wszystkich popiołach otrzymanych w temperaturze 600°C stwierdzono obecność sadzy, co świadczy o niedostatecznym wypaleniu frakcji organicznej z odpadu. Spalanie w temperaturze 800°C pozwoliło na całkowite usunięcie węgla

z popiołu. W rezultacie otrzymano popioły o jasnym zabarwieniu. Popioły ze spalania mączki mięsno-kostnej miały barwę jasnoróżową. Natomiast popioły ze spalania szlamów kostnych i miazgi kostnej były niemal białe. Skład otrzymanych popiołów zamieszczono w tabeli 6.5.

Tabela 6.5

Skład popiołów otrzymanych ze spalania odpadów mięsno-kostnych w laboratoryjnym piecu obrotowym w temperaturze 600 i 800°C

Rodzaj surowca	Zawartość P [%]	Zawartość Ca [%]
Temperatura spalania 600°C		
Miazga kostna	17,9	39,6
Szlam kostny	17,0	39,5
Mieszanina miazgi kostnej i szlamu kostnego		
Stosunek masowy 1:2	18,1	39,5
Stosunek masowy 1:1	17,5	39,5
Stosunek masowy 2:1	17,3	39,6
Mieszanina mączki mięsno-kostnej i popiołu		
Stosunek masowy 1:1	16,1	36,5
Stosunek masowy 1:2	15,0	37,3
Stosunek masowy 1:3	16,7	37,0
Temperatura spalania 800°C		
Miazga kostna	18,2	39,7
Szlam kostny	17,7	39,6
Mieszanina miazgi kostnej i szlamu kostnego		
Stosunek masowy 1:2	18,0	39,5
Stosunek masowy 1:1	17,9	39,5
Stosunek masowy 2:1	18,0	39,5
Mieszanina mączki mięsno-kostnej i popiołu		
Stosunek masowy 1:1	17,4	37,0
Stosunek masowy 1:2	16,9	36,7
Stosunek masowy 1:3	16,5	37,1

Właściwości popiołów otrzymanych w piecu obrotowym są zbliżone do tych uzyskiwanych w laboratoryjnych piecach stacjonarnych. Zawartość fosforu w popiołach ze spalania mączki mięsno-kostnej jest nieznacznie niższa niż ze spalania miazgi kostnej i szlamów kostnych. Niższa jest również zawartość wapnia. Wiąże się to z obecnością zanieczyszczeń pochodzących ze spalania frakcji organicznej obecnej w mączce. Nie można również wykluczyć zanieczyszczenia mączki w procesie produkcji, co obserwowano w trakcie prób w piecach stacjonarnych.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że odpady mięsno-kostne mogą stanowić cenny surowiec dla przemysłu chemicznego. Jedną z możliwych metod ich utylizacji jest spalanie w piecach obrotowych, a następnie wykorzystanie popiołów do produkcji kwasu fosforowego lub fosforanów wapnia [199, 223]. Ze względu na wysoką czystość surowca możliwe jest otrzymywanie produktów odpowiadających jakością produktom paszowym, a nawet spożywczym.

6.2.4. WŁAŚCIWOŚCI POPIOŁÓW ZE WSPÓŁSPALANIA MĄCZKI MIĘSNO-KOSTNEJ I OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Jednym z możliwych rozwiązań jest termiczne unieszkodliwianie odpadów pochodzących z różnych źródeł, np. mączek mięsno-kostnych i osadów ściekowych. Współspalanie z odpadami zawierającymi wapń powinno wpłynąć korzystnie na stopień odzysku fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych.

Do badań przygotowano mieszaniny o stosunkach masowych o.ś.:mmk odpowiednio: 1:3, 1:1 oraz 3:1. Do badań oprócz mączki mięsno-kostnej wykorzystano osady ściekowe po fermentacji metanowej, z Zakładu Oczyszczania Ścieków „Kujawy” w Krakowie. Dla sporządzonych mieszanek wyznaczono ciepło spalania. Dane te zestawiono w tabeli 6.6. Wyższe ciepło spalania mieszanek, w porównaniu z osadami ściekowymi, powinno pozwolić na prowadzenie procesu spalania w korzystniejszych warunkach energetycznych.

Tabela 6.6

**Ciepło spalania mieszaniny osadu ściekowego „Kujawy”
i mączki mięsno-kostnej**

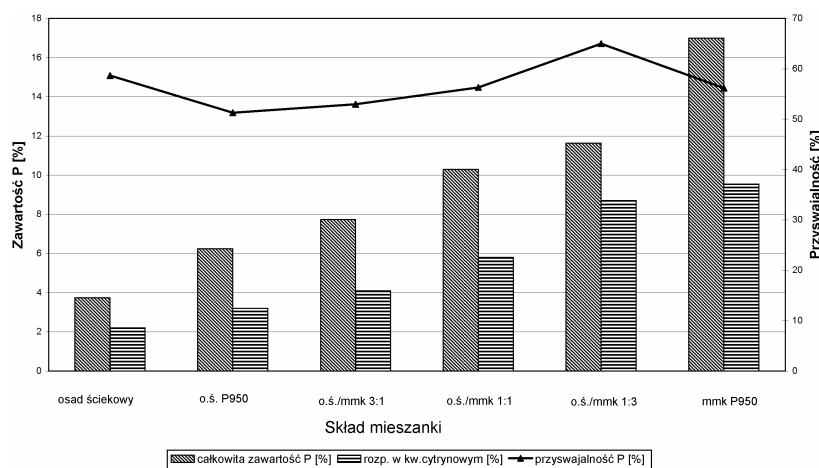
Skład mieszanki	Ciepło spalania [kJ/kg]
Osad ściekowy	9340
o.ś.:mmk 3:1	12 100
o.ś.:mmk 1:1	14 000
o.ś.:mmk 1:3	16 300
Mączka mięsno-kostna	18 100

Popioły otrzymane przez spalenie mieszanek w piecu komorowym kalcynowano przez 3 h w temperaturze 950°C, uznanej za najkorzystniejszą do spalania osadów ściekowych. Zmiany zawartości całkowitej fosforu oraz jego przyswajalności w popiołach przedstawiono na rys. 6.22. Dla porównania, na wykresie przedstawiono również rezultaty uzyskane dla „surowego” osadu ściekowego oraz otrzymanego z niego popiołu, prażonego w tej samej temperaturze.

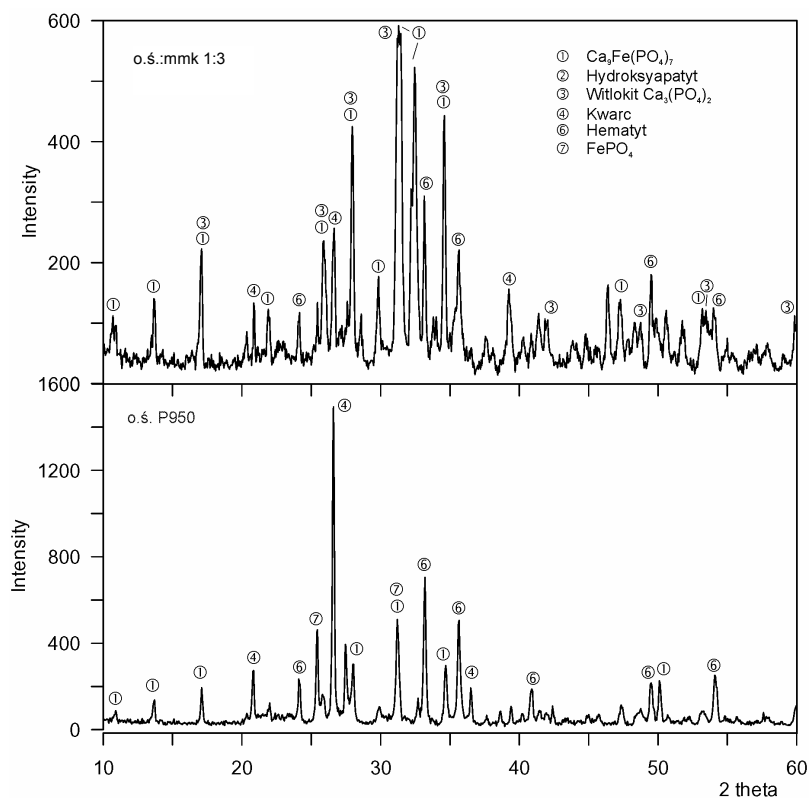
Najwyższą przyswajalność fosforu, wynoszącą 65%, uzyskano dla popiołu otrzymanego z mieszanki mączki mięsno-kostnej i osadu ściekowego w stosunku 1:3. Jest ona o ok. 10% wyższa niż przyswajalność dla popiołu ze spalania samej mączki mięsno-kostnej w tych samych warunkach.

Na rysunku 6.23 przedstawiono porównanie dyfraktogramów popiołu ze spalania osadu ściekowego (o.ś. P_{950}) oraz mieszanki mączki mięsno-kostnej i osadu o stosunku masowym o.ś.:mmk równym 1:3.

Główną fazą krystaliczną w popiele ze spalania osadu ściekowego jest fosforan wapnia i żelaza $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ powstający, obok hematytu, w wyniku wysokotemperaturowej reakcji fosforanu żelaza ze związkami wapnia obecnymi w osadzie ściekowym. Proces ten ma decydujący wpływ na przyswajalność związków fosforu z popiołów. W popiele otrzymanym w procesie kalcynacji mieszaniny osadu



Rys. 6.22. Wpływ składu mieszanek osadu ściekowego i mączki mięsno-kostnej na zawartość całkowitą i przyswajalność fosforu



Rys. 6.23. Porównanie dyfraktogramów popiołów ze spalania mączki mięsno-kostnej i mieszanki mączki mięsno-kostnej i osadu ściekowego „Kujawy” kalcynowanych w temperaturze 950°C

ściekowego i mączki mięsno-kostnej nie stwierdzono obecności hydroksyapatytu. Ulega on przypuszczalnie rozkładowi w wyniku reakcji z fosforanem żelaza obecnym w osadzie ściekowym. Nie występuje również fosforan żelaza będący w popiele ze spalania osadu ściekowego.

Współspalanie osadów ściekowych i mączek mięsno-kostnych wydaje się jednym z korzystnych rozwiązań, pozwalających na znaczące zmniejszenie ilości odpadów powstających w oczyszczalniach ścieków oraz w przemyśle mięsnym. Ubytek masy odpadów wynosi ponad 80%. Wysoka temperatura procesu spalania zapewnia całkowite usunięcie fazy organicznej, a tym samym eliminuje zagrożenia związane z możliwością rozprzestrzeniania się patogennych mikroorganizmów.

Popioły otrzymane w temperaturze 950°C z mieszanek, o co najmniej 50% zawartości mączki mięsno-kostnej, cechują się stosunkowo wysoką zawartością fosforu – ponad 10%. Również wysoka przyswajalność wskazuje na możliwość wykorzystania popiołów tego typu do celów nawozowych.

7. TERMICZNA UTYLIZACJA POMIOTU KURZEGO

Skład pomiotu uzależniony jest od takich czynników, jak: ciężar i wiek ptaka, zastosowana pasza, ilość podawanej wody. Odpad ten składa się głównie z odchodów ptaków, niewielkich ilości piór i rozsypanej paszy. W przemysłowej produkcji drobiu stosowane są dwie metody utrzymania ptaków [224, 225]. W chowie klatkowym drób utrzymywany jest w klatkach indywidualnie zaopatrywanych w paszę i pokarm. Odchody ptaków trafiają bezpośrednio do skrzyń nawozowych umieszczonych bezpośrednio pod klatkami. Zaletą tej metody jest wyeliminowanie bezpośredniego kontaktu zwierząt z odchodami. System klatkowy ogranicza ruch zwierząt, dzięki czemu zużycie pasz zmniejsza się o 10–15% w porównaniu z systemem wybiegowym. W chowie wybiegowym zwierzęta utrzymywane są w systemie podłogowym, na ściółce. Życie ptaków koncentruje się w jednym zbiorczym pomieszczeniu. Skrzynie nawozowe, do których trafia większość odchodów, pokryte są ściółką wysypaną na siatce, co ułatwia usuwanie obornika z pomieszczeń hodowlanych. Podstawowymi materiałami ściółkowymi są wióry drewniane, słoma i torf.

Stosowany system hodowli drobiu ma znaczący wpływ na skład i właściwości pozyskiwanego obornika. Dlatego też do badań wybrano pomioty z obu systemów: klatkowego oraz systemu wybiegowego ze ściółką ze słomy.

7.1. SPOPIELANIE POMIOTÓW BEZ ŚCIÓŁKI

Badania właściwości pomiotów bez ściółki oraz popiołów z ich spopielenia przeprowadzono dla dwóch partii pomiotu kurzego. Pomioty, pobrane w różnych porach roku, pochodziły z fermy przemysłowej z okolic Cieszyna. W celu przygotowania próbek do badań pomiot początkowo został poddany suszeniu, z użyciem promiennika podczerwieni z wymuszonym obiegiem powietrza, aż do uzyskania stałej masy. Zawartość wilgoci w pomiocie wynosiła 50–55%. Uzyskany susz, w postaci kruchych bryłek, podzielono na dwie części. Jedną część wysuszonego pomiotu zmielono i przeznaczono do badań właściwości fizykochemicznych. Średnia wartość opałowa pomiotu wynosiła 10 000 kJ/kg. Zawartość wapnia i fosforu w pomiotach w stanie powietrzno-suchym przedstawiono w tabeli 7.1, w której zamieszczono również wyniki oznaczania zawartości fosforu rozpuszczalnego w 0,4% roztworze kwasu solnego i 2% roztworze kwasu cytrynowego.

Wysuszony i zmielony pomiot poddano analizie termicznej w atmosferze powietrza. Wynik przedstawiono na rys. 7.1.

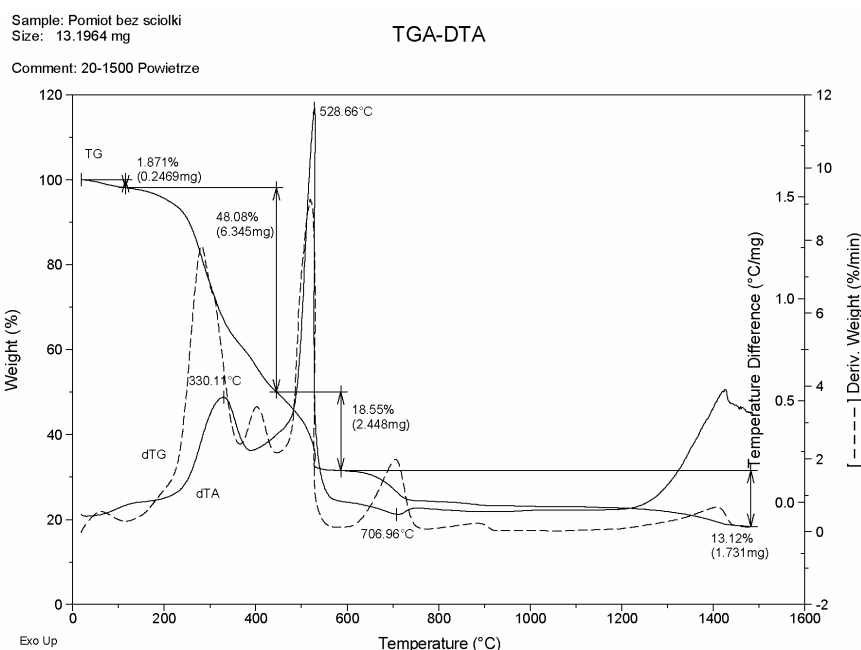
Stwierdzono, że pomiot spala się w dwóch etapach. Egzotermiczne efekty, związane z zapłonem, stwierdzono w temperaturach ok. 330°C oraz (znacznie

silniejszy) przy ok. 530°C. Można zauważyć, że proces spalania frakcji organicznej ulega zakończeniu już poniżej temperatury 600°C. Ubytek masy związany z wypalaniem się frakcji organicznej zawartej w oborniku wyniósł 69%. W temperaturze blisko 705°C zarejestrowano słaby efekt endotermiczny, związany przypuszczalnie z rozkładem węglanu wapnia. Na rysunku 7.2 zamieszczono dyfraktogram suszonego pomiotu.

Tabela 7.1

Skład pomiotów kurzych bez ściółki w stanie powietrzno-suchym

Składnik	Pomiot I	Pomiot II
P ₂ O ₅ całkowity [%]	4,9	5,4
P ₂ O ₅ rozp. w 0,4% HCl [%]	2,1	2,3
P ₂ O ₅ rozp. w 2% kw. cytrynowym [%]	2,0	2,5
Ca [%]	16,1	11,3

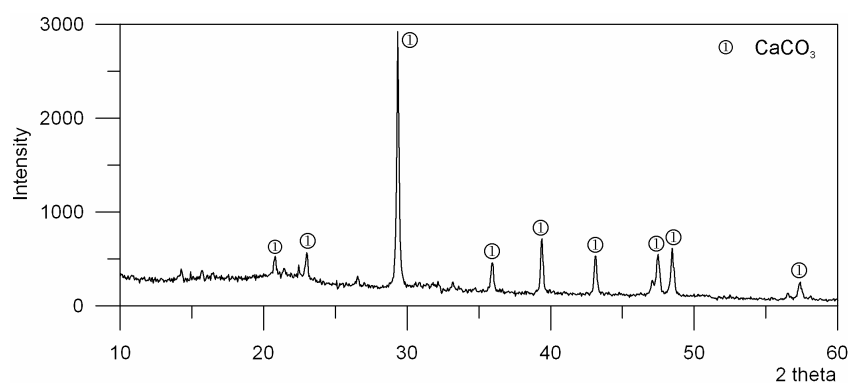


Rys. 7.1. Wynik analizy termicznej pomiotu II w atmosferze powietrza

Z analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że główną fazą krystaliczną obecną w pomiole jest węglan wapnia. Oznacza to, że pozostałe składniki mineralne obecne w pomiole występują w formie słabo wykrywalnej oraz w połączeniach organicznych.

Drugą partię pomiotu spalono w piecu w temperaturach 600 i 900°C utrzymując zadaną temperaturę przez 3 h. Ubytek masy podczas spalania dla pomiotu I wy-

niósł 57,3%, natomiast dla pomiotu II 69,8%. Zawartość fosforu i wapnia w otrzymanych popiołach zamieszczono w tabeli 7.2. W tabeli 7.3 zestawiono wyniki oznaczania składu popiołu ze spalania pomiotu kurzego bez ściółki metodą ICP.



Rys. 7.2. Wynik analizy rentgenograficznej pomiotu suszonego

Tabela 7.2

Skład popiołów ze spalania pomiotów kurzych bez ściółki

Popiół		Zawartość P_2O_5 [%]	Zawartość Ca [%]
Pmiot I	600°C	12,5	31,2
	900°C	13,0	39,6
Pmiot II	600°C	12,8	34,3
	900°C	13,4	41,9

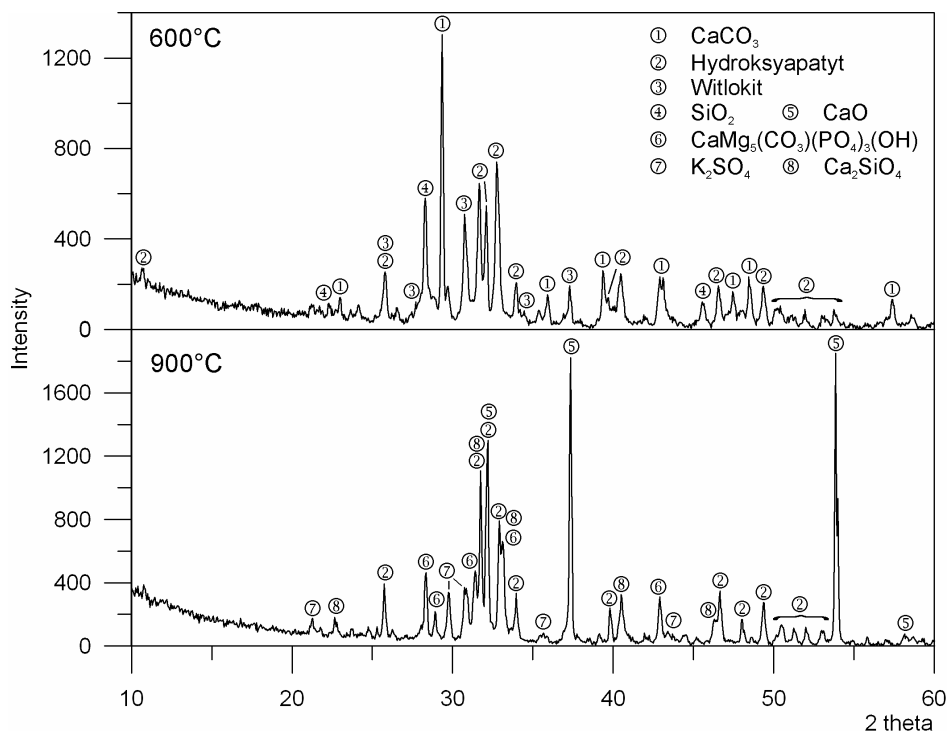
Tabela 7.3

Skład popiołu z kalcynacji popiołu ze spalania pomiotu I w temperaturze 600°C

Pierwiastek	Jednostka	Zawartość składnika
Al	%	0,43
As	ppm	4,3
B	ppm	100
Ba	ppm	80
Cd	ppm	0,695
Cr	ppm	27
Cu	ppm	272
Fe	%	0,51
Hg	ppb	3,0
K	%	4,7
Mg	%	1,4
Na	%	0,7
Ni	ppm	47
Pb	ppm	p.w.m.
Sr	ppm	345
Zn	%	0,117

Oznaczenia wykonano w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.

Na rysunku 7.3 zamieszczono porównanie dyfraktogramów popiołu ze spalania pomiotu bez ściółki w temperaturach 600 i 900°C.

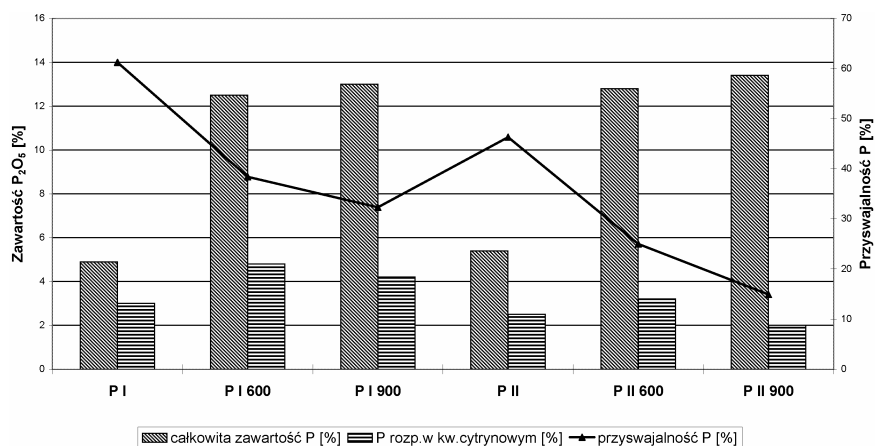


Rys. 7.3. Porównanie dyfraktogramów popiołów ze spalania pomiotu kurzego bez ściółki kalcynowanych w temperaturach 600 i 900°C

Analiza popiołów ze spalania pomiotu kurzego bez ściółki potwierdziła, że główną fazą mineralną jest węglan wapnia. W wyniku kalcynacji węglan wapnia ulega rozkładowi. Dlatego też w widmie popiołu otrzymanego w temperaturze 900°C obecny jest tlenek wapnia. W popiołach stwierdzono obecność fosforanów wapnia w postaci hydroksyapatytu i witlokitu.

Najczęściej stosowaną metodą zagospodarowania pomiotów jest ich wykorzystanie do celów nawozowych. Na rysunku 7.4 zamieszczono porównanie całkowitej zawartości fosforu z zawartością fosforu rozpuszczalnego w 2% wodnym roztworze kwasu cytrynowego oraz zobrazowano zmiany przyswajalności fosforu, w zależności od temperatury kalcynacji popiołu.

Analiza danych zobrazowanych na rys. 7.4 wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji popiołów ze spalania pomiotów kurzych bez ściółki obniża



Rys. 7.4. Wpływ temperatury kalcynacji popiołu ze spalania pomiotu kurzego bez ściółki na zawartość całkowitą i przyswajalność fosforu

się przyswajalność fosforu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że jest ona znacznie niższa niż w przypadku pomiotu poddanego tylko suszeniu.

7.2. SPOPIELANIE POMIOTÓW ZE ŚCIÓŁKĄ

Badaniu poddano dwie partie odchodów kurzych ze ściółką pochodzące z dwóch różnych ferm przemysłowych. Obie partie różnią się również porą roku, w jakiej zostały pobrane. Ze względu na znaczną zawartość wilgoci (w granicach 52–60%) pomioty wysuszono pod promiennikiem podczerwieni z wymuszonym obiegiem powietrza. Średnia wartość opałowa pomiotu wynosiła 12 500 kJ/kg. Zawartość wapnia i fosforu w pomiotach w stanie powietrzno-suchym przedstawiono w tabeli 7.4. Wynik analizy termicznej wykonanej dla pomiotu II przedstawiono na rys. 7.5.

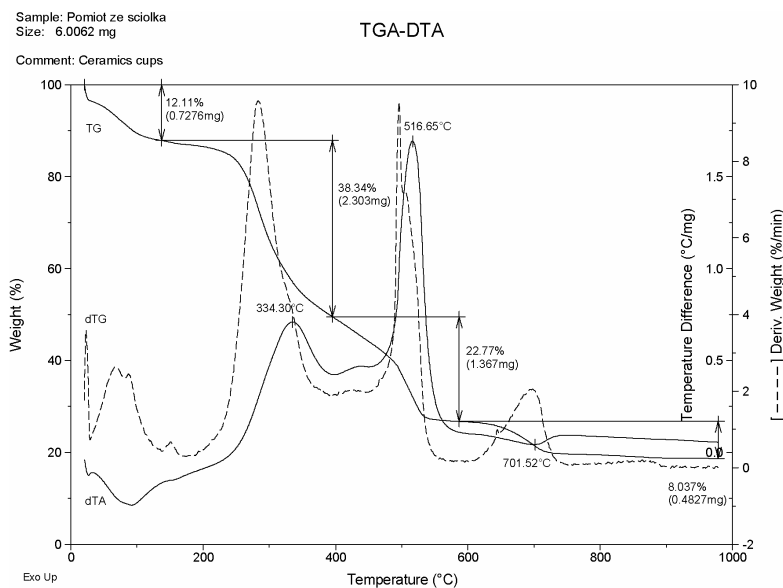
Tabela 7.4

Skład pomiotów kurzych ze ściółką w stanie powietrzno-suchym

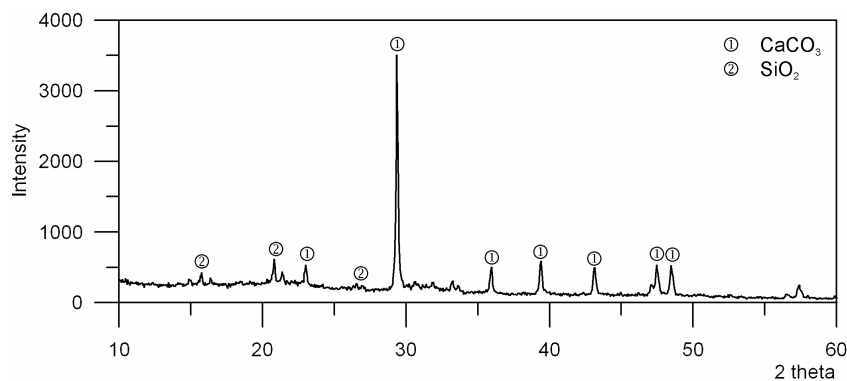
Składnik	Pomiot I	Pomiot II
P ₂ O ₅ całkowity [%]	5,3	6,2
P ₂ O ₅ rozp. w 0,4% HCl [%]	3,4	4,1
P ₂ O ₅ rozp. w 2% kw. cytrynowym [%]	3,0	3,7
Ca [%]	8,9	11,3

Podobnie jak pomiot bez ściółki, obornik z chowu wybiegowego spala się w dwóch etapach. Egzotermiczne efekty związane z zapłonem stwierdzono w temperaturze ok. 330°C oraz znacznie silniejszy przy ok. 515°C, a więc podobnie jak w przypadku pomiotów bez ściółki. Również w tym przypadku frakcja organiczna

ulega wypaleniu w temperaturze 600°C. Ubytek masy związany z wypalaniem się frakcji organicznej zawartej w oborniku wyniósł 73%. Na rysunku 7.6 zamieszczono dyfraktogram suszonego pomiotu ze ściółką.



Rys. 7.5. Wynik analizy termicznej pomiotu II ze ściółką w atmosferze powietrza



Rys. 7.6. Wynik analizy rentgenograficznej suszonego pomiotu ze ściółką

Widmo uzyskane metodą dyfrakcji rentgenowskiej jest bardzo podobne jak dla pomiotu ze ściółką. Fazą krystaliczną obecną w suszonym pomioście jest węglan wapnia.

Pomiot ze ściółką spalano w podobnych warunkach jak bez ściółki, w temperaturze 600 oraz 900°C. Ubytek masy podczas spalania pomiotu I w temperaturze 600°C wyniósł 76,9%. W temperaturze spopielenia 900°C ubytek ten wzrósł

do 83,7%. Dla pomiotu II ubytki masy wyniosły odpowiednio 62,7% i 75,9%. Jak wynika z analizy termicznej, ubytek masy następujący wraz ze wzrostem temperatury jest związany z rozkładem części mineralnych zawartych w popiele, a zwłaszcza węglanu wapnia. Zawartość fosforu i wapnia w popiołach zamieszczono w tabeli 7.5. W tabeli 7.6 zestawiono wyniki oznaczania składu popiołu ze spalania pomiotu kurzego ze ściółką metodą ICP.

Tabela 7.5

Skład popiołów ze spalania pomiotów kurzych ze ściółką

Popiół		Zawartość P_2O_5 [%]	Zawartość Ca [%]
Pomiot I	600°C	8,8	28,9
	900°C	12,5	24,5
Pomiot II	600°C	12,8	31,2
	900°C	14,8	41,2

Tabela 7.6

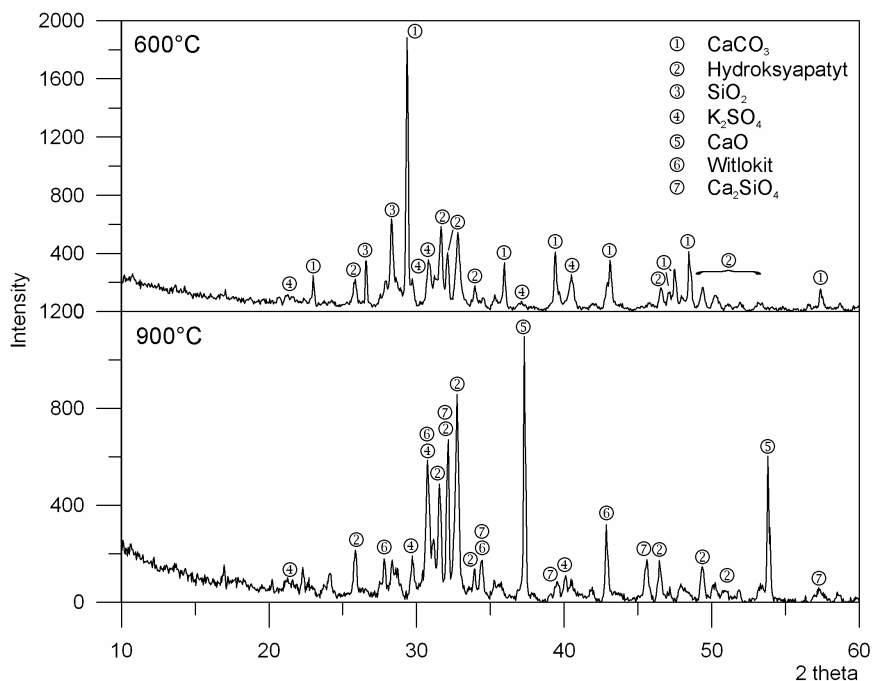
Skład popiołu z kalcynacji popiołu ze spalania pomiotu I w temperaturze 600°C

Pierwiastek	Jednostka	Zawartość składnika
Al	%	0,38
As	ppb	702
B	ppm	116
Ba	ppm	78
Cd	ppb	416
Cr	ppm	37
Cu	ppm	330
Fe	%	0,54
Hg	ppb	7
K	%	4,7
Mg	%	1,5
Na	%	0,85
Ni	ppm	116
Pb	ppm	p.w.m.
Sr	ppm	348
Zn	%	0,13

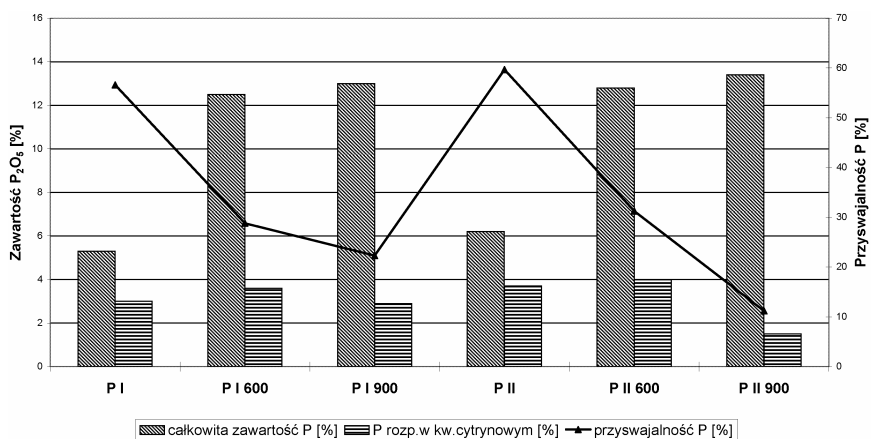
Na rysunku 7.7 zamieszczono porównanie dyfraktogramów popiołu ze spalania pomiotu ze ściółką w temperaturach 600 i 900°C.

Analiza popiołów ze spalania pomiotu kurzego ze ściółką potwierdziła, że główną fazą mineralną jest węglan wapnia, podobnie jak w pomiotach bez ściółki. W temperaturze 900°C obecny jest tlenek wapnia. W popiołach stwierdzono obecność fosforanów wapnia w postaci hydroksyapatytu i witlokitu. Dodatkowo w popiołach otrzymanych zarówno w temperaturach 600, jak i 900°C pojawia się faza K_2SO_4 pochodząca prawdopodobnie ze ściółki.

Na rysunku 7.8 zamieszczono porównanie całkowitej zawartości fosforu z zawartością fosforu rozpuszczalnego w 2% wodnym roztworze kwasu cytrynowego oraz zmiany przyswajalności fosforu, w zależności od temperatury spalania pomiotu.



Rys. 7.7. Porównanie dyfraktogramów popiołów ze spalania pomiotu ze ściółką w temperaturach 600 i 900°C



Rys. 7.8. Wpływ temperatury kalcynacji popiołu ze spalania pomiotu kurzego ze ściółką na zawartość całkowitą i przyswajalność fosforu

Również w przypadku popiołu ze ściółką przyswajalność fosforu jest znacznie niższa niż w suszonym pomioście. Dodatkową zaletą bezpośredniego wykorzystania obornika kurzego jest wprowadzanie do gleby azotu oraz składników organicznych traconych w procesach wysokotemperaturowych. Dlatego też bezpośrednie wykorzystanie nawozowe pomiotów wydaje się korzystniejsze niż po spopieleniu.

Zaletą obróbki termicznej pomiotów jest znaczne zmniejszenie masy popiołów w stosunku do pomiotu oraz możliwość pozyskania energii z ich spalania. Nie bez znaczenia jest również usunięcie organizmów patogennych występujących w oborniku.

8. ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW ORGANICZNYCH BOGATYCH W FOSFOR

Racjonalne gospodarowanie odpadami organicznymi zaliczyć należy do jednych z najważniejszych problemów ochrony środowiska. Ponad 160 mln t/rok odpadów organicznych wytwarzanych w Polsce stwarza ogromne zagrożenie dla środowiska [86]. Największy udział w tej masie, wynoszący ok. 70%, mają odpady z produkcji zwierzęcej. Spośród nich blisko 40% to odpady rzeźne. Udział osadów ściekowych w odpadach organicznych ocenia się na 2%. Znaczna część z tych odpadów może być wykorzystana jako surowce wtórne. Możliwe jest również ich wykorzystanie do celów energetycznych jako biopaliwo.

Ścieki i osady ściekowe, odpady rzeźne i obornik można wykorzystać do celów nawozowych i rekultywacji terenów przemysłowych. Zawierają bowiem znaczące ilości stosunkowo łatwo dostępnego fosforu, a w niektórych przypadkach również azotu. Jednakże nie zawsze jest to możliwe.

8.1. OSADY ŚCIEKOWE

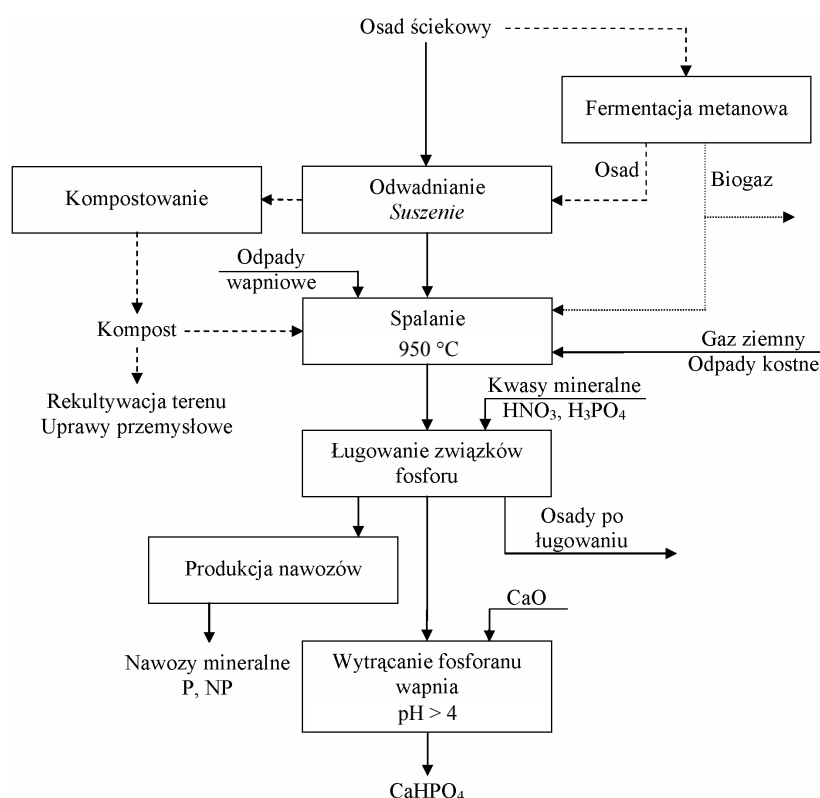
Osady ściekowe zawierają znaczne ilości zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych. Toksyczne związki organiczne, takie jak dioksyny, polichlorowane bifenyle czy pestycydy, skażenie bakteriologiczne i wirusowe, pierwotniaki i jaja pasożytów, uniemożliwiają często ich gospodarcze wykorzystanie. Coraz powszechniej stosowane metody recyklingu organicznego, jak np. kompostowanie, nie gwarantują eliminacji zagrożenia chemicznego. Nie zapewniają również bezpieczeństwa sanitarnego kompostów.

Programy gospodarki odpadami „uważają” termiczne przekształcanie odpadów za ostateczność, usprawiedliwioną tylko wówczas, gdy utylizacja innymi metodami nie jest już możliwa [86]. Można jednak postawić tezę, że w przypadku komunalnych osadów ściekowych metoda ta jest szczególnie pożądana. Spalanie osadów ściekowych zapewnia całkowitą higienizację oraz znaczące zmniejszenie ilości odpadów. Selektywne spalanie osadów ściekowych umożliwia również odzysk cennych składników mineralnych zawartych w osadach.

Wyniki badań zawarte w niniejszej pracy wskazują, że osady ściekowe mogą być cennym źródłem fosforu. Na rysunku 8.1 zamieszczono proponowany schemat przeróbki osadów ściekowych.

Najczęściej stosowaną obecnie metodą zagospodarowania osadów ściekowych jest fermentacja metanowa. Fermentacji poddaje się mieszane osady wstępny i nadmierny oraz tłuszcze z separatorów tłuszczu. Produkcja biogazu prowadzona jest zazwyczaj bezpośrednio w oczyszczalni ścieków, a uzyskiwane paliwo może być

wykorzystywane na miejscu do ogrzewania komór fermentacyjnych, w kotłowniach lub generatorach prądu elektrycznego. Dodatkową zaletą fermentacji jest zmniejszenie masy osadów oraz ograniczenie uciążliwości odorami. Konsystencja osadów po fermentacji pozwala również zwiększyć sprawność odwadniania mechanicznego. Do wad technologii zaliczyć można wysokie koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne instalacji.



Rys. 8.1. Schemat przeróbki komunalnych osadów ściekowych

Fermentacja metanowa nie zapewnia higienizacji osadów, które muszą być zagospodarowane lub unieszkodliwione. Również kompostowanie nie zapewnia pełnego zagospodarowania osadów ściekowych. Wobec rosnącej ilości kompostowni koniecznością staje się usunięcie kompostów.

Ze względów energetycznych spalaniu powinny być poddawane surowe odwodnione osady ściekowe. Możliwe jest wówczas zapewnienie autotermiczności procesu. Fermentacja metanowa obniża kaloryczność osadów o ok. 30%. Wartości opałowe kompostów są jeszcze niższe. W przypadku gdy końcowym etapem unieszkodliwiania osadów jest spalanie, produkcja biogazu oraz kompostowanie osadów obniżają wskaźniki energetyczne i ekonomiczne gospodarki tymi odpadami.

Ciepło pozyskane ze spalania osadów może posłużyć do wstępnego wysuszenia osadów, co powinno uprościć dozowanie osadów do pieca. Nadmiar ciepła można również odzyskać w wymiennikach ciepła.

Aby zapewnić pożądane parametry spopielenia osadów, gwarantujące utrzymanie temperatury 950°C, konieczne może okazać się wprowadzenie dodatkowego źródła energii. Jako czynnik wspomagający spalanie posłużyć może gaz ziemny lub biogaz pozyskany w komorach fermentacyjnych. Można również wykorzystać inne odpady o wysokiej wartości opałowej. Ponieważ głównym celem spopielenia jest pozyskanie popiołu o wysokiej zawartości fosforu, jako paliwo można wykorzystać mączkę mięsno-kostną.

Dodatkową korzyścią z wykorzystania mączki mięsno-kostnej jest wprowadzenie wapnia. Stosunek wapnia do fosforu na poziomie 1:1 zwiększa sprawność ługowania związków fosforu z popiołu uzyskanego ze spalania osadów ściekowych otrzymanych w wyniku symultanicznego oczyszczania ścieków, z wykorzystaniem PIX-u jako czynnika strącającego jony fosforanowe. Jako źródło wapnia mogą posłużyć również odpady z produkcji zwierzęcej, czyli pomioty. Możliwe jest również użycie wapna palonego stosowanego do higienizacji osadów ściekowych.

Do ługowania związków fosforu z popiołów można wykorzystać kwasy mineralne. Za najkorzystniejsze uznano kwasy azotowy i fosforowy. Są wprawdzie droższe niż kwas solny czy siarkowy, ale wyższa wartość użytkowa ekstraktów powinna zrekompensować koszty surowców.

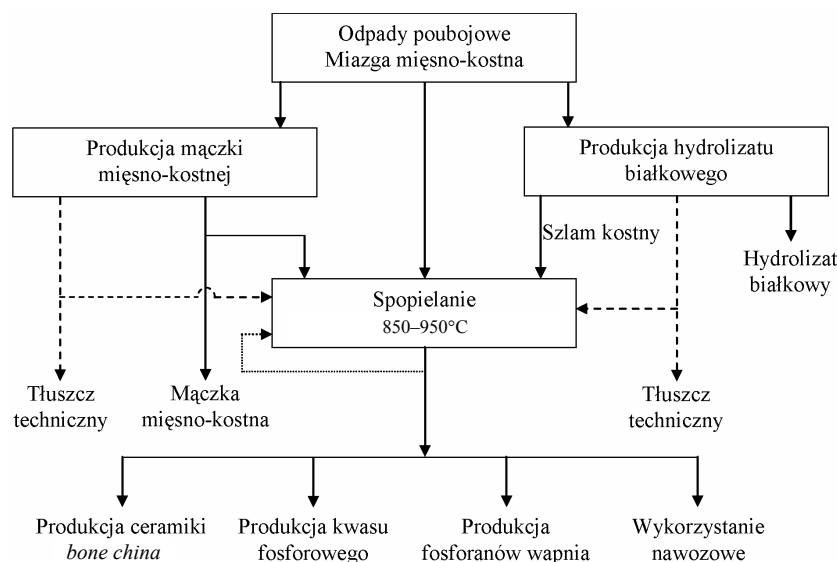
Postępowanie z kwaśnymi ekstraktami uzależnione jest od warunków lokalnych. W przypadku gdy spalarnia zlokalizowana byłaby w pobliżu zakładów chemicznych, można je wykorzystać bezpośrednio do produkcji nawozów fosforowych lub azotowo-fosforowych. Można również wytrącić z nich wodorofosforan(V) wapnia alkaliczując ekstrakty tlenkiem wapnia lub mlekiem wapiennym. Przy pH powyżej 4 następuje wytrącenie 90% jonów PO_4^{3-} , przy czym w roztworze pozostaje część jonów metali śladowych. Podniesienie pH do poziomu 7 zapewnia niemal 100% odzysk fosforu z ługów. Wzrasta jednak stopień wytrącenia zanieczyszczeń metalicznych. Otrzymany precypitat może być wykorzystany bezpośrednio do celów nawozowych lub, przy zachowaniu kontroli zawartości metali ciężkich, do celów paszowych.

8.2. ODPADY Z PRZEMYSŁU MIĘSNEGO

Odpady rzeźne należy zaliczyć do najbardziej uciążliwych dla środowiska. Ich składowanie wiąże się z dużym zagrożeniem sanitarnym. Poważnym problem są także odory. W ubojniach i zakładach mięsnych wytwarza się ponad dwukrotnie więcej odpadów niż komunalnych osadów ściekowych. Od czasu wprowadzenia restrykcji związanych z wykorzystaniem produktów ubocznych do celów paszo-

wych i nawozowych zakłady przetwórstwa mięsnego stanęły przed poważnym problemem zagospodarowania rosnącej ilości odpadów.

Uboczne produkty rzeźne zawierają 3–38% tłuszczu oraz 5–68% białka [86], których znaczną część można odzyskać podczas produkcji mączki mięsno-kostnej czy też hydrolizy miazgi kostnej. Pozostałości nieprzydatne do celów rolniczych i przemysłowych należy unieszkodliwić lub zutylizować. Jednym z możliwych kierunków jest utylizacja termiczna. Selektywne spopielanie odpadów rzeźnych pozwala nie tylko na wykorzystanie energii, ale również na zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym. Proponowany schemat przeróbki odpadów z przemysłu mięsnego zamieszczono na rys. 8.2.



Rys. 8.2. Schemat przeróbki odpadów z przemysłu mięsnego

Większość odpadów poubojowych wraz z niejadalnymi częściami pochodzącymi z zakładów mięsnych jest zużywana do produkcji mączki mięsno-kostnej. Miazga kostna może być również poddana hydrolizie, której produktami są hydrolizat białkowy oraz tłuszcz techniczny.

Spalanie szlamów kostnych, mączki mięsno-kostnej oraz miazgi kostnej powinno być prowadzone w temperaturze 850–950°C. Jednym z korzystnych rozwiązań jest wykorzystanie pieców obrotowych pracujących w układzie współprądowym. Wysoka temperatura oraz stosunkowo długi czas zatrzymania odpadów w piecu gwarantuje całkowite usunięcie frakcji organicznych z popiołów. Wraz z odpadami kostnymi w piecach można spalać również inne odpady poubojowe, dla których nie znaleziono zastosowania, takie jak rogowizna, szczecina, pierze. Możliwe jest równoczesne unieszkodliwianie odpadów poflotacyjnych i osadów z oczyszczania ścieków. Do utrzymania założonej temperatury konieczne może

być dostarczenie dodatkowej energii, której źródłem mogą być tłuszcze techniczne spalane w palnikach odpowiedniej konstrukcji. Zastosowanie zawrotu części popiołu zapobiega zbrylaniu się wsadu i jego przyklejaniu do ścianek pieca.

Spopielanie odpadów poubojowych powinno być prowadzone z zachowaniem standardów emisji zanieczyszczeń do środowiska, zgodnie z Najlepszymi Dostępnymi Technikami – BAT (ang. *Best Available Techniques*) [226].

Otrzymane popioły mogą znaleźć wiele zastosowań. Z racji niskiej zawartości zanieczyszczeń mogą być wysiewane bezpośrednio do gleby jako nawozy lub stanowić cenne zamienniki naturalnych surowców fosforowych w przemyśle chemicznym.

Badania prowadzone w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej potwierdziły, że popioły ze spalania odpadów mięsno-kostnych mogą być z powodzeniem wykorzystane do produkcji kwasu fosforowego [157, 199]. Otrzymany w ten sposób kwas jest wolny od związków fluoru oraz zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Dzięki temu istnieje możliwość wytwarzania kwasu jakości spożywczej metodą moką, bez konieczności głębokiego oczyszczania.

Innym sposobem wykorzystania popiołów ze spalania odpadów kostnych jest produkcja fosforanów wapnia, w tym również do celów paszowych [223]. Jakość otrzymanych fosforanów nie odbiega od parametrów produktów handlowych dostępnych na polskim rynku, a nawet przewyższa je pod względem zawartości pierwiastków niepożądanych.

Popioły ze spalania wybranych odpadów, takich jak szlamy kostne mogą znaleźć również zastosowanie w innych gałęziach produkcji przemysłowej. Jednym z proponowanych rozwiązań jest produkcja popularnej ceramiki użytkowej, zwanej *bone china*, z powodzeniem zastępującej chińską porcelanę.

8.3. ODPADY Z PRODUKCJI ZWIERZĘCEJ

Pozornie może się wydawać, że zagospodarowanie odpadów z produkcji zwierzęcej, czyli obornika, nie powinno stwarzać poważnych problemów. Jest to odpad od wieków wykorzystywany jako cenny nawóz, dostarczający do gleby zarówno składniki mineralne, jak i cenne składniki organiczne pełniące funkcję czynnika glebotwórczego. Jednakże hodowla przemysłowa, często skoncentrowana na niewielkim obszarze, uniemożliwia utylizację obornika w niewielkiej odległości od miejsca jego wytworzenia.

Gospodarowanie pomiotami wiąże się ze znaczną uciążliwością spowodowaną odorami. Pamiętać należy również o ryzyku skażenia obornika pozostałościami po środkach farmakologicznych stosowanych w fermach przemysłowych oraz o zagrożeniu biologicznym. Z tego też względu jako jedną z możliwych dróg zagospodarowania pomiotów rozważyć należy ich utylizację termiczną. Na rysunku 8.3 zaprezentowano schemat gospodarowania pomiotami z produkcji drobiowej.



Rys. 8.3. Schemat gospodarki odpadami z produkcji zwierzęcej

Spalanie obornika zapewnia zmniejszenie masy odpadu o ok. 80%. Jednocześnie eliminowane są wszelkie zagrożenia biologiczne, jak również uciążliwości związane z odorami. Pozyskana energia może być wykorzystana do ogrzewania pomieszczeń gospodarczych, suszenia obornika lub wytwarzania pary. Aby ograniczyć uciążliwości związane z odorami, spalarnie powinny być zlokalizowane bezpośrednio w fermach.

Jak wynika z badań, temperatura konieczna do całkowitego usunięcia frakcji organicznej nie przekracza 600°C. Otrzymane wówczas popioły, o stosunkowo niskiej zawartości fosforu, nie przekraczającej 15% P_2O_5 , można wykorzystać jako nawóz. Niestety przyswajalność fosforu z popiołów jest znacznie niższa niż przyswajalność fosforu bezpośrednio z suszonego pomiotu.

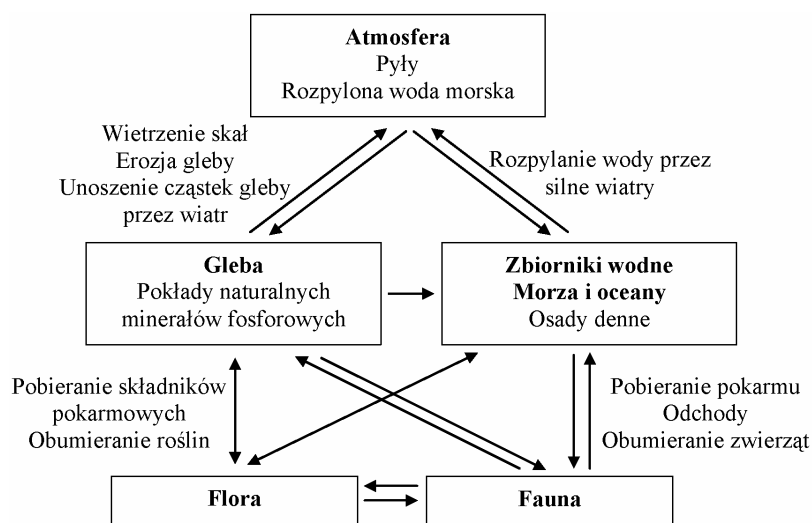
Podobnie jak w przypadku produktów ubocznych z przemysłu mięsnego, spopielanie pomiotów powinno być prowadzone zgodnie z dokumentami referencyjnymi (BREF) uwzględniającymi najlepsze dostępne techniki BAT [226].

Z uwagi na wysoką zawartość wapnia w stosunku do fosforu pomioty powinny być współspalane z innymi odpadami organicznymi, takimi jak osady ściekowe. Pozyskane w ten sposób popioły mogą posłużyć jako źródło fosforu dla przemysłu chemicznego. Zaletą takiego rozwiązania powinno być zwiększenie stopnia wykorzystania fosforu zawartego w osadach ściekowych.

9. OBIEG FOSFORU W PRZYRODZIE Z UWZGLĘDNIENIEM ŹRÓDEŁ ANTROPOGENICZNYCH I RECYKLINGU ODPADÓW

Zdecydowana większość naturalnie występujących nieorganicznych związków fosforu to trudno rozpuszczalne minerały. W większości z nich fosfor występuje w formie jonu fosforanowego PO_4^{3-} . Najbardziej rozpowszechniony z nich to frankolit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Trudno rozpuszczalne są również fosforany wapnia, glinu i żelaza(III). Niewielka rozpuszczalność fosforanów ogranicza dostęp do fosforu jako składnika pokarmowego.

W naturalnym obiegu fosforu decydujące znaczenie ma transport wodami powierzchniowymi do zbiorników wodnych. Mniejsze znaczenie posiada rozprzestrzenianie się pyłów w atmosferze [1, 22]. Zawartość fosforanów rozpuszczonych w wodach powierzchniowych jest niewielka. Większość fosforu transportowana jest w postaci cząstek koloidalnych lub zawiesiny. Naturalny cykl obiegu fosforu przedstawiono na rys. 9.1.



Rys. 9.1. Naturalny obieg fosforu w przyrodzie

Część składników może być pobierana z gleby lub wód powierzchniowych przez rośliny, następnie przez zwierzęta. Wskutek obumierania roślin mineralne i organiczne związki fosforu odkładają się ponownie w glebie i osadach dennych. Podobnie dzieje się z nie przyswojonymi przez zwierzęta składnikami pokarmowymi wydalanymi w postaci odchodów, jak również padliną.

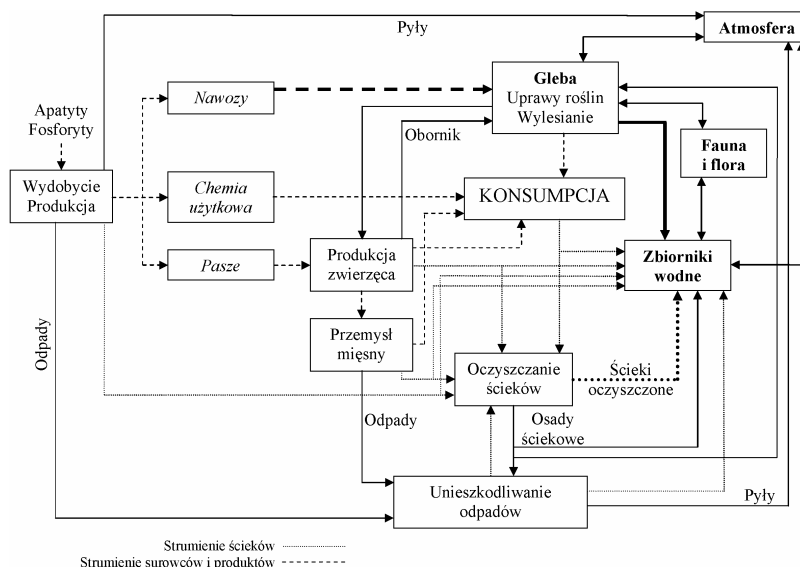
Duże znaczenie dla mobilności fosforu posiadają mikroorganizmy. W efekcie wielu procesów, tlenowych i beztlenowych, potrafią uwolnić fosforany ze związków trudno rozpuszczalnych, takich jak np. fosforan żelaza(III). W sprzyjających warunkach, na skutek tych procesów, zawartość fosforu w wodzie może wzrosnąć do poziomu eutroficznego.

Wraz z rozwojem cywilizacji nastąpiły zmiany w rolnictwie. Konieczność zwiększenia plonów wymusiła na rolnictwie stosowanie nawozów sztucznych. W konsekwencji znaczna część fosforu wprowadzonego do gleby z nawozami ulega wypłukaniu do wód powierzchniowych.

Zapewnienie wystarczającej ilości pożywienia dla rozrastających się aglomeracji miejskich skutkowało koncentracją produkcji zwierzęcej w dużych fermach hodowlanych. W efekcie narastającym problemem stało się zagospodarowanie obornika. Transport na duże odległości jest nieopłacalny i uciążliwy ze względu na odory. Z kolei nadmierne stosowanie pomiotów w nawożeniu upraw może spowodować, podobnie jak w przypadku nawozów sztucznych, pogorszenie czystości wód.

Postępująca urbanizacja również przyczyniła się do zwiększenia ładunku fosforu w wodach powierzchniowych. Szczególnie istotne dla wzrostu ładunku fosforu w ściekach komunalnych stało się zastosowanie trifosforanu(V) pentasodu ($\text{Na}_3\text{P}_5\text{O}_{10}$) w środkach piorących.

W następstwie rozwoju demograficznego oraz poziomu życia musiał rozwinąć się przemysł wydobywczy i chemiczny, naruszając naturalny cykl fosforu w przyrodzie. Wpływ źródeł antropogenicznych na obieg fosforu w przyrodzie przedstawiono na rys. 9.2.



Rys. 9.2. Obieg fosforu w przyrodzie z uwzględnieniem źródeł antropogenicznych

Związki fosforu pochodzące ze źródeł antropogenicznych zasilają wszystkie trzy ośrodki docelowe: powietrze, ziemię oraz zbiorniki wodne. Przy czym zauważalny wpływ na środowisko dotyczy głównie środowiska wodnego.

Emisja pyłów podczas wydobywania surowców fosforowych z przemysłu chemicznego oraz z zakładów unieszkodliwiania i składowania odpadów wywiera wprawdzie negatywny wpływ na lokalny poziom zapylenia powietrza, jednak nie odgrywa znaczącej roli dla bilansu fosforu w przyrodzie.

Wzrost poziomu fosforu w glebie związany jest głównie z intensyfikacją nawożenia upraw. Jony fosforanowe, pochodzące ze sztucznych nawozów mineralnych, łatwo reagują z metalami zawartymi w glebie. W efekcie tworzą się trudno rozpuszczalne fosforany. Za immobilizację fosforu w ziemi odpowiadają głównie jony wapnia, żelaza i glinu. Ocenia się, że migracja fosforu w glebie, w formie rozpuszczalnej, nie przekracza zwykle 2–3 cm od ziarna nawozu mineralnego [1].

Stosowanie nawozów zawierających fosfor w połączeniach organicznych, obecnych np. w oborniku, może powodować wzrost stężenia fosforu w wodach podziemnych. Z tego też względu stosowanie pomiotów w uprawach roślin powinno być prowadzone w kontrolowany sposób. Szczególnie ważne jest kontrolowanie bilansu azotu i fosforu wprowadzanych do gleby z obornikiem.

Ośrodkiem najbardziej narażonym na niekontrolowany wzrost zawartości składników pokarmowych są zbiorniki wodne. Najważniejszymi źródłami fosforu w wodach powierzchniowych są:

- ścieki, komunalne i przemysłowe,
- wypłukiwane nawozy z terenów rolniczych,
- erozja gleby i wylesianie.

Powszechnie uważa się, że wzrost stężenia fosforanów rozpuszczalnych w wodzie związany jest ze stosowaniem trifosforanu(V) pentasodu w środkach piorących. Jony polifosforanowe, takie jak jon $P_3O_{10}^{5-}$ są bowiem znacznie lepiej rozpuszczalne niż jony PO_4^{3-} . Jednak, jak wskazuje praktyka, fosforany skondensowane, a także fosfor w postaci organicznej (np. kwas nukleinowy), w większości już w kanalizacji komunalnej, przechodzą w postać ortofosforanową (PO_4^{3-}) w wyniku hydrolizy [30]. Z kolei większość fosforu pochodzącego ze źródeł naturalnych oraz z terenów uprawnych związana jest w postaci zawiesiny i roztworów koloidalnych. Zatem przyczyn eutrofizacji należy dopatrywać się we wtórnych procesach biochemicznych zachodzących w osadach odkładających się na dnach zbiorników wodnych. Szczególnie istotny może być rozkład fosforanu(V) żelaza(III) w procesach beztlenowych [41–44].

Analizując obieg fosforu, można zauważyć, że w wyniku działalności człowieka naruszona została równowaga fosforu w przyrodzie. Źródła antropologiczne wywołują wzrost ilości fosforu znajdującego się w obiegu przyrodniczym. Dlatego też konieczne staje się ograniczenie strumienia związków fosforu trafiających do środowiska w wyniku działalności człowieka.

Bardzo ważną kwestią jest gospodarka ściekowa. Niedopuszczalne jest odprowadzanie surowych, nieoczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych. Stosowane technologie oczyszczania ścieków powinny zapewnić maksymalne usunięcie związków biogennych, w tym również fosforu. Zrzucanie osadów ściekowych do morza powinno zostać objęte całkowitym zakazem.

W docelowym modelu obiegu fosforu równie ważnym zagadnieniem jest zmniejszenie zużycia naturalnych surowców fosforowych. Osiągnięcie tego celu możliwe będzie tylko dzięki odzyskowi fosforu z odpadów. Obok metod tradycyjnych, takich jak wykorzystanie obornika do celów nawozowych, możliwe jest wykorzystanie fosforu z odpadów organicznych do celów przemysłowych.

Stosunkowo najłatwiejsze do zagospodarowania wydają się odpady z przemysłu mięsnego. Popioły ze spalania odpadów kostnych i mięsno-kostnych cechują się wysoką zawartością fosforu, na poziomie 15–18%, oraz niską zawartością metali ciężkich. Wysoka reaktywność hydroksyapatytu umożliwia jego wykorzystanie bezpośrednio do celów nawozowych, do produkcji kwasu fosforowego, a nawet fosforanów paszowych.

Odpady z produkcji zwierzęcej zawierają znacznie mniej fosforu niż odpady kostne. Wyższa jest również zawartość zanieczyszczeń. Zawartość fosforu na poziomie 5–6% w popiołach ze spalania pomiotów nie pozwala na ich wykorzystanie do produkcji wyrobów fosforowych. Dlatego wykorzystanie nawozowe pomiotów, przy wszystkich zastrzeżeniach, wydaje się metodą uzasadnioną. Możliwe jest również spalanie obornika i zagospodarowanie popiołów do produkcji nawozów mineralnych.

Najtrudniejsze do zagospodarowania są osady ściekowe. Wysokie zawartości metali ciężkich, jak również skażenie mikrobiologiczne ograniczają możliwości ich bezpośredniego zastosowania jako nawozów. W popiołach ze spalania osadów ściekowych fosfor jest często związany w związkach trudno rozpuszczalnych, takich jak fosforan żelaza czy glinu. Ich uwolnienie możliwe jest dopiero pod wpływem mocnych kwasów. Otrzymane ekstrakty mogą być wykorzystane do produkcji nawozów. Możliwe jest również strącenie fosforanów wapnia, o znacznie niższej zawartości metali ciężkich niż w osadach.

Realizacja założeń zawartych w proponowanym modelu powinna zapewnić zmniejszenie obciążenia środowiska związkami fosforu. Dzięki temu możliwe będzie obniżenie zawartości fosforu w wodach powierzchniowych, a tym samym zmniejszenie ryzyka eutrofizacji. Z kolei wykorzystanie odpadów organicznych o wysokiej zawartości fosforu obniżyć powinno szybkość wyczerpywania złóż mineralnych. Tym samym zrealizowane zostaną postulaty wynikające z zasad zrównoważonego rozwoju.

10. PODSUMOWANIE

Poszukiwanie alternatywnych dla fosforytów i apatytów surowców fosforowych należy do poważniejszych zadań przemysłu chemicznego. Przy obecnym poziomie wydobywania surowców mineralnych dostępne zasoby mogą ulec wyczerpaniu w ciągu 125 lat. Jako potencjalne źródła fosforu należy uznać osady z komunalnych oczyszczalni ścieków, odpady poubojowe z przemysłu mięsnego oraz obornik i gnojowicę z produkcji zwierzęcej.

W pracy przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków. Do badań wybrano typowe osady będące mieszaniną osadów wstępnego i nadmiernego. Badane próbki pochodziły z dwóch różnych oczyszczalni, stosujących odmienne sposoby traktowania odpadów.

W Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków osady ściekowe po zagęszczeniu grawitacyjnym kierowane były bezpośrednio na składowisko. Natomiast osady z Oczyszczalni Ścieków „Kujawy” w Krakowie wykorzystywane były do produkcji biogazu w komorach fermentacyjnych. W pracy wykazano, że taki sposób postępowania z osadami obniża wartość opałową odpadów, co może niekorzystnie wpłynąć na bilans energetyczny ich termicznego unieszkodliwiania. W obu oczyszczalniach usuwanie fosforu ze ścieków prowadzone jest metodą symultaniczną, biologiczno-chemiczną, z wykorzystaniem roztworów soli żelaza(III) jako czynnika strącającego.

Określono najkorzystniejsze warunki spopielenia osadów ściekowych. Stwierdzono, że warunkiem wysokiej wydajności odzysku fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych jest konwersja fosforanu(V) żelaza(III) do nierozpuszczalnej w kwasach mineralnych fazy hematytu. Za najkorzystniejszą uznano temperaturę 950°C.

Na stopień konwersji FePO_4 do hematytu, oprócz temperatury, wpływa również stosunek wapnia do fosforu w osadzie ściekowym. Stwierdzono, że przy stosunku Ca:P równym 1 rozpuszczalność związków fosforu zawartych w popiołach osiąga wartość maksymalną, a do minimum obniża się rozpuszczalność jonów żelaza(III).

W badaniach nad możliwością ługowania związków fosforu z popiołów wykorzystano kwas azotowy i fosforowy. O wyborze zdecydowała wartość użytkowa ekstraktów. Stwierdzono, że wykorzystując kwas azotowy o stężeniu 2,7–3,6 mol/dm³, możliwe jest wyekstrahowanie ponad 90% jonów PO_4^{3-} zawartych w popiele. Podobne wyniki uzyskano stosując kwas fosforowy o tych samych stężeniach. Korzyścią wynikającą z zastosowania kwasu fosforowego jest spadek stopnia wylugowania zanieczyszczeń jonami metali ciężkich z popiołów.

Otrzymane ekstrakty mogą posłużyć jako dodatkowe źródło fosforu w produkcji nawozów. Możliwe jest bezpośrednie wykorzystanie ekstraktów do pro-

dukcji nawozów fosforowych bądź azotowo-fosforowych lub wytrącanie z nich precypitatu, neutralizując ekstrakty tlenkiem wapnia do osiągnięcia $\text{pH} = 4$. Stwierdzono, że zawartość metali ciężkich w precypitacie wytrąconym z ekstraktów spełnia wymagania norm nawozowych.

Przeprowadzono badania nad możliwością termicznej utylizacji odpadów z przemysłu mięsnego. Badano zmielone odpady kostne zwane miazgą kostną, mączkę mięsno-kostną oraz szlamy kostne, będące produktem ubocznym po odproteinowaniu kości. Stwierdzono, że niektóre z nich mogą być wykorzystane jako paliwo alternatywne. Ciepło spalania mączki mięsno-kostnej wynosi 18 500 kJ/kg. Natomiast ciepło spalania szlamów kostnych wynosi 7900 kJ/kg.

Zachowując warunek selektywnego spalania odpadów mięsno-kostnych, otrzymuje się popioły o niskiej zawartości metali ciężkich. Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazała, że popioły te zawierają głównie hydroksyapatyt.

Zawartość fosforu w popiołach ze spalania odpadów kostnych jest porównywalna z zawartością fosforu w surowcach mineralnych. Wynosi ona odpowiednio 15–16,5% w popiołach ze spalania mączki mięsno-kostnej, 17–18% w popiołach otrzymanych ze szlamów kostnych i miazgi kostnej.

Określono temperaturę spopielania odpadów kostnych. Całkowite usunięcie frakcji organicznej z popiołów następuje już w temperaturze 600°C. Jednakże ze względu na obowiązujące w Unii Europejskiej wymagania spalanie powinno być prowadzone w temperaturze nie niższej niż 850°C. Nie ma to jednak znaczącego wpływu na wartości użytkowe popiołów.

Wyniki badań prowadzonych w laboratoryjnym piecu komorowym potwierdzono w skali mikrotechnicznej. W badaniach wykorzystano laboratoryjny piec obrotowy opalany gazem ziemnym. Stwierdzono, że ze względów technologicznych korzystne jest stosowanie zawrotu części popiołu. Zapobiega to obklejaniu się spalanego surowca na ściankach pieca. Łatwiejsze jest również dozowanie wsadu.

Popioły ze spalania odpadów kostnych można wykorzystać do produkcji kwasu fosforowego i fosforanów wapnia spełniających wymagania fosforanów paszowych. Możliwe jest również bezpośrednie wykorzystanie nawozowe. W zależności od temperatury spopielania przyswajalność fosforu, wyznaczana jako rozpuszczalność w 2% roztworze wodnym kwasu cytrynowego, wynosi 56–67% dla popiołów z mączek mięsno-kostnych i 83–87% dla popiołów ze szlamów kostnych. Mączkę mięsno-kostną można wykorzystać również do współspalania z osadami ściekowymi. Przyswajalność fosforu w uzyskanych popiołach mieści się w granicach 53–65% w zależności od stosunku masowego osadów ściekowych do mączki mięsno-kostnej.

Jak wskazują wyniki badań, najmniejszą wartość użytkową posiadają popioły ze spalania pomiotów kurzych. Cechuje je stosunkowo niska zawartość fosforu, która nie przekracza 6,5%. Wartość opałowa na poziomie 10 000 kJ/kg dla pomiotów bez ściółki i 12 500 kJ/kg pomiotów ze ściółką umożliwia ich wykorzystanie do celów energetycznych. Otrzymane popioły mogą być stosowane bez-

pośrednio do gleby jako nawozy, jednak przyswajalność zawartego w nich fosforu jest wyraźnie niższa niż przyswajalność fosforu w oborniku. Rozpuszczalność fosforu w roztworze kwasu cytrynowego z pomiotów mieści się w granicach 47–60%. W popiołach otrzymanych w temperaturze 600°C spada ona do 28–38%, a w temperaturze 900°C nawet poniżej 15%.

Przedstawione wyniki pozwoliły na opracowanie koncepcji technologicznej zagospodarowania odpadów organicznych o wysokiej zawartości fosforu. Za kluczowe w gospodarce tego typu odpadami należy uznać ich selektywne spopielanie. Przy zachowaniu warunków procesu gwarantujących całkowity rozkład frakcji organicznej (min. 600°C) otrzymane popioły można wykorzystać jako surowce alternatywne do produkcji nawozów, kwasu fosforowego a nawet wysokiej jakości produktów paszowych.

Uwzględniając recykling odpadów, takich jak osady ściekowe, odpady mięsno-kostne czy też pomioty, możliwe jest zmniejszenie ładunku fosforu wprowadzanego do środowiska. Dodatkową korzyścią płynącą z odzysku fosforu jest zmniejszenie zapotrzebowania na surowce fosforowe.

LITERATURA

- [1] O'Neill P., *Chemia środowiska*, PWN, Warszawa–Wrocław **1997**.
- [2] *Report of UN Conference on Environment and Development*, Rio de Janeiro **1992**.
- [3] *Global 2000. Report to the President*, Government Printing Office, Washington DC **1980**.
- [4] Kowalski Z., Czystsza produkcja jako strategia ochrony środowiska naturalnego, *Problemy Sozologiczne Aglomeracji Miejsko-Przemysłowych*, Biuletyn nr 3/1998, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, **1998**.
- [5] Ustawa Prawo ochrony środowiska z dnia 21 czerwca 2001 r., DzU nr 62, poz. 627 z późniejszymi zmianami, **2001**.
- [6] Bolto B.A., Cleaner production in the chemical industry, *Chemistry for the Protection of the Environment 2, Environmental Science Research*, Vol. 51, Plenum Press, New York and London **1996**, 1-16.
- [7] Wzorek Z., Kowalski Z., Environmentally safe phosphate feed production process, *Chemistry for the Protection of the Environment 2, Environmental Science Research*, Vol. 51, Plenum Press, New York and London **1996**, 233-238.
- [8] Wzorek Z., Kowalski Z., Calcium feed phosphate production using low-temperature method, *J. Loss Prevent. Proc.* 14, **2001**, 365-369.
- [9] *Prawo Ochrony Środowiska Wspólnoty Europejskiej*, GEA, Warszawa **1995–1997**.
- [10] Górka K., *Przewodnik dostosowania prawa UE w dziedzinie ochrony środowiska*, http://www.mos.gov.pl/mos/news/mat_inform/przewodnik.html, **1998**.
- [11] Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r., Tekst jednolity: Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 1 lutego 2007 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o odpadach, DzU nr 39, poz. 251, **2007**.
- [12] *Krajowy Plan Gospodarki Odpadami*, Uchwała Rady Ministrów nr 219 z dnia 29 października 2002 r. w sprawie Krajowego Planu Gospodarki Odpadami, M.P., nr 11, poz. 159, **2003**.
- [13] *Conference Summary*, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Manures, Noordwijkerhout, Netherlands, 12-13 March **2001**.
- [14] Richards I.R., Johnston A.E., *The effectiveness of different precipitated phosphates as sources of phosphorus for plants*, Report on work undertaken for CEEP, EFMA (European Fertiliser Manufacturers Association), Anglian Water UK, Thames Water UK and Berlin Wasser Betriebe, December **2001**.

- [15] *Summary of conclusion and discussion*, International Conference on Recovery of Phosphates for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Warwick University, UK, May **1998**.
- [16] Toy A.D.F., *The chemistry of phosphorus*, Vol. 3, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Oxford–New York–Toronto–Sydney–Paris–Braunschweig **1973**.
- [17] Steen I., Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resources, *Phosphorus and Potassium*, 217, **1998**, 25-31.
- [18] *Phosphate*, European Chemical Industry Council (CEFIC) and Centre Européen d'Études des Polyphosphates (C.E.E.P.), Brussels, August **1997**.
- [19] Górecki H., Phosphorus – the other side of the element, *Chemistry for Agriculture – Chemicals in Sustainable Agriculture*, H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski (eds.), Vol. 4, Prague, Czech-Pol-Trade, **2003**, 1-16.
- [20] Duley B.M. Recycling phosphorus by recovery from sewage, Second International Conference on recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Netherlands, 12–13 March **2001**.
- [21] Hoffman J., Nowe kierunki wykorzystania fosforanu mocznika w technologii związków fosforowych, *Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej*, 49, **16**, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2001**.
- [22] Pogański A., Smulikowski K., *Geochemia*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa **1969**.
- [23] Van Wazer J., *Phosphorus and its compounds*, Vol. 1, 2, Interscience Publishers, New York **1958**.
- [24] Radlicz-Rühlowa H., Wiśniewska-Żelichowska M., *Podstawy geologii*, wydanie 2 poprawione, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa **1988**.
- [25] *Poradnik fizykochemiczny*, wydanie 2, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa **1974**.
- [26] Bielański A., *Chemia ogólna i nieorganiczna*, wydanie 7, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa **1981**.
- [27] *Mineral Commodity Summaries 2005*, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, United States Government Printing Office, Washington **2005**.
- [28] Roberts T.L., Stewart W.M., Inorganic Phosphorus and Potassium Production and Reserves, *Better Crops*, 86, 2, **2002**, 6-7.
- [29] Kelly T., Buckingham D., DiFrancesco C., Porter K., Goonan T., Sznopek J., Berry C., Crane M., *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States*, U.S. Geological Survey Open-File Report 01-006, **2005**.
- [30] Rzepecki T., *Badania nad utylizacją odpadów z procesów z oczyszczania ścieków komunalnych i odzyskiem z nich związków fosforu*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków **2003**.

- [31] Moss B., Shallow Lakes Biomanipulation and Eutrophication, *CEEP Scope Newsletter*, 29, **1998**.
- [32] Morse G.K., Lester J.N., Perry R., *The Economic and Environmental Impact of Phosphorus Removal from Wastewater in the European Community*, Selper Publications, London **1993**.
- [33] Assessment of nutrients in Europe's waters, *CEEP Scope Newsletter*, 41, **2001**, 14-15.
- [34] Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., Jodko M., Przewrocki P., Kulczycka J., Possibilities of phosphorus recovering from municipal sewage and sewage sludge, *Pol. J. Appl. Chem.*, 47, 2, **2003**, 51-63.
- [35] Gorazda K., *Badania nad odzyskiem fosforu z osadów powstałych w wyniku symultanicznego oczyszczania ścieków komunalnych z użyciem siarczanu(VI) żelaza(III), jako czynnika strącającego związki fosforu*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków **2004**.
- [36] Young K., Morse G.K., Scrimshaw M.D., Kinniburgh J.H., McLeod C.L., Lester J.N., The relation between phosphorus and eutrophication in the Thames catchment, UK, *Sci. Total Environ.*, 228, **1999**, 157-183.
- [37] Roman M., Podstawy strategii ograniczania ładunku fosforu odprowadzanego do wód powierzchniowych, *Ochrona zasobów wodnych przed zanieczyszczeniem, Materiały na sympozjum*, Polski Komitet Międzynarodowego Stowarzyszenia Jakości Wody IAWQ d. IAWPRC, Kraków **1993**.
- [38] Haygarth P., Agriculture as source of phosphorus transfer to water: sources and pathways, *CEEP Scope Newsletter*, 21, **1997**.
- [39] Litke W., *Review of Phosphorus Control Measures in the United States and Their Effects on Water Quality*, Water-Resources Investigation Report 99-4007, U.S. Geological Survey, Denver, Colorado **1999**.
- [40] Villee C.A., *Biologia*, wydanie 5, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa **1973**.
- [41] Petticrew E.L., Arocena J.M., Evaluation of iron-phosphate as a source of internal lake phosphorus loadings, *Sci. Total Environ.*, 266, **2001**, 87-93.
- [42] Schauser I., Hupfer M., Brüggemann R., SPIEL – a model for phosphorus diagenesis and its application to lake restoration, *Ecol. Model.*, 176, **2004**, 389-407.
- [43] Conley D.J., Humborg C., Rahm L., Savchuk O.P., Wulff F., Hypoxia in the Baltic Sea and basin-scale changes in phosphorus biogeochemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 36, **2002**, 5315-5320.
- [44] Vink S., Chambers R.M., Smith S.V., Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California, *Mar. Geol.*, 139, **1997**, 157-179.
- [45] Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban wastewater treatment, *Official Journal of the European Communities*, No. L 135, 30 May **1991**.

- [46] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU nr 137, poz. 984, **2004**.
- [47] Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L., *Usuwanie związków biogenych ze ścieków miejskich*, Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa **1995**.
- [48] Kurbiel J., Bartoszewski K., Oczyszczanie ścieków komunalnych, inżynieria środowiska, stan obecny i perspektywy rozwoju, *Monografie Komitetu Ochrony Środowiska PAN*, 10, Lublin **2002**, 85-114.
- [49] Clark T., Stephenson T., Pearce P.A., Phosphorus removal by chemical precipitation in a biological aerated filter, *Wat. Res.*, 31, 10, **1997**, 25-53.
- [50] Phosphate recovery and removal from wastewaters, *Phosphorus & Potassium*, 213, **1998**, 30-39.
- [51] Kijkowska R., Kowalski Z., Pawłowska-Kozińska D., Jodko M., Wzorek Z., *Odzysk fosforu ze ścieków*, Sprawozdanie z badań statutowych C1/131/DS/99, Politechnika Krakowska, Kraków **1999**.
- [52] Kuroda A., Takiguchi N., Gotanda T., Nomura K., Kato J., Ikeda T., Ohtake H., A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling, *Biotech. Bioeng.*, 78, 3, **2002**, 333-338.
- [53] Morohoshi T., Maruo T., Shirai Y., Kato J., Ikeda T., Takiguchi N., Ohtake H., Kuroda A., Accumulation of inorganic polyphosphate in *phoU* mutants of *Escherichia coli* and *Synechocystis* sp. Strain PCC6803, *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 8, **2002**, 4107-4110.
- [54] von Münch E., Benesovsky-Scott A., Josey J., Barr K., Making a business from recovering struvite, *CEEP Scope Newsletter*, 43, **2001**, 5-7.
- [55] Brett S., Guy J., Morse G.K., Lester J.N., *Phosphorus removal and recovery technologies*, Selper Publications, London **1997**.
- [56] Klimuk E., Łebkowska M., *Biotechnologia w ochronie środowiska*, PWN, Warszawa **2003**.
- [57] Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., Seasonal phosphorus removal in a *Phostrip* process-I. Two-years' plant performance, *Wat. Res.*, 29, 10, **1995**, 2318-2326.
- [58] Szpyrkowicz L., Zilio-Grandi F., Seasonal phosphorus removal in a *Phostrip* process-I. Phosphorus fractionation and sludge microbiology during start-up, *Wat. Res.*, 29, 10, **1995**, 2327-2338.
- [59] Strickland J., Perspectives for phosphorus recovery offered by enhanced biological removal, *Env. Tech.*, 20, **1999**, 721-725.
- [60] Phosphate recovery. Recycling: A reality, as yet small-scale, *Phosphates & Potash Insight, Clearwater Supplement*, **2001**.
- [61] Borgerding J., Phosphate deposits in digestion system, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 44, 1972, 813-819.

- [62] Song Y., Hahn H.H., Hoffmann E., Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery. A thermodynamic evaluation, *Chemosphere*, 48, **2002**, 1029-1034.
- [63] Abbona F., Crystallization of calcium and magnesium phosphates from solution of low concentration, *J. Cryst. Growth*, 104, **1997**, 661-671.
- [64] Booker N.A., Priestley A.J., Fraser I.H., Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery, *Environ. Technol.*, 20, **1999**, 777-782.
- [65] Bridger G., Fertilizer value of struvite, *CEEP Scope Newsletter*, 43, **2001**, 3-4.
- [66] Doyle J.D., Parsons S.A., Struvite formation, control and recovery, *Water Res.*, 36, **2002**, 3925-3940.
- [67] Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K., Struwit – własności fizykochemiczne i zastosowanie, część I, *Chemik*, 57, 1, **2004**, 8-13.
- [68] Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K., Struwit – metody wytwarzania, część II, *Chemik*, 57, 9, **2004**, 317-320.
- [69] Jaffera Y., Clark T.A., Pearce P., Parsons S.A., Potential phosphorus recovery by struvite formation, *Water Res.*, 36, **2002**, 1834-1842.
- [70] Maqueda C., Pérez Rodríguez J.L., Lebrato J., Study of struvite precipitation in anaerobic digesters, *Water Res.*, 28, **1994**, 411-416.
- [71] Ghos G., Mohan K., Sarkar A., Struvite proves a good fertilizer, *CEEP Scope Newsletter*, 37, **2002**, 3-4.
- [72] Pilot-scale struvite recovery reactor, *CEEP Scope Newsletter*, 41, **2001**, 23-24.
- [73] Phosphate recovery experience, *CEEP Scope Newsletter*, 44, **2001**, 5-6.
- [74] Ueno Y., Fujii M., Three Years Experience of Operating and Selling Recovered Struvite from Full-Scale Plant, *Environ. Technol.*, 22, 11, **2001**, 1373-1381.
- [75] von Münch E., Barr K., Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams, *Water Res.*, 35, 1, **2001**, 151-159.
- [76] Liberty L., Adapting the REM-NUT[®] process for P-recovery, *CEEP Scope Newsletter*, 41, **2001**, 35-36.
- [77] Kowalski Z., Wygonik E., Możliwości odzysku fosforu ze ścieków, *Czasopismo Techniczne z. 4-Ch/2001*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków **2001**, 16-25.
- [78] Zhao D., Sengupta A.K., Ultimate removal of phosphate from wastewater using a new class of polymeric ion exchangers, *Water Res.*, 32, 5, **1998**, 1613-1625.
- [79] Imhoff K., Imhoff K.R., *Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków. Poradnik*, Projprzem-EKO, Bydgoszcz **1996**.
- [80] Tchobanoglous G., Burton F.L., *Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse*, 3rd edition, Metcalf & Eddy Inc., **1991**.
- [81] Wzorek Z., Gorazda K., Wpływ temperatury spoielania na odzysk związków fosforu z osadów ściekowych, *Przem. Chem.*, 8-9, 85, **2006**, 883-885.

- [82] Bożym M., Waclawek W., Problem zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce, krajach Unii Europejskiej i USA, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia*, R.5, 1-2, **2000**, 105-112.
- [83] Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste, *Official Journal of the European Communities*, No. L 182, 16.7.91, **1999**.
- [84] Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., Kulczycka J., Czajka K., Przewrocki P., Minimalizacja oddziaływania osadów ściekowych na środowisko, *Czasopismo Techniczne Krakowskiego Towarzystwa Technicznego*, 90-93, **2003**, 13-21.
- [85] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, DzU nr 134, poz. 1140, **2002**.
- [86] Rosik-Dulewska Cz., *Podstawy gospodarki odpadami*, PWN, Warszawa **2005**.
- [87] Ustawa o nawozach i nawożeniu z dnia 26 lipca 2000 r., DzU nr 89, poz. 991 z późniejszymi zmianami, **2000**.
- [88] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 19 października 2004 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, DzU nr 236, poz. 2369, **2004**.
- [89] Domagała-Świątkiewicz I., Jak zapobiegać skażeniu roślin metalami ciężkimi?, *Działkowiec*, 2, 630, **2003**, 58-59.
- [90] Giuffré de López Camelo L., Ratto de Miguez S., Marbán L., Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina, *Sci. Total Environ.*, 204, **1997**, 245-250.
- [91] Kharikov A. M., Smetana V.V., Heavy metals and radioactivity in phosphate fertilizers: short term detrimental effects, *IFA Technical Conference*, New Orleans, Louisiana, 1-4 October **2000**.
- [92] *Ocena możliwości zagospodarowania osadów ściekowych i innych odpadów ulegających biodegradacji w Polsce w świetle propozycji zmian prawa Unii Europejskiej*, Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, Częstochowa, listopad **2004**.
- [93] Kowalski Z., Mazanek Cz., *Utilization possibilities of wastes from thermal treatment of municipal wastes sludge*, International Conference „Recyklace Odpadu V”, VSB-TU Ostrava, **2001**, 87-94.
- [94] Stasta P., Boran J., Bebar L., Stehlik P., Oral J., Thermal processing of sewage sludge, *Appl. Therm. Eng.*, 26, **2006**, 1420-1426.
- [95] Werther J., Ogada T., Sewage sludge combustion, *Prog. Energy Combust.*, 25, 1, **1999**, 55-116.
- [96] Bridle T.R., Hertle C.K., Luceks, T., The Oil-from-Sludge (OFS) technology: a cost effective sludge management option, *Water*, 16, 1, **1989**, 30-33.
- [97] Bridle T.R., Hammerton I.F. Hertle C.K., Control of heavy metals and organochlorines using the Oil-from-Sludge process, *Water Sci. Technol.*, 22, 12, **1990**, 249-258.

- [98] Müller J.A., Prospects and problems of sludge pre-treatment processes, *Water Sci. Technol.*, 44, 10, **2001**, 121-128.
- [99] Kvarnström E., Schönning C., Carlsson-Reich M., Gustafsson M., Enocksson E., Recycling of wastewater-derived phosphorus in Swedish agriculture – a proposal, *Water Sci. Technol.*, 48, 1, **2003**, 19-25.
- [100] Kepp U., Machenbach, Weisz N., Solheim O.E., Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis – three years of experience with full scale plant, *Water Sci. Technol.*, 42, 9, **2000**, 89-96.
- [101] Kristensen G.H., Jörgensen P.E., Strube R., Henze M., Combined pre-precipitation, biological sludge hydrolysis and nitrogen reduction – a pilot demonstration of integrated nutrient removal, *Wat. Sci. Tech.*, 26, 5-6, **1992**, 1057-1066.
- [102] Sakai Y., Fukase T., Yasui H., Shibata M., An activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Tech.*, 36, 11, **1997**, 163-170.
- [103] Müller J., Lehne G., Schwedes J., Battenberg S., Näveke R., Kopp J., Dichtl N., Scheminski A., Krull R., Hempel D.C., Disintegration of sewage sludges and influence on anaerobic digestion, *Wat. Sci. Tech.*, 38, 8-9, **1998**, 425-433.
- [104] Liao P.H., Wong W.T., Lo K.V., Release of phosphorus from sewage sludge using microwave technology, *J. Environ. Eng. Sci.*, 4, **2005**, 77-81.
- [105] Baillo C.R., Lamparter R.A., Barna B.A., Wet Oxidation for Industrial Waste Treatment, *Chem. Eng. Prog.*, 81, 3, **1985**, 52-56.
- [106] Stendahl K., Järfverström S., Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation, *Water Sci. Technol.*, 48, 1, **2003**, 185-191.
- [107] *Process Technology for Sludge and Bio-Waste*, http://www.cambi.com/Cambi_brochure_English.pdf.
- [108] Evans T.D., Independent review of retrofitting cambi to mad, *Residuals and Biosolids*, Baltimore, Maryland, 19-22 February **2003**.
- [109] Djafer M., Luck F., Rose J.P., Cretienot D., Transforming sludge into a recyclable and valuable carbon source by wet air oxidation, *Water Sci. Technol.*, 41, 8, **2000**, 77-83.
- [110] Levlin E., Löwén M., Stark K., Phosphorus recovery from sludge incineration ash and supercritical water oxidation residues with use of acid and base, *Integration and optimisation of urban sanitation systems*, Plaza E., Levlin E., Hultman B. (eds.), Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Wisła, 25-28 October **2003**.
- [111] Stendahl K., Järfverström S., Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation, *Water Sci. Technol.*, 48, 1, **2003**, 185-191.
- [112] Hansen B., Karlsson I., Cassidy S., Pettersson L., Operational experiences from a sludge recovery plant, *Water Sci. Technol.*, 41, 8, **2000**, 23-30.

- [113] Ødegaard H., Paulsrud B., Karlsson I., Wastewater sludge as a resource: Sludge disposal strategies and corresponding treatment technologies aimed at sustainable handling of wastewater sludge, *Water Sci. Technol.*, 46, 10, **2002**, 295-303.
- [114] Levlin E., Löwén M., Stark K., Hultman B., Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management, *Water Sci. Technol.*, 46, 4-5, **2002**, 435-440.
- [115] Berg U., Schaum C., Recovery of phosphorus from sewage sludge and sludge ashes – applications in Germany and Northern Europe, *I. Ulusal Aritma Çamurlari Sempozyumu AÇS2005*, İzmir, 23-25 Mart 2005, 87-98.
- [116] Karlsson I., Full scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg Sweden, 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Holland, NL, 12-13 March **2001**.
- [117] Hultman B., Levlin E., Mossakowska A., Stark K., Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes, 2nd International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, Holland, NL, 12-13 March **2001**.
- [118] Lundin M., Olofsson M., Pettersson G.J., Zetterlund H., Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options, *Resour. Conserv. Recyc.*, 41, 4, **2004**, 255-278.
- [119] Hultman B., Löwén M., Combined phosphorus removal and recovery, *Wastewater, Sludge and Solid Waste Management*, M. Hopkowitz, B. Hultman, J. Kurbiel, E. Plaza (eds.), Proceedings of a Polish-Swedish seminar, Nowy Targ–Zakopane, 24-26 October **2001**, 11-18.
- [120] Manhem P., Palmgren T., Kemicond process at the Käppala wastewater treatment plant, Lidingö, Sweden, *Chemical Water and Wastewater Treatment VIII*, H.H. Hahn, E. Hoffmann, H. Ødegaard (eds.), Proceedings 11th International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment of Water and Wastewater, 8-10 November **2004**.
- [121] Stark K., Phosphorus recovery – experiences from European countries, *Integration and optimisation of urban sanitation systems.*, Plaza E., Levlin E., Hultman B. (eds.), Proceedings of Polish-Swedish seminars, Stockholm, 6-8 June **2004**.
- [122] P-Recovery Seminar Summary. German Environment Agency (UBA), *CEEP Scope Newsletter*, 54, **2004**, 2-7.
- [123] Ødegaard H., Sludge minimization technologies – An overview, *Water Sci. Technol.*, 49, 10, **2004**, 31-40.
- [124] Stendahl K., Jäfverström S., Recycling of sludge with the Aqua Reci process, *Water Sci. Technol.*, 49, 10, **2004**, 233-240.
- [125] Stark K., Plaza E., Hultman B., Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base, *Chemosphere*, 62, **2006**, 827-832.

- [126] Schaum C., Cornel P., Jardin N., Possibilities for a phosphorus recovery from sewage sludge ash, *Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, Johannesburg, 9-12 August **2005**.
- [127] Ruban V., López-Sánchez J.F., Pardo P., Rauret G., Muntau H., Quevauviller Ph., Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material, *J. Environ. Monit.*, 3, **2001**, 121-125.
- [128] Schipper W.J., Klapwijk A., Potjer B., Rulkens W.H., Temmink B.G., Kiestra F.D.G., Lijmbach A.C.M., Phosphate recycling in the phosphorus industry, *Environ. Technol.*, 22, 11, **2001**, 1337-1345.
- [129] Nakahara K., Hoshino Y., Matsui S., Shinagawa T., Method for recovering phosphorus from organic sludge, *Pat. US 6 022 514*, **2000**.
- [130] *Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo*, praca zbiorowa pod red. Doroty Jamroz, Witolda Podkówki i Jadwigi Chachułowej, PWN, Warszawa **2001**.
- [131] Willesmith J.W., *Manual on bovine spongiform encephalopathy*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome **1998**.
- [132] Baker H.F., Ridley R.M., Wells G.A., Experimental transmission of BSE and scrapie to the common marmoset, *The Veterinary Record*, 132, 16, **1993**, 403-406.
- [133] Barlow R.M., Middleton D.J., Dietary transmission of bovine spongiform encephalopathy to mice, *The Veterinary Record*, 126, 5, **1990**, 111-112.
- [134] Bellinger-Kawahara C., Cleaver J.E., Diener T.O., Prusiner S.B., Purified scrapie prions resist inactivation by UV irradiation, *J. Virol.*, 61, 1, **1987**, 159-166.
- [135] Bellinger-Kawahara C., Diener T.O., McKinley M.P., Groth D.F., Smith D.R., Prusiner S.B., Purified scrapie prions resist inactivation by procedures that hydrolyze, modify, or shear nucleic acids, *Virology*, 160, 1, **1987**, 271-274.
- [136] Narang H., A critical review of the nature of the Spongiform Encephalopathy Agent: protein theory versus virus theory, *Exp. Biol. Med.*, 227, **2002**, 4-19.
- [137] Regulation (EC) No. 1774/2002 of the European Parliament and of the Council of 3 October 2002 laying down health rules concerning animal by-products not intended for human consumption, *Official Journal of the European Communities*, No. L 273, 10 October **2002**.
- [138] Regulation (EC) No 999/2001 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2001 laying down rules for the prevention, control and eradication of certain transmissible spongiform encephalopathies, *Official Journal of the European Communities*, No. L 147, 31 May **2001**.
- [139] Kowalski Z., Wzorek Z., Kulczycka J., Meat waste management, The Conference on Industrial Pollution and Sustainable Development, Maribor, Slovenia, 14-17 December **2005**.
- [140] Wandrasz A.J., Wandrasz A.Z., *Badanie składu elementarnego i właściwości kalorycznych produktów zwierzęcych*, Paliwa z odpadów – V, praca zbioro-

- wa pod red. Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia, Helion, Gliwice **2005**.
- [141] Wilkosz A., Kowalski Z., Wzorek Z., *Określenie możliwości spalania mączki mięsno-kostnej*, Paliwa z odpadów – V, praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia, Helion, Gliwice **2005**.
 - [142] Deydier E., Guilet R., Sarda S., Sharrock P., Physical and chemical characterisation of crude meat and bone meal combustion residue: „waste or raw material?”, *J. Hazard. Mater.*, 121, **2005**, 141-148.
 - [143] Conesa J.A., Fullana A., Font R., Thermal decomposition of meat and bone meal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, **2003**, 619-630.
 - [144] Price G., Castle’s alternative action, *World Cement*, 37, 6, **2006**, 41-45.
 - [145] Conesa J.A., Fullana A., Font R., Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues, *Chemosphere*, 59, **2005**, 85-90.
 - [146] Angelo W.J., Cattle renderings could fuel North American cement kilns, *Engineering News-Record*, 256, 3, **2006**, 17.
 - [147] Duda J., Jesionek K., Odpadki zwierzęce jako paliwo alternatywne, 3rd International Conference on Energy Sources, Lubovnianske Kupele, Slovakia, May **2004**.
 - [148] Kozioł M., *Możliwości współspalania tłuszczu odpadowych w paleniskach kotłów rusztowych*, Paliwa z odpadów – V, praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia, Helion, Gliwice **2005**.
 - [149] Karcz H., *Proces termicznego unieszkodliwiania odpadów zwierzęcych*, Paliwa z odpadów – V, praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia, Helion, Gliwice **2005**.
 - [150] Chaala A., Roy C., Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 19, **2003**, 4517-4522.
 - [151] Wzorek Z., Lenik E., Gorazda K., Wilkosz A., Popioły ze spalania odpadów z przemysłu mięsnego i osadów ściekowych jako źródło fosforu, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 3, **2006**, 83-90.
 - [152] Wilkosz A., Krupa-Żuczek K., Konopka M., Wzorek Z., Produkcja fosforanu jednowapniowego na bazie odpadów z przemysłu mięsnego, *Czasopismo Techniczne z. 7-Ch/2005*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków **2005**, 99-108.
 - [153] Jeng A., Haraldsen T.K., Vagstad N., Grønlund A., Tveitnes S., Meat and bone meal as nitrogen fertilizer to cereals in Norway, *Agr. Food Sci.*, 13, 3, **2004**, 268-275.
 - [154] Jeng A.S., Haraldsen T.K., Grønlund A., Pedersen P.A., Meat and bone meal as nitrogen and phosphorus fertilizer to cereals and rye grass, *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 76, 2-3, **2006**, 183-191.
 - [155] Wilkosz A., Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., The possibilities of using bone meal in the chemical industry, *Polish Journal of Chemical Technology*, 6, 3, **2004**, 39-40.

- [156] Wzorek Z., Alternatywne surowce fosforowe, *Przem. Chem.*, 85, 8-9, **2006**, 880-882.
- [157] Krupa-Żuczek K., Wzorek Z., Odpady z przemysłu mięsnego jako surowce fosforowe, *Recyklace Odpadů X*, VŠB-TU Ostrava, 3 listopad **2006**, 185-189.
- [158] Rodehutschord M., Abel H.J., Friedt W., Wenk C., Flachowsky G., Ahlgrimm H.J., Johnke B., Kühl R., Breves G., Consequences of the ban of by-products from terrestrial animals in livestock feeding in Germany and the European Union: Alternatives, nutrient and energy cycles, plant production, and economic aspects, *Arch. Anim. Nutr.*, 56, 2, **2002**, 67-91.
- [159] Bragança S.R., Bergmann C.P., Production of bone porcelain and characterization of its technical properties, *Ceramica*, 52, 322, **2006**, 205-212.
- [160] Kara A., Stevens R., Characterisation of biscuit fired bone china microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, **2002**, 731-736.
- [161] Conz M.B., Granjeiro J.M., Soares G.A., Physicochemical characterization of six commercial hydroxyapatites for medical-dental applications as bone graft, *Journal of Applied Oral Science*, 13, 2, **2005**, 136-140.
- [162] Sander H.D., Manure – the phosphorus problem, *Manure Matters*, 2, 10, **1996**.
- [163] Wortman C., Phosphorus runoff risk during years following manure application, *Manure Matters*, 10, 6, **2004**.
- [164] Adeli A., Sistani K.R., Rowe D.E., Tewolde H., Effects of broiler litter on soybean production and soil nitrogen and phosphorus concentration, *Agron. J.*, 97, 1, **2005**, 314-321.
- [165] Comfort S.D., Environmental problems associated with land application of animal waste, *Manure Matters*, 3, 11, **1997**.
- [166] Badri B.B., Apan A.A., Raine S.R., Geographic information system based manure application plan, *J. Environ. Managem.*, 64, 2, **2002**, 99-113.
- [167] Schröder J., Revisiting the agronomic benefits of manure: a correct assessment and exploitation of its fertilizer value spares the environment, *Bio-resource Technol.*, 96, **2005**, 253-261.
- [168] Eghball B., Phosphorus and nitrogen based manure and compost application, *Manure Matters*, 2, 9, **1996**.
- [169] Çelen I., Walker F., Buchanan J., Phosphorous removal technologies as a tool for TMDLs, *Proceedings of the 3rd Conference on Watershed Management to Meet Water Quality Standards and Emerging TMDL*, **2005**, 299-303.
- [170] Greaves J., Hobbs P., Chadwick D., Haygarth P., Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: a review, *Environ. Technol.*, 20, 7, **1999**, 697-708.

- [171] *Mały rocznik statystyczny Polski 2005*, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa **2006**.
- [172] Krupa K., Gorazda K., Wzorek Z., Kowalski Z., The abilities of management of manure from animal farm, 7th Conference on Environment and Mineral Processing, VŠB-TU Ostrava, 26-28 June **2003**, 167-170.
- [173] Landsberg-Ucziwek M., Mazur J., Pietruszka A., Strongowski K., Szablewska J., Wierzchowska E., Wiśniowski Z., Złoczowska I., Zawadzki T., *Analiza oddziaływania rolnictwa na środowisko wodne w województwie zachodniopomorskim. Potencjalne ograniczenia w rozwoju produkcji zwierzęcej*, Inspekcja Ochrony Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie, Wydawnictwo Hogben, Szczecin **2005**.
- [174] Fantozzi F., d'Alessandro B., Leonardi D., Desideri U., Evaluation of available technologies for chicken manure energy conversion and techno-economic assessment of a case study in Italy, *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004*, 7, **2004**, 647-655.
- [175] Chang F.H., Energy and sustainability comparisons of anaerobic digestion and thermal technologies for processing animal waste, *ASAE Annual International Meeting 2004*, **2004**, 4631-4642.
- [176] Kirchgessner M., Windisch W., Roth F.X., *Możliwości żywienia zwierząt w zmniejszaniu obciążenia środowiska przez rolnictwo*, F.P.H „Elma”, Wrocław **1994**.
- [177] Zvomuya F., Helgason B.L., Larney F.J., Janzen H.H., Akinremi O.O., Olson B.M., Predicting phosphorus availability from soil-applied composted and non-composted cattle feedlot manure, *J. Environ. Qual.*, 35, 3, **2006**, 928-937.
- [178] Zeng L., Li X., Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation, *J. Environ. Eng. Sci.*, 5, 4, **2006**, 285-294.
- [179] Qureshi A., Lo K.V., Mavinic D.S., Liao P.H., Koch F., Kelly H., Dairy manure treatment, digestion and nutrient recovery as a phosphate fertilizer, *J. Environ. Sci. Heal. B*, 41, 7, **2006**, 1221-1235.
- [180] Uludag-Demirer S., Demirer G.N., Chen S., Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation, *Process Biochem.*, 40, **2005**, 3667-3674.
- [181] Schuiling R.D., Andrade A., Recovery of struvite from calf manure, *Environ. Technol.*, 20, 7, **1999**, 765-768.
- [182] Pan S.H., Lo K.V., Ping H.L., Schreier H., Microwave pretreatment for enhancement of phosphorus release from dairy manure, *J. Environ. Sci. Heal. B*, 41, 4, **2006**, 451-458.
- [183] Weiland P., Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany, *Eng. Life Sci.*, 6, 3, **2006**, 302-309.

- [184] Yokoyama H., Ohmori H., Ishida M., Waki M., Tanaka Y., Treatment of cow-waste slurry by a microbial fuel cell and the properties of the treated slurry as a liquid manure, *Anim. Sci. J.*, 77, 6, **2006**, 634-638.
- [185] Maekawa T., Liao C.M., Feng X.D., Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process, *Wat. Res.*, 29, 12, **1995**, 2643-2650.
- [186] Kalyuzhnyi S., Sklyar V., Epov A., Arkhipchenko I., Barboulina I., Orlova O., Klapwijk A., Combined biological and physico-chemical treatment of filtered pig manure wastewater: Pilot investigations, *Wat. Sci. Technol.*, 45, 12, 79-87.
- [187] Suzuki K., Tanaka Y., Osada T., Waki M., Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration, *Wat. Res.*, 36, **2002**, 2991-2998.
- [188] Nelson N.O., Mikkelsen R.L., Hesterberg D.L., Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant, *Bioresource Technol.*, 89, **2003**, 229-236.
- [189] Vanotti M.B., Szogi A.A., Hunt P.G., Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater, *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 46, 6, **2003**, 1665-1674.
- [190] Burns R.T., Moody L.B., Celen I., Buchanan J.R., Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recovery, *Wat. Sci. Technol.*, 48, 1, **2003**, 139-146.
- [191] Laridi R., Auclair J.C., Benmoussa H., Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater, *Environ. Technol.*, 26, 5, **2005**, 525-536.
- [192] Goldstein N., Technology evaluations: Advances in swine manure management, *BioCycle*, 46, 10, **2005**, 34-37.
- [193] Martinez-Almela J., Barrera J.M., SELCO-Ecopurin® pig slurry treatment system, *Bioresource Technol.*, 96, **2005**, 223-228.
- [194] Woda i ścieki. Badanie zawartości fosforu. Oznaczanie fosforu ogólnego, Polska Norma, PN-91/C-04537/09.
- [195] Jodko M., Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., *Badania nad wysokotemperaturowymi procesami przerobu osadów z oczyszczalni ścieków biologicznych*, Sprawozdanie z badań statutowych C-1/81/DS/02, Politechnika Krakowska, Kraków **2002**.
- [196] Kowalski Z., Wzorek Z., Jodko M., Kozień K., *Dobór metod badawczych i wykonanie analiz osadów ściekowych z Tarnowskiej Grupowej Oczyszczalni Ścieków*, Sprawozdanie C-1/571/2002, Politechnika Krakowska, Kraków **2002**.
- [197] Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z., Kozień K., *Wykonanie badań osadu biologicznego z oczyszczania ścieków*, Sprawozdanie C-1/223/02, Politechnika Krakowska, Kraków **2002**.

- [198] Bajcer T., *Badania właściwości fizykochemicznych pomiotu kurzego ze ściółką oraz popiołów powstałych z jego spalania*, praca magisterska, Politechnika Krakowska, Kraków **2004**.
- [199] Krupa-Żuczek K., *Otrzymywanie kwasu fosforowego z półproduktów kosztowych z przemysłu mięsnego*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków **2007**.
- [200] Nawozy sztuczne. Metody badań zawartości fosforanów, Polska Norma, PN-88/C-87015.
- [201] Pasze. Fosforany paszowe, Polska Norma, PN-97/R-64803.
- [202] Marczenko Z., *Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków*, PWN, Warszawa **1979**.
- [203] Szczepaniak W., *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa **1999**.
- [204] Woda i ścieki. Badanie zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i ogólnego rozpuszczonego metodą spektrofotometryczną z solą dwusodową kwasu batofenantrolinodwusulfonowego lub z 1,10-fenantroliną, Polska Norma, PN-90/C-04586/04.
- [205] Kwas fosforowy. Metody badań, Branżowa Norma, BN-75/6014-05.
- [206] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, Perkin-Elmer, **1994**.
- [207] Oznaczanie zawartości wody, suchej masy, substancji organicznych i substancji mineralnych w osadach ściekowych, Polska Norma, PN-75/C-04616/01.
- [208] Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczenie wartości opałowej, Polska Norma, PN-81/G-04513.
- [209] Rzepecki T., Wzorek Z., Gorazda K., Jodko M., Possibilities of phosphorus recovering through technological modifications of treatment technology used for municipal and industrial sewage mixture with high nitrate content, *Polish Journal of Chemical Technology*, 5, 4, **2003**, 99-105.
- [210] Rzepecki T., Jodko M., Wzorek Z., Gorazda K., Implementation of the method of the chemical precipitation of phosphorus compounds in Tarnów sewage plant, 6th Conference on Environmental and Mineral Processing, VŠB-TU Ostrava, 27-29 June **2002**, 589-595.
- [211] Rzepecki T., Gorazda K., Jodko M., Wzorek Z., Biological phosphorus recovering from municipal and industrial sewage mixture with high nitrate content, *Chemistry for Agriculture „Chemicals in Sustainable Agriculture”*, H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski (eds.), Vol. 4, **2003**, 576-582.
- [212] Kowalski Z., Wzorek Z., Jodko M., Gorazda K., Właściwości osadów z oczyszczania ścieków komunalnych i popiołów z ich obróbki termicznej, *Przem. Chem.*, 82, 8-9, **2003**, 1034-1036.
- [213] Jodko M., Kowalski Z., *Odzysk fosforu ze ścieków*, Sprawozdanie z badań statutowych C-1/51/DS/01, Politechnika Krakowska, Kraków **2001**.

- [214] Jodko M., Kowalski Z., Wzorek Z., Gorazda K., Sposób termicznej utylizacji osadów z oczyszczania ścieków komunalnych, zgłoszenie patentowe polskie P.363768, **2003**.
- [215] Wzorek Z., Kowalski Z., Jodko M., Gorazda K., Ślaska A., Badania nad odzyskiem fosforu z oczyszczania ścieków, *Przem. Chem.*, 82, 8-9, **2003**, 1066-1068.
- [216] Gorazda K., Jodko M., Kowalski Z., Wzorek Z., Phosphorus compounds extraction from ashes after sludge combustion, *Chemistry for Agriculture „Chemicals in Sustainable Agriculture”*, H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski (eds.), Vol. 4, **2003**, 18-24.
- [217] Kowalski Z., Fečko P., Wzorek Z., Kulczycka J., Koneczny K., Tora B., Thermal sewage sludge utilisation with phosphorus recovery, *7th Conference on Environment and Mineral Processing*, VŠB-TU Ostrava, 26-28 June **2003**, 137-142.
- [218] Hultman B., Levlin E., Stark K., Research and experiences in Nordic countries, *Scope Newsletter*, 41, **2001**, 29-32.
- [219] Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z., *Badania nad odzyskiem fosforu ze ścieków i odpadów komunalnych*, Sprawozdanie z badań statutowych C-1/17/DS/03, Politechnika Krakowska, Kraków **2003**.
- [220] Bogucka M., *Badanie własności i odzysku fosforu z osadów komunalnych i rolniczych*, praca magisterska, Politechnika Krakowska, Kraków **2002**.
- [221] Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z., Gorazda K., Możliwości otrzymywania wodorofosforanu wapnia z roztworów po ekstrakcji popiołów ze spalania osadów komunalnych, *Księga Konferencyjna ECOpole'03*, Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej, Opole **2003**, 49-56.
- [222] Kowalski Z., Wzorek Z., Cholewa J., Wilkosz A., Krupa K., Kania S., *Instalacja do wytwarzania związków fosforu na bazie tkanek mięsno-kostnych i kwasów mineralnych dla P.P.H.U. „Duda-Bis” w Sosnowcu*, Projekt techniczny jednostadiowy, Część I – Projekt Technologiczny, Sosnowiec **2004** (praca niepublikowana).
- [223] Wilkosz-Język A., *Otrzymywanie fosforanu wapnia z mączki mięsno-kostnej*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków **2007**.
- [224] Scholtyssek S., *Produkcja drobiarska*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa **1978**.
- [225] *Zootechnika*, t. 3, praca zbiorowa pod red. Franciszka Hoszczaruka, Zbigniewa Żebrowskiego i Włodzimierza Raczyka, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa **1985**.
- [226] *Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animal By-products Industries*, Integrated Pollution Prevention and Control, European Commission, May **2005**.

Streszczenie

Wyczerpywanie się naturalnych złóż surowców fosforowych może spowodować w stosunkowo niedługim czasie znaczący wzrost cen żywności i produktów przemysłowych. Przewiduje się bowiem, że dostępne obecnie zasoby zostaną wyeksploatowane w ciągu 125 lat. Dlatego też, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, niezwykle ważne jest znalezienie alternatywnych źródeł łatwo dostępnego fosforu. W pracy przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania odpadów jako źródło fosforu. Badano osady ściekowe z komunalnych oczyszczalni ścieków, odpady poubojowe i produkty uboczne z produkcji wyrobów mięsnych oraz pomioty z produkcji drobiu. Przeprowadzono badania nad możliwością termicznej utylizacji odpadów. Określono właściwości fizykochemiczne popiołów ze spalania odpadów o wysokiej zawartości fosforu. Zbadano wpływ temperatury spopielania osadów ściekowych na właściwości użytkowe otrzymanych popiołów. Dobrano czynniki ługujące do ekstrakcji związków fosforu z popiołów ze spalania osadów ściekowych. Określono najkorzystniejsze warunki ługowania: rodzaj i stężenie kwasu, stosunek masowy fazy ciekłej do fazy stałej. Zbadano możliwość wykorzystania odpadów z przemysłu mięsnego. Określono skład otrzymanych popiołów oraz przydatność popiołów jako surowców dla przemysłu chemicznego i nawozowego. Przebadano właściwości nawozowe popiołów ze spalania pomiotów z produkcji drobiu. Określono przyswajalność fosforu z popiołów.

Ponadto zaproponowano kierunki zagospodarowania popiołów ze spalania odpadów organicznych o wysokiej zawartości fosforu. Zmodyfikowano obieg fosforu w przyrodzie z uwzględnieniem źródeł antropogenicznych i recyklingu odpadów.

THE PHOSPHORUS COMPOUNDS RECOVERY FROM THERMALLY TREATED WASTE AND ITS USE AS A SUBSTITUTE OF NATURAL PHOSPHORUS RAW MATERIALS

Summary

The natural phosphorus deposits depletion, during a relatively short time, can cause significant price increase of food and industrial products. It is forecasted that, presently accessible resources will be exploited during the next 125 years. Therefore, according to sustainable development rules, finding alternative sources of easily accessible phosphorus is so important.

This work presents research results on possibilities of waste utilisation as a source of phosphorus.

Sewage sludge from municipal sewage treatment plant, post-slaughter waste as well as side-products from the meat industry and poultry manure was examined and the possibility of its thermal utilisation was also considered. Physicochemical properties of ashes with high phosphorus content, after combustion of waste, was determined. The influence of sewage sludge incineration temperature on usage properties of obtained ash was examined. On those grounds the leaching agents for phosphorus compounds extraction from ashes after sewage sludge combustion was selected. The most favourable conditions for the leaching process was also defined: acid type and concentration, liquid to solid phase mass ratio.

This work investigates the utilisation possibilities of waste from the meat industry and determines the composition of obtained ashes and its usability as a raw material for chemical and fertilizer industry.

The fertilizing properties of ashes after poultry manure combustion was studied and the availability of phosphorus from ashes was determined.

The management direction of ashes after organic waste combustion with high phosphorus content was proposed. The phosphorus cycle in nature was modified taking into account anthropogenic sources and waste recycling.

RÜCKGEWINNUNG VON PHOSPHOR AUS THERMISCH BEHANDELTEN ABFÄLLEN UND SEINE ANWENDUNG ALS ERSATZ FÜR ROHPHOSPHATE

Zusammenfassung

Die Erschöpfung der Phosphorlagerstätten kann in der kurzen Zeit Preissteigerung der Lebensmittel und Industrieprodukte bedeuten. Es ist voraus zu sehen, dass die zugänglichen Rohphosphate innerhalb von 125 Jahren ausgebeutet sein werden. Darum sind alternative, nachhaltig nutzbare Quellen für Phosphor herauszufinden.

Innerhalb dieser Arbeit sind die Forschungsergebnisse über die Nutzung von Abfällen als Phosphorquelle vorgestellt. Zu diesem Zweck wurden Klärschlämme aus den kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, Schlachtabfälle, Nebenprodukte von der Fleischproduktion und Geflügelkot untersucht. Die Möglichkeit der thermischen Verarbeitung dieser Abfälle wurde geprüft. Nachher wurden die physisch-chemischen Eigenschaften der phosphorreichen Aschen von der Verbrennung der Abfälle bestimmt. Dabei wurde auch der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Phosphor-Ausnutzung der Klärschlammaschen erforscht. Die Laugungsmittel für die Extraktion der Phosphorverbindungen von den Aschen wurden angepasst. Die günstigsten Bedingungen der Laugung wurden definiert: Art und Konzentration der Säure, Massenverhältnisse von flüssiger zu fester Phase. Die Anwendung der Abfälle aus der Fleischindustrie wurde geprüft. Die Zusammen-

setzung der Asche und deren Anwendung als Rohstoff in Chemischer- und Düngerindustrie wurde eingeschätzt. Auch wurden die Düngereigenschaften der Asche von der Verbrennung der Geflügelkot untersucht. Die Assimilation von Phosphor aus der Asche wurde bestimmt.

Es wurden Schwerpunkte für die Verwertung von phosphorreichen Aschen aus der Verbrennung organischer Abfälle vorgeschlagen. Der Phosphorkreislauf der Natur wurde unter Berücksichtigung der anthropogenen Quellen und Abfallverwertung modifiziert.