

Primjena industrijskog otpada CaF₂ u procesu ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa

KUI – 22/2012
Prispjelo 3. siječnja, 2012.
Prihvaćeno 15. lipnja, 2012.

S. Leaković,* H. Lisac i R. Vukadin

Petrokemija d. d., Tvornica gnojiva, 44 320 Kutina, Hrvatska

U procesu proizvodnje fosforne kiseline nastaje fosfogips kao sporedni produkt reakcije sirovog fosfata i sumporne kiseline. On se kao neopasni otpad trajno odlaže na posebno uređenom odlagalištu.

Prilikom proizvodnje fosforne kiseline nastaje i otpadna voda onečišćena fluoridima i fosforom. Takva otpadna voda se prije ispuštanja u prirodni prijamnik obrađuje neutralizacijom vapnenim hidratom. Nastali produkt neutralizacije je kalcijev fluorid (CaF₂), koji se kao neopasni otpad odlaže u posebno izgrađenim lagunama.

Novi način odlaganja i uporabe kalcijeva fluorida sastoji se u tome da se on iskoristi kao supstrat za sjetvu biljaka u postupku ozelenjivanja deponije fosfogipsa. Ovim načinom uporabe postiže se znatna financijska ušteda jer izostaje potreba za izgradnjom nove lagune za odlaganje kalcijeva fluorida. S ekološkog stajališta postiže se znatno povoljniji način ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa jer se uporabom kalcijeva fluorida osigurava bolji rast biljaka zbog iskorištavanja zaostalog fosfora iz supstrata. Ujedno se smanjuje potreba za nanošenje humusnog tla za prekrivanje odlagališta fosfogipsa u količini od oko 500 000 m³.

Na kalcijevom fluoridu, primijenjenom u postupku ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa za sadnju biljnih vrsta, pored prirodnih trava najbolji rast pokazale su lucerna (*Medicago sativa* L.), zubača (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.), djetelinska travna smjesa s visokim udjelom nacrvene vlasulje (*Festuca rubra* L.) i grmasta čivitnjača amorfa (*Amorpha fruticosa* L.).

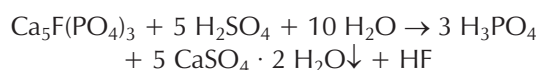
Ključne riječi: Kalcijev fluorid, odlaganje otpada, supstrat, ozelenjivanje, biljne vrste

Uvod

U Petrokemiji d. d. proces proizvodnje fosforne kiseline odvija se dihidratnim postupkom kojim uz glavni produkt fosforu kiselinu nastaje sporedni produkt kalcijev sulfat u dihidratnom obliku – fosfogipsa.

Postrojenje za proizvodnju sastoji se od sljedećih proizvodnih cjelina: sekcija mljevenja fosfata, sekcija reakcije i filtracije, sekcija uparivanja, skladištenja slabe i jake kiseline, sekcija neutralizacije i sekcija odlaganja fosfogipsa.

U reaktoru s četiri komore samljeveni sirovi fosfat (fluorapatit) razgrađuje se 22 %-tnom fosforom kiselinom kako bi se doveo u raščinjeno stanje za reakciju s koncentriranom sumpornom kiselinom na temperaturi 78 – 80 °C. Tako pripremljena reakcijska smjesa u reaktoru (lug) sadrži 28 – 30 % P₂O₅. Razgradnja u reaktorskoj sekciji odvija se prema sljedećoj reakciji:



Iz nastalog luga se u sekciji filtracije vakuumskom filtracijom izdvaja slaba fosforna kiselina ($w(\text{P}_2\text{O}_5) = 26 - 30 \%$), a filter-kolač (gips s $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 2 - 3 \%$) se pomoću povratne vode s odlagališta fosfogipsa dovodi u stanje 20 – 30 %-tne

suspenzije i hidrauličkim transportom odlaže na odlagalište fosfogipsa. Na taj način se održava zatvoren krug vode između postrojenja i odlagališta.

Slaba fosforna kiselina se dijelom upotrebljava izravno u proizvodnji gnojiva NPK na postrojenju NPK-1, a dijelom se postupkom uparivanja koncentrira s 26 – 30 % P₂O₅ na 52 – 57 % P₂O₅, čime nastaje jaka fosforna kiselina. Jaka kiselina se troši na postrojenju NPK-2 za proizvodnju MAP-a (monoamonijev fosfat) ili za proizvodnju gnojiva NPK. U procesu uparivanja slabe u jaku fosforu kiselinu nastaje sporedni produkt heksafluorosilicijeva kiselina (H₂SiF₆).

Dnevni kapacitet proizvodnja je 500 t slabe kiseline i 550 t jake kiseline (iskazano kao 100 %-tni P₂O₅) te 36 t heksafluorosilicijeve kiseline (iskazano kao 100 %-tni H₂SiF₆). Uz svaku tonu proizvedene fosforne kiseline dihidratnim postupkom nastaje oko pet tona fosfogipsa, koji se trajno odlaže na posebno uređenu odlagalištu.

Odlagalište je građeno prema projektu u četiri kazete omeđene nasipom od zemljanog materijala visine šest metara. Kazete su također međusobno odvojene zemljanim nasipima. Do sada su fosfogipsom ispunjene tri kazete. Nakon sedimentacije gipsa izbistrena procesna voda se sustavom preljeva sakuplja u trećoj kazeti, iz koje se crpkama šalje nazad na postrojenje gdje se koristi za pranje gipsnog kolača, filtra i razmuljivanje gipsa u suspenziju pogodnu za transport prema odlagalištu. Uz rub nasipa uređen je obodni

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Stjepan Leaković
e-pošta: stjepan.leakovic@petrokemija.hr

kanal koji skuplja procjednu vodu i oborinske vode te ih odvodi također u vodeni dio treće kazete. Četvrta kazeta sadrži kiselu otpadnu vodu i služi kao rezervni prostor za eventualno buduće odlaganje. Odlagalište je izgrađeno na višeslojnim fluvijativnim nanosima rijeke Save, na podlozi od nepropusne gline čiji koeficijent propusnosti iznosi 10^{-9} m s^{-1} .

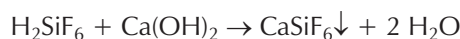
Prema projektu izrađenom 2006. godine predviđeno je dizanje deponija u vis gradnjom kaskadnih laguna s nasipima od samog fosfogipsa. Do sada je izgrađena prva etaža visine šest metara s kosinom nasipa 1 : 3. Na toj visini je uređena horizontalna površina, tzv. berma širine osam metara. U tijeku je gradnja druge etaže s nasipima od fosfogipsa i kosinom 1 : 5.

Kao nusprodukt tijekom koncentriranja fosforne kiseline nastaje heksafluorosilicijeva kiselina (H_2SiF_6) koja se upotrebljava u proizvodnji sintetskog kriolita. U slučaju da H_2SiF_6 nije zadovoljavajuće kvalitete, ona se nakon razrjeđivanja transportira u sekciju neutralizacije. U njoj se također neutraliziraju i sve kisele otpadne procesne vode iz postrojenja (brtvene vode, ugušćena voda s rashladnog tornja, dio transportne vode s odlagališta fosfogipsa).

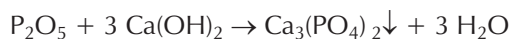
Sekcija neutralizacije sastoji se od dvije kazete. U prihvatnu kazetu D-1 primaju se sve kisele otpadne fluorne vode s postrojenja i kisela transportna voda s odlagališta fosfogipsa, dok kazeta D-2 služi za prihvatanje suspenzije taloga CaF_2 i $\text{Si}(\text{OH})_4$ nastalih reakcijom neutralizacije te za obradenu otpadnu vodu. Reakcija neutralizacije provodi se prema sljedećoj jednadžbi:



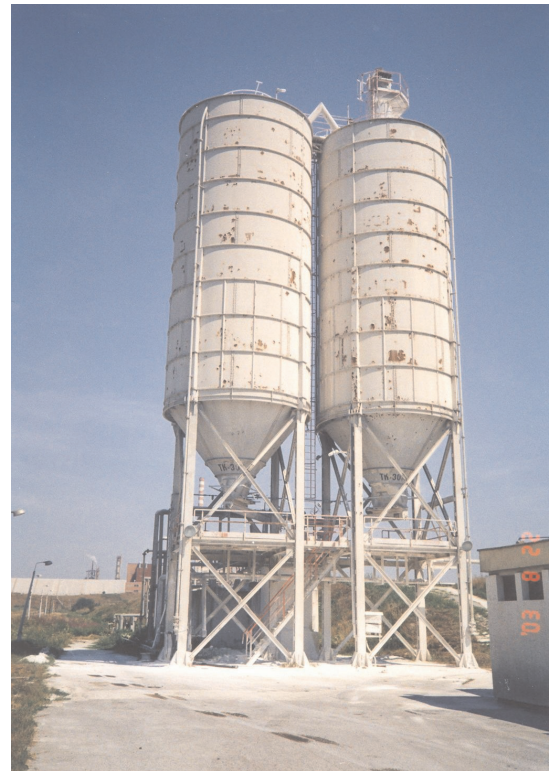
Kod niže vrijednosti pH moguća je i reakcija:



Zbog prisutnog P_2O_5 u otpadnoj vodi u postupku obrade odvija se i sljedeća reakcija:



Neutralizacija se obavlja kalcijevim hidroksidom, koji se dovozi kamionima cisternama i pneumatski transportira u dva silosa (slika 1). Kalcijev hidroksid iz spremnika se dozira u posudu za pripremu otopine kalcijeva hidroksida, tzv. vapneno mlijeko. Tu se priprema 5 – 10 %-tna otopina kalcijeva hidroksida pomoću kisele vode iz kazete D-1 te se takva dodaje u dvokomorni reaktor, tj. neutralizator. U njemu se otopinom kalcijeva hidroksida neutralizira kisela otpadna voda iz kazete D-1, a nastala suspenzija transportira pomoću crpke u kazetu D-2. Proces neutralizacije vodi se između pH 5,5 i 7 jer se tada odvija maksimalno taloženje fluorida i P_2O_5 , a potrošnja vapna je optimalna. Izbistrena procesna voda iz kazete D-2 periodički se pomoću crpke ispušta preko ispusta E u lateralni kanal dok se talog neutralizacije u obliku guste suspenzije periodički transportira na odlagalište fosfogipsa u zasebnu kazetu K 4/1. Transport se odvija kroz cjevovod koji inače služi za transport fosfogipsa s postrojenja za proizvodnju fosforne kiseline na odlagalište fosfogipsa, pa se zbog toga u vrijeme transportiranja taloga neutralizacije mora obustaviti proizvodnja fosforne kiseline. Slika 2 shematski prikazuje postupak obrade otpadne fluorne vode.



Slika 1 – Uređaj za obradu otpadne fluorne vode

Fig. 1 – Fluoride wastewater treatment plant

Slika 1 prikazuje snimak uređaja za obradu fluorne otpadne vode na kojem se u prvom planu vide spremnici za kalcijev hidroksid.

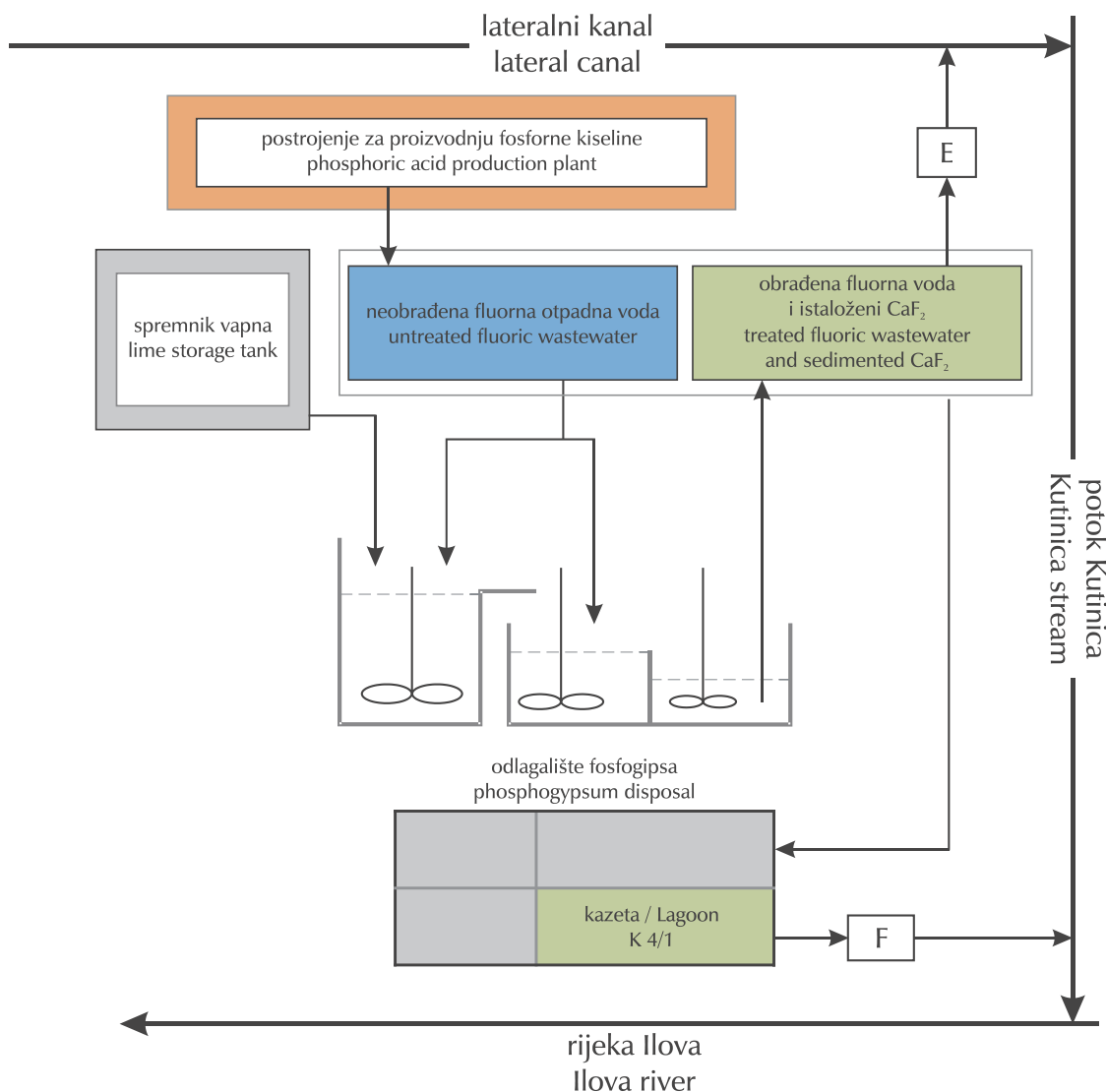
Na slici 3 je prikazan CaF_2 u kazeti K 4/1, gdje se trajno odlaže. Na površini su vidljivi samonikli korovi izrasli iz sjemena donesenog vjetrom s prostora oko odlagališta.

Kalcijev fluorid u prirodi dolazi kao bezbojni mineral fluorit. Fluorit se najčešće rabi za proizvodnju fluorovodične kiseline, u crnoj metalurgiji kod proizvodnje čelika te u proizvodnji keramike, posebno emajla.¹ U kemijskom pogledu to je tvar čiji produkt topljivosti pri 25°C iznosi $3,45 \cdot 10^{-11}$.

Industrijska uporaba fluora temelji se upravo na iskorištavanju prirodnog kalcijeva fluorida i silikofluorovodične kiseline nastale u procesu proizvodnje fosforne kiseline iz sirovog fosfata.

Industrijska primjena kalcijeva fluorida proizvedenog u postupku obrade otpadnih voda nastalih u proizvodnji fosforne kiseline upitna je zbog prisustva teških metala (tablica 1). Zbog toga se takav kalcijev fluorid uobičajeno odlaže kao neopasni otpad u posebnim lagunama.

Kalcijevu fluoridu nastalom u postupku obrade fluornih otpadnih voda nastalih u proizvodnji fosforne kiseline dodijeljen je ključni broj otpada 06 10 99. Sastav mu je prikazan u tablici 1. Analiza je napravljena u postupku karakterizacije otpada sukladno Uredbi o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada NN 50/05 i Izmjenom iste Uredbe NN 39/09.²



Slika 2 – Procesna shema obrade fluornih otpadnih voda neutralizacijom kalcijevim hidroksidom
 Fig. 2 – Process scheme of fluoride wastewater treatment by calcium hydroxide



Slika 3 – Talog CaF_2 u kazeti K 4/1 u vremenu odlaganja
 Fig. 3 – CaF_2 sediment in lagoon K 4/1 in the period of disposal

Najbolja raspoloživa tehnika (NRT) spominje da se kao postupak obrade otpadnih voda nastalih u proizvodnji fosforne kiseline može primijeniti neutralizacija vapnom uz odlaganje CaF_2 kao produkta neutralizacije.⁴ Nisu navedene druge mogućnosti zbrinjavanja niti uporabe nastalog CaF_2 .

Neutralizacija fluorida pomoću kalcijeva hidroksida nije jedini način uklanjanja fluorida iz industrijskih otpadnih voda. Primjenom kristalizacije u reaktoru s fluidizirajućim slojem nastaje sintetski CaF_2 s koncentracijom većom od 97 % koji se rabi za proizvodnju fluorovodične kiseline (HF) i tako utječe na smanjenje potrošnje prirodnog kalcijeva fluorida.⁵

U proizvodnji aluminijeva fluorida na temelju reakcije prirodnog kalcijeva fluorida i sumporne kiseline nastaje otpadna voda s velikim sadržajem fluorida. Izdvajanje fluorida iz takve otpadne vode provodi se neutralizacijom kalcijevim hidroksidom. Dodatkom flokulanta u izbistrenu

T a b l i c a 1 – *Kemijski sastav kalcijeva fluorida nastalog obradom otpadne fluorine vode*³T a b l e 1 – *Chemical composition of calcium fluoride evolved by wastewater treatment*³

Sastojak Component	w / mg kg ⁻¹
Ni u suhoj tvari Ni in dry matter	< 1
Cu u suhoj tvari Cu in dry matter	< 0,5
Zn u suhoj tvari Zn in dry matter	4,72
Cr, ukupni Cr, total	< 0,5
Pb u suhoj tvari Pb in dry matter	< 1
Cd u suhoj tvari Cd in dry matter	< 0,1
As u suhoj tvari As in dry matter	< 0,05
Hg u suhoj tvari Hg in dry matter	0,015
Se u suhoj tvari Se in dry matter	< 0,05
Ba u suhoj tvari Ba in dry matter	2,95
Mo u suhoj tvari Mo in dry matter	< 0,1
Sb u suhoj tvari Sb in dry matter	< 0,05
fluoridi u suhoj tvari fluoride in dry matter	68,3
otopljeni organski ugljik u suhoj tvari dissolved organic carbon in dry matter	12,7
	w / %
Suha tvar (105 °C) Dry matter (105 °C)	52,99

vodu dobije se obrađena otpadna voda s vrlo malim sadržajem fluorida. Međutim nastaje novi otpad tj. kalcijev fluorid koji se mora čuvati na posebnom odlagalištu. Poboljšanje procesa izdvajanja fluorida iz otpadne vode nakon dobivanja aluminijskoga fluorida izvedeno je primjenom kristalizacije u reaktoru s fluidizirajućim slojem. Tim postupkom se iz otpadne fluorine vode uz dodatak kalcijeva hidroksida i čestica za stvaranje kristala izdvajaju fluoridi u obliku kalcijeva fluorida i vraćaju ponovno u proces proizvodnje aluminijskoga fluorida. Po jednoj toni proizvedenog aluminijskoga fluorida nastaje 115 kg kalcijeva fluorida kao industrijskog otpada. Nakon primjene kristalizacije i vraćanja kalcijeva fluorida u ponovnu proizvodnju može se uštedjeti oko 8 % prirodne sirovine.⁶

U Poljskoj blizu Krakova u industrijskom kompleksu pri proizvodnji trikalcijeva fosfata termalnom razgradnjom apatita uz dodatak fosforne kiseline i natrijeva karbonata

nastaje kao sporedni produkt HF. Nakon pranja plinova koji sadrže HF otopinom kalcijeva hidroksida nastaje industrijski otpad CaF₂. Kalcijev fluorid se u početku proizvodnje čuvao na posebnom odlagalištu. Međutim pronađen je postupak njegove uporabe u proizvodnji cementa. Nakon što se kalcijev fluorid osušio na 13 – 18 % vlage, doziran je u rotacijsku peć pri proizvodnji cementa, gdje je provedena kalcinacija na temperaturi 900 – 1100 K.⁷

Talijanska tvrtka Fluorsid proizvodi aluminijski fluorid i sintetski kriolit za aluminijsku industriju. Do ranih devedesetih godina prošlog stoljeća odlagali su CaF₂ u lagune u suhom stanju. Nakon neutralizacije dodavali su polielektrolit zbog poboljšanja bistrine obrađene vode. Završna obrada CaF₂ bila je hidrauličko prešanje. Međutim, nakon što je trošak odlaganja dostigao visoku cijenu od 60 USD po toni suhog otpada, istraživali su proces uporabe industrijskog otpada CaF₂ u proizvodnji cementa.⁸

Na Floridi (SAD) izvršena su istraživanja radi ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa tako da se na fosfogips nanosio sloj dolomitnog vapnenca, fosfatne gline i kompost od mulja nastalog obradom komunalnih otpadnih voda kako bi se povisio pH fosfogipsa sa 2,8 na više od 4,0 i obavila sjetva odabranim biljnim vrstama.⁹

Slična istraživanja su provedena i u Rumunjskoj (Navodari). Oni su kao supstrat upotrebljavali dolomit, bentonitnu glinu, kaolin, tlo i mulj iz obrade komunalnih otpadnih voda. Najbolji porast pH fosfogipsa postignut je miješanjem sa supstratom koji je bio kombinacija dolomita, kaolina i mulja.¹⁰ Međutim u svojim istraživanjima K. Komnitsas i sur. nisu kao supstrat upotrebljavali kalcijev fluorid.¹¹

Cilj naših istraživanja bio je pronaći odgovarajući supstrat i biljnu vrstu kako bi se pripremila podloga za provedbu postupka ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa. U sklopu toga istražila bi se mogućnost primjene industrijskog otpada CaF₂ nastalog obradom fluornih otpadnih voda kao jednog od supstrata. Dobiveni rezultati mogu nam poslužiti za smanjenje troškova odlaganja kalcijeva fluorida jer njegovom primjenom u postupku ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa ne treba graditi nove lagune za njegovo odlaganje. Također bi se smanjili troškovi ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa jer nije potrebno tlo kao supstrat, što predstavlja dodatni pozitivni učinak na okoliš.

Eksperimentalni dio

Odlagalište fosfogipsa smješteno je na rubu Parka prirode Lonjsko polje. Njegovo uklapanje u okoliš sastavni je dio projekta faznog ozelenjivanja dostupnih kosina na prvoj etaži odlagališta građenog od samog fosfogipsa. Radi proučavanja prihvatljivog tipa supstrata na kojem će se zasijati odgovarajuće biljne vrste napravljen je plan istraživanja.

Odabrane su sljedeće biljne vrste:

1. lucerna (*Medicago sativa* L.)
2. grmasta čivitnjača – amorfa (*Amorpha fruticosa* L.)
3. djetelinska travna smjesa (DTS) s visokim udjelom nacrvene vlasulje (*Festuca rubra* L.)
4. smiljkita (*Lotus corniculatus* L.)
5. lupina (*Lupinus angustifolius* L.)

Sjetva je obavljena na sljedećim supstratima:

1. fosfogips
2. kalcijev fluorid, visina sloja 5 cm
3. dolomit, visina sloja 5 cm
4. glina, visina sloja 5 cm
5. tlo, visina sloja 5 cm
6. tlo, visina sloja 10 cm

Sjetva izabranih biljnih vrsta obavljena je 18. svibnja 2009. godine na odabranoj lokaciji odlagališta fosfogipsa postavljanjem ukupno 30 pokusnih parcela pojedinačnih dimenzija 3×2 m. Unutar ograđenih i označenih parcela pripremljeni su odabrani supstrati za sjetvu. Svaka od pet odabranih biljnih vrsta posijana je na svakom supstratu.

Istraživanja su dopunjena u proljeće 2010. godine sjetvom dvije nove biljne vrste: zubačom (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.) i mediteranskim sirkom (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) na svakom pojedinom supstratu. Pored toga zasijane su na novim parcelama odabrane biljne vrste na svježem CaF_2 kako bi se ocijenilo nicanje zasijanih biljaka bez utjecaja korova. Svježi CaF_2 manje je onečišćen sjemenom korovskih vrsta koje su na starom CaF_2 predstavljale konkurenciju zasijanim biljnim vrstama zbog svog bržeg nicanja i rasta.

Slika 4 prikazuje položaj i izgled pokusnih parcela na odlagalištu fosfogipsa.



Slika 4 – Izgled pokusnih parcela

Fig. 4 – Layout of experimental sites

Rezultati i rasprava

Prvi rezultati nakon polugodišnjeg trajanja pokusa prikazani su na stručnom skupu održanom u listopadu 2009. godine u Zadru pod nazivom Zaštita tla i odlaganje otpada. Prikazani rezultati su dobili podršku kao temelj za izradu konačnog modela ozelenjivanja deponije fosfogipsa u Kutini.¹²

Prvo praćenje stanja usjeva obavljeno je 16. 6. 2009. Na kalcijevu fluoridu zamijećen je najgušći sklop izniklih biljaka. Kasnijim praćenjima utvrđeno je da su najzastupljenije samonikle korovske vrste izrasle iz sjemena donesenog u samom supstratu CaF_2 . Iako znatno rjeđeg sklopa nikle su i zasijane biljne vrste. Različite vrste samoniklih korova koje



Slika 5 – Korovi na supstratu CaF_2

Fig. 5 – Weeds on CaF_2 substrate

su izrasle na supstratu CaF_2 zasijanim lupinom prikazane su na slici 5.

Krajem 2009. godine, na temelju vizualnog praćenja, moglo se zaključiti da su se od supstrata najpovoljnijim pokazali kalcijev fluorid i glina. Od posijanih biljnih vrsta najboljim su se pokazale lucerna, amorfa i djetelinska travna smjesa s visokim udjelom nacrvene vlasulje.

Vizualnim praćenjem svih usjeva tijekom 2010. godine utvrđeno je sljedeće:

- Usjevi zasijani u proljeće 2009. na CaF_2 bili su gustog sklopa i bujni. Lucerna je imala gust sklop po cijeloj parceli za razliku od amorfe, smiljkite i DTS-a, koje su uz rub parcela bile gustog sklopa i bujne, dok je u sredini parcele prevladavao travni korov.

- Usjevima zasijanim u proljeće 2009. osim CaF_2 kao supstrat najbolje je odgovarala glina, zatim tlo i dolomit. Na glini su usjevi bili gustog sklopa i bujni, osobito lucerna i smiljkita. Amorfa je bila najbolje razvijena na dolomitu, gdje je narasla do 50 cm, dok je na ostalim supstratima visina bila 30 cm.

- Usjevi zasijani u jesen 2009. na svježem CaF_2 , koji nije sadržavao sjeme korova, također su bili gustog sklopa i bujni. Najbolji sklop i visinu postigle su lucerna i DTS.

- Zubača, koja je sijana u proljeće 2010., bila je gustog sklopa i dobro razvijena na svim supstratima, a posebno na glini i tlu. Zubača je jedina kultura koja je opstala tijekom cijele vegetacije na supstratu fosfogipsa.

Dobrom stanju usjeva pridonijela je i izrazito kišna godina. Naime u 2010. godini palo je čak 1300 l m^{-2} kiše.

Kontrola usjeva nastavljena je i 2011. godine, koja je bila izrazito sušna godina. Na području Kutine palo je samo 455 l m^{-2} kiše. Unatoč suši stanje usjeva je bilo zadovoljavajuće s neznatno prorijeđenim sklopom. U takvim uvjetima glina se pokazala kao najbolji supstrat.

Utjecaj biljnih vrsta na pH supstrata te sadržaj P_2O_5 i K_2O nakon dvije godine pokusa ne može se točno ocijeniti jer je kod uzorkovanja CaF_2 zahvaćena i određena količina fosfogipsa iz podloge. Međutim povećala se količina humusa,

T a b l i c a 2 – Sastav supstrata CaF_2 prije sjetve i nakon dvije godine rasta zasijanih biljnih vrstaT a b l e 2 – Composition of substrate CaF_2 before sowing and two years after sowing of plant species

		Parametar / Parameter			
		pH vode pH of water	$\frac{w(\text{P}_2\text{O}_5)}{\text{mg } 10^{-1} \text{ kg}^{-1}}$	$\frac{w(\text{K}_2\text{O})}{\text{mg } 10^{-1} \text{ kg}^{-1}}$	$\frac{w(\text{humus})}{\%}$
prije sjetve before sowing		6,0	2066	38,3	0,3
dvije godine nakon sjetve two years after sowing	lucerna / alfalfa	5,5	1538	8,5	0,7
	amorfa / indigo bush	5,7	1546	18,8	0,6
	DTS / red fescue	5,4	1584	7,3	0,5

što ukazuje na to da će s vremenom, rastom usjeva, ostaci organske tvari povećati kvaliteta supstrata.

Utjecaj fluorida iz supstrata na sadržaj fluorida u biljnim vrstama vidljiv je iz tablice 3. Uzimanje supstrata obavljeno je u lipnju, a uzoraka listova biljnih vrsta u kolovozu 2010. godine.

T a b l i c a 3 – Utjecaj koncentracije fluorida u supstratu na sadržaj fluorida u biljnim vrstama

T a b l e 3 – Influence of the fluoride concentration in substrate on fluoride accumulation in plant species

Biljna vrsta i supstrat Plant species and substrate	w(fluoridi, supstrat) / mg kg^{-1} w(fluorides, substrate) / mg kg^{-1}	w(fluoridi, biljka) / mg kg^{-1} w(fluorides, plant) / mg kg^{-1}
lucerna na CaF_2 alfalfa on CaF_2	25 022	246
amorfa na CaF_2 indigo bush on CaF_2	26 565	281
DTS na CaF_2 red fescue on CaF_2	35 398	544

Fluoridi su u supstratu određeni ion-selektivnom metodom, dok su u biljnom materijalu određeni potenciometrijski metodom dodatka.

Fluoridi su određivani u biljnoj masi da se pronađe vrsta koja uzima najmanje fluorida iz supstrata. Iz tablice 3 može se zaključiti da sadržaj fluorida u biljnim vrstama prati sadržaj fluorida u supstratu CaF_2 . Lišće lucerne ima najniži sadržaj fluorida, dok DTS ima najviši sadržaj fluorida, što odgovara određenom odnosu sadržaja fluorida u supstratu. To se vidi i iz postotka uzimanja fluorida iz supstrata. Za lucernu to iznosi 0,98 %, a za DTS 1,56 %. Količina fluorida u biljnoj masi u početku istraživanja uzimana je u obzir zbog zaštite divljači koja bi eventualno dolazila na odlagalište i hranila se usjevima. Međutim sadržaj fluorida u lišću biljaka neće imati presudnu ulogu u odabiru supstrata i biljnih vrsta jer usjevi nisu namijenjeni ishrani životinja. Dolazak divljači na zasijane površine bit će spriječen uređenjem ulaznih

rampi na odlagalište i postojećim obodnim kanalom koji je ispunjen vodom.

Izbor kalcijeva fluorida kao industrijskog otpada u postupku ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa podržalo je međunarodno konzultantsko tijelo kojeg je angažiralo Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva u okviru programa Phare 2006.¹³

Količina odloženog CaF_2 koji bi se mogao rabiti kao supstrat iznosi oko 500 000 m^3 . Pod pretpostavkom da se taj otpadni materijal u debljini sloja od 10 cm rasporedi na raspoložive površine odlagališta, mogla bi se prekriti površina od 5 000 000 m^2 .

Odoženjem kalcijeva fluorida iz postojećih kazeta D-2 i K 4/1 te prostiranjem po slobodnim površinama odlagališta fosfogipsa u svrhu ozelenjivanja oslobodio bi se prostor u postojećim lagunama za daljnji rad postrojenja za obradu otpadnih voda za više od 10 godina. Pored toga izbjegao bi se trošak građenja nove lagune jer bi se odlaganje odvijalo na postojećem prostoru. Na kraju radnog vijeka proizvodnje fosforne kiseline i odlagališta fosfogipsa sav raspoloživi CaF_2 bi se iskoristio za ozelenjivanje krovne površine deponije, čime bi se izbjegli troškovi održavanja laguna u kojima bi se trajno čuvao kalcijev fluorid.

Zaključak

– Nakon tri godine istraživanja rezultati pokazuju da su najbolji supstrati kalcijev fluorid i glina, a najbolje biljne vrste lucerna, zubača i djetelinska travna smjesa s visokim udjelom nacrvene vlasulje te grmasta čivitnjača amorfa.

– Industrijski otpad CaF_2 nastao neutralizacijom otpadnih voda iz proizvodnje fosforne kiseline može se uspješno iskoristiti kao supstrat za ozelenjivanje deponije fosfogipsa

– Ovim načinom zbrinjavanja CaF_2 u postupku ozelenjivanja odlagališta fosfogipsa uštedjet će se jer se neće morati graditi nova laguna za njegovo odlaganje i neće se upotrijebiti prirodno tlo kao supstrat.

– S ekološkog stajališta uporabom do sada već stvorenih 500 000 m^3 CaF_2 smanjit će se potreba za istom količinom prirodnog tla koja bi bila potrebna za pokrivanje odlagališta fosfogipsa.

Popis simbola i kratica**List of symbols and abbreviations**

w	– maseni udjel, %, mg kg ⁻¹ – mass fraction, %, mg kg ⁻¹
D-1	– kazeta neobrađene otpadne fluororne vode na sekciji za neutralizaciju – lagoon for untreated fluoride wastewater at neutralisation section
D-2	– kazeta za odlaganje CaF ₂ na sekciji za neutralizaciju – lagoon for CaF ₂ disposal at neutralisation section
DTS	– djetelinska travna smjesa – red fescue
Ispust E	– mjesto ispuštanja obrađene vode iz sekcije za neutralizaciju – discharge place for treated wastewater from neutralisation section
Ispust F	– mjesto ispuštanja obrađene vode iz kazete K 4/1 – discharge place for treated wastewater from lagoon K 4/1
K 4/1	– kazeta za odlaganje CaF ₂ na odlagalištu fosfogipsa – lagoon for CaF ₂ disposal at phosphogypsum disposal
MAP	– monoamonijev fosfat, NH ₄ H ₂ PO ₄ – monoammonium phosphate, NH ₄ H ₂ PO ₄
NPK	– složeno mineralno gnojivo (dušik, fosfor, kalij) – fertilizer type nitrogen-phosphorus-potassium
NPK-1	– postrojenje 1 za proizvodnju gnojiva NPK – NPK fertilizer plant production 1
NPK-2	– postrojenje 2 za proizvodnju gnojiva NPK – NPK fertilizer plant production 2
NRT	– najbolja raspoloživa tehnika – best available technology

Literatura**References**

1. A. Jakir, Fluor, Tehnička enciklopedija, Zagreb, 1976., str. 493–506.
2. Uredba o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s katalogom otpada i listom opasnog otpada, Narodne novine 50/05.
3. M. Jukić, Ž. Cvetković, Osnovna karakterizacija otpada, Zavod za javno zdravstvo Dr. Andrija Štampar, Zagreb, 2009.
4. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, Europska komisija, 2007., str. 279–282.
5. R. Aldaco, A. Garea, A. Irabien, Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor, *Water res.* **41** (2007) 810–818.
6. AIChE – Fluoride Reuse in Aluminum Trifluoride Manufacture: Sustainability Criteria (2005 Annual Meeting). URL: apps.aiche.org/Proceedings/Abstract.aspx?PaperID=25675, (10. 4. 2012.).
7. Z. Kowalski, A. Paszek, Production of Synthetic Fluorspar from Waste Calcium Fluoride Slurry, *Pol. J. Environ. Stud.* **8** (1999) 125–128.
8. International Fertilizer Industry Association – 2000 IFA Technical Conference. URL: [www.fertilizer.org/ifa/content/view/full/8293/\(offset\)/30](http://www.fertilizer.org/ifa/content/view/full/8293/(offset)/30), (10. 4. 2012.).
9. Establishing Vegetation Cover on Phosphogypsum in Florida, Florida Institute of Phosphate Research, Bartow, Florida, 1995. URL: [www1.fipr.state.fl.us/fipr/fipr1.nsf/129fc2ac92d337ca85256c5b00481502/ae2a08e8c94683f985256b2e00654471/\\$FILE/01-086-116Final.pdf](http://www1.fipr.state.fl.us/fipr/fipr1.nsf/129fc2ac92d337ca85256c5b00481502/ae2a08e8c94683f985256b2e00654471/$FILE/01-086-116Final.pdf), (10. 4. 2012.).
10. K. Komnitsas, Remediation of phosphogypsum stacks. Field pilot scale application. URL: www.mred.tuc.gr/projects/in-swab/presentations/presentation7.pdf (10. 4. 2012.).
11. K. Komnitsas, I. Lazar, I. G. Petrisol, Application of a vegetative cover on phosphogypsum stack, *Miner. Eng.* **12** (1999) 175–185
12. I. Gašpar, S. Leaković, G. Avirović, R. Horak, H. Lisac, F. Bašić, Preliminarni rezultati istraživanja izbora biljnih vrsta i supstrata za stabilizaciju i ozelenjivanje deponije fosfogipsa, Tehnologije zbrinjavanja otpada i zaštita tla, Zadar, 2009., str. 249–257.
13. EU projekt: PHARE 2006, Development of hazardous waste management system, including the identification of “hot spot sites” in Croatia, 2010.

SUMMARY

Application of Industrial Waste CaF_2 for Vegetative Covering of Phosphogypsum Disposal Site

S. Leaković,* H. Lisac, and R. Vukadin

Phosphogypsum, i.e. calcium sulphate dihydrate is generated as a by-product in the phosphoric acid production during reaction between phosphate rock and sulphuric acid. It is stored as non-hazardous waste in a disposal site.

Since 1983, when the phosphoric acid plant started operation, about 8 140 000 t of phosphogypsum have been disposed there. The disposal site consists of four separate ponds (compartments) which are bounded by 6 meter high embankments of earth. According to a special design, it is possible to build layers upon the existing disposal site using phosphogypsum for making embankments. So far, the first 6-meter high level has been built with a 1:3 side slope of phosphogypsum embankments. Formation of the second level with 1:5 side slope is currently in progress.

Another byproduct of phosphoric acid production is fluoride- and phosphorus-polluted wastewater. Before being discharged into the natural recipient, this wastewater is treated with calcium hydroxide. The product of neutralisation is calcium fluoride (CaF_2) which is deposited in separate lagoons as nonhazardous waste. The application of calcium fluoride as a substrate for plants in the process of vegetative covering of the phosphogypsum disposal site is a new method of its usage.

This way, a significant financial benefit is achieved because it is not necessary to build a new lagoon for calcium fluoride disposal. Regarding the environmental aspect, usage for vegetative covering is far better than the standard process of calcium fluoride disposal because residual phosphorus from CaF_2 is utilised for enhanced growth of the plants. At the same time, the necessity for natural soil covering of the disposal site is reduced by 500 000 m^3 .

Apart from the natural grass species, alfalfa (*Medicago sativa* L.), Bermuda grass (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.), grass mixtures with high content of red fescue (*Festuca rubra* L.) and false indigo bush (*Amorpha fruticosa* L.) displayed the best growth on the CaF_2 substrate. These plant species have strong roots and can grow deeply and thickly through the surface layer of the substrate by forming a thick and compact vegetative cover.

Petrokemija d. d., Fertilizer Company,
44 320 Kutina, Croatia

Received January 3, 2012
Accepted June 15, 2012