

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK • ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 49

rok 1985

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 49

TADEUSZ WOLSKI, JAN GLIŃSKI

ODPADY PRZEMYSŁOWE I ICH PRZETWARZANIE NA SOLE TECHNICZNE ORAZ PREPARATY DO NAWOŻENIA GLEB I ŻYWIENIA ZWIERZĄT

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1985

Komitety redakcyjne
prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)
prof. dr IGNACY DECHNIK, prof. dr BOGUSŁAW SZOT

Okladkę projektował Zygmunt Ziemka

Redaktor Wydawnictwa Jacek Sikora
Redaktor techniczny Elżbieta Garnarczyk

 **Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1985**
Printed in Poland

PL ISSN 0137-6586

ISBN 83-04-02263-X

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
Zapotrzebowanie rolnictwa i przemysłu nawozowego na niektóre pierwiastki	6
Przetwarzanie odpadów stałych	7
Odpady zawierające dwutlenek manganu	7
Odpady metaliczne zawierające miedź	13
Azotynowe odpady zawierające molibden	15
Odpady zawierające kobalt	17
Zagospodarowanie odpadu poborakowego	28
Odpady magnezowe	28
Przetwarzanie odpadów płynnych	30
Kwaśne ścieki potrawienne zawierające molibden	30
Alkaliczne ścieki potrawienne zawierające molibden ...	37
Ścieki potrawienne zawierające miedź	41
Ścieki potrawienne zawierające żelazo	43
Podsumowanie	44
Bibliografia	46

WSTĘP

Problem zagospodarowania odpadów przemysłowych, jako źródła surowców wtórnych, jest dyskutowany w Polsce od wielu lat, natomiast zagadnienie technologii mało- i bezodpadowych pojawiło się stosunkowo od niedawna, a mianowicie od roku 1977. W tym też roku w Genewie podpisana została przez Polskę i inne kraje deklaracja o stosowaniu wymienionych technologii oraz utylizacji i recyrkulacji odpadów.

Drugie zobowiązanie międzynarodowe naszego kraju wynika z programu wspólnych badań RWPG ujętego w problemie "Opracowywanie mało- i bezodpadowych technologii", którego zakres rozciąga się do 1990 roku. Głównym celem tych badań jest stałe dążenie do usuwania strat w zużyciu surowców i materiałów oraz oszczędności energii poprzez wprowadzanie m.in. technologii bezodpadowych /6, 8, 19/. W 1981 roku prezentowaliśmy w Sofii nasze opracowania z zakresu bezodpadowych technologii dotyczących wykorzystania ścieków potrawiennych i odpadów z przemysłu rolno-spożywczego dla celów rolniczych /4/.

Odpady przemysłowe najkorzystniej jest zagospodarowywać w miejscu ich powstawania.

Do przetwarzania tych odpadów na komponenty i materiały użyteczne w przemyśle konieczne są skomplikowane i wieloetapowe technologie pozwalające uzyskiwać produkty o wysokich wymaganiach jakościowych. Tego typu technologie nie zawsze są opłacalne. Dlatego też w pobliżu zakładów przemysłowych gromadzone są znaczne ilości odpadów uciążliwych dla otoczenia, a zawierających niejednokrotnie wiele cennych składników przydatnych gospodarce.

Omawiane odpady, nieprzydatne dla przemysłu, stanowią często bogate źródło wielu pierwiastków dla rolnictwa. Podjęto zatem badania w

ramach problemu MR-II-8, mające na celu inwentaryzację odpadów przemysłowych oraz opracowanie prostych i bezodpadowych metod ich przetwarzania na preparaty nawozowe i paszowe zawierające Mn, Mo, Co, B, Mg, Fe, a także różne formy azotu /3, 5, 22, 31, 32, 34-38/.

ZAPOTRZEBOWANIE ROLNICTWA I PRZEMYSŁU NAWOZOWEGO NA NIEKTÓRE PIERWIASTKI

Wysokie plony roślin wymagają, w warunkach glebowo-klimatycznych naszego kraju, intensywnego nawożenia zarówno organicznego, jak i mineralnego. Zapotrzebowanie rolnictwa na środki chemiczne i możliwości jego zaspokojenia dobrze przedstawia artykuł J. Schroedera i współaut. /9/. Jak wynika z tego artykułu, nasze rolnictwo stosuje w formie nawozów mineralnych 63% i w formie nawozów organicznych 37% masy NPK. Proporcje te będą się utrzymywały przez najbliższe lata.

Oprócz nawozów podstawowych, takich jak: NPK, Ca, Mg intensywnemu rolnictwu niezbędne są mikroelementy: Cu, B, Mn, Mo i Zn. W najbliższych 10 latach roczne zapotrzebowanie rolnictwa np. na miedź będzie wynosiło około 1400 t, a na bor - 800 t. Nawozy miedziowe winny być stosowane na użytkach zielonych, a ponadto pod pszenicę ozimą i kukurydzę, zaś borowe - pod buraki cukrowe, rzepak, strączkowe i motylkowe. Pozostałe mikroelementy (Mn, Mo i Zn), obok Cu i B, są niezbędne ogrodnictwu /9, 11/. Wymienione pierwiastki są stosowane przede wszystkim jako mikronawozy, ale niektóre stosuje się również jako środki ochrony roślin, np. fungicyd miedziowy (miedzian) używany do zwalczania zarazy ziemniaczanej oraz chorób roślin sadowniczych.

Na podstawie wyników analiz glebowych, efektów uzyskanych w doświadczeniach, bilansu mikroelementów oraz wzajemnego stosunku składników makro- i mikroelementowych w planach opracowano perspektywiczny plan ilościowego i asortymentowego zapotrzebowania na nawozy mikroelementowe /9, 11/. Zestawienie ilościowe przedstawia tabela 1.

Składniki mineralne są stosowane również jako dodatki paszowe, poprawiające walory odżywcze pasz gospodarskich i przemysłowych. Zapotrzebowanie na te składniki przedstawia tabela 2. Ważnym dodatkiem paszowym jest również tlenek manganu /11/.

Tabela 1. Zapotrzebowanie na mikroelementy w tonach czystego składnika
(wg /11/)

Rodzaj użytku	Rodzaj mikroelementu				
	B	Cu	Mn	Mo	Zn
Grunty orne	750	600	100	10	50
Użytki zielone	-	500	100	-	-
Warzywnictwo	40	30	10	10	5
Sadownictwo	30	-	10	-	10
Razem	820	1130	220	20	65

Tabela 2. Zapotrzebowanie na dodatki paszowe w roku 1985/86 według
MRiGŻ oraz ZPPP "Bacutil" (wg /19/)

Wyszczególnienie	Ilość w tonach
Węglan wapnia	140-160
Mocznik	30-40
Siarczan sodu (bezwodny)	3,5-5,0
Siarczan magnezu (bezwodny)	2-4
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3000-4000
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	700-1000
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	80-100
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4000-5000
Tlenek magnezu (62%)	1300-1600
Jodek potasu	2-4

PRZETWARZANIE ODPADÓW STAŁYCH

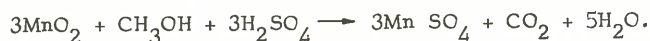
Odpady zawierające dwutlenek manganu

W Polsce istnieją dwa główne źródła odpadów zawierających mangan w postaci dwutlenku manganu. Są nimi przemysły: chemiczny oraz elektrochemiczny produkujący suche ogniwa, które po wyczerpaniu stanowią bogate źródło dwutlenku manganu.

Przemysł chemiczny stosuje KMnO_4 jako utleniacz do syntez organicznych, który w środowisku zasadowym przechodzi w MnO_2 - będący

produktem odpadowym. O ilości tego typu odpadów może świadczyć fakt, że tylko w jednym, przeciętnej wielkości zakładzie produkującym chemikalia gromadzi się rocznie 50-60 t pozostałości zawierających do 50% MnO_2 . Odpady te nie zawsze są zagospodarowywane.

Chemiczna przeróbka substancji zawierających MnO_2 polega na ich roztwarzaniu w roztworze kwasu mineralnego, np. siarkowego lub azotowego, w obecności reduktorów. Przeprowadzone badania wykazały, że najkorzystniejszym reduktorem jest odpadowy alkohol motylowy, który reagując z MnO_2 w środowisku kwaśnym nie daje ubocznych produktów zanieczyszczających środowisko. Teoretyczny przebieg roztwarzania można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



W przypadku użycia do roztwarzania kwasu azotowego występuje reakcja następująca:

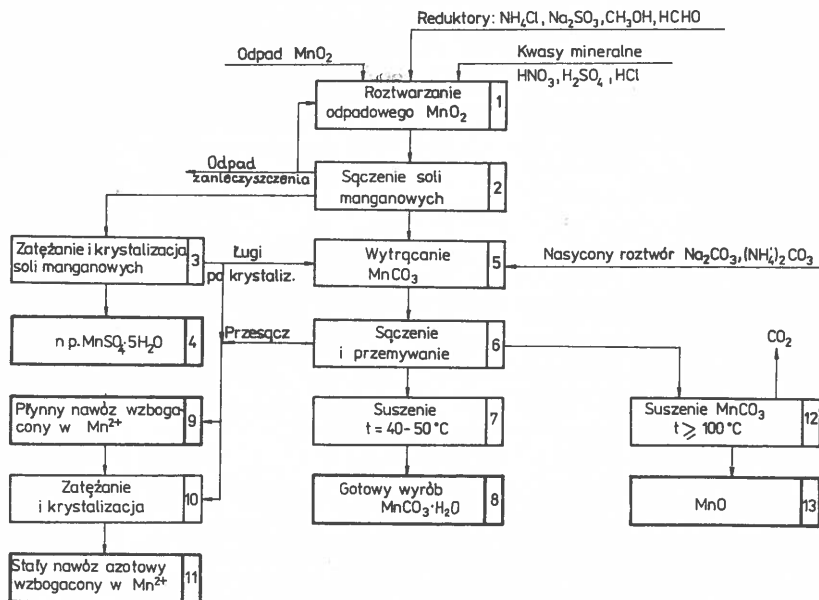


Jak wynika z przedstawionych reakcji, jedna cząsteczka metanolu redukuje trzy drobin MnO_2 , a do atmosfery ulatnia się jeden mol CO_2 , w roztworze pozostają zaś trzy mole odpowiedniej soli manganowej.

Przerób odpadowego MnO_2 można prowadzić w trzech kierunkach [21]:

- otrzymywania soli manganowych o niezbyt wysokim stopniu czystości, tzn. bez uprzedniego oczyszczania odpadów manganowych;
- otrzymywania soli manganowych o wysokim stopniu czystości z jednoczesnym oczyszczaniem wstępnym odpadu manganowego;
- otrzymywania oczyszczonego dwutlenku manganu o określonej granulacji dla przemysłu materiałów ściernych, ceramiki itp.

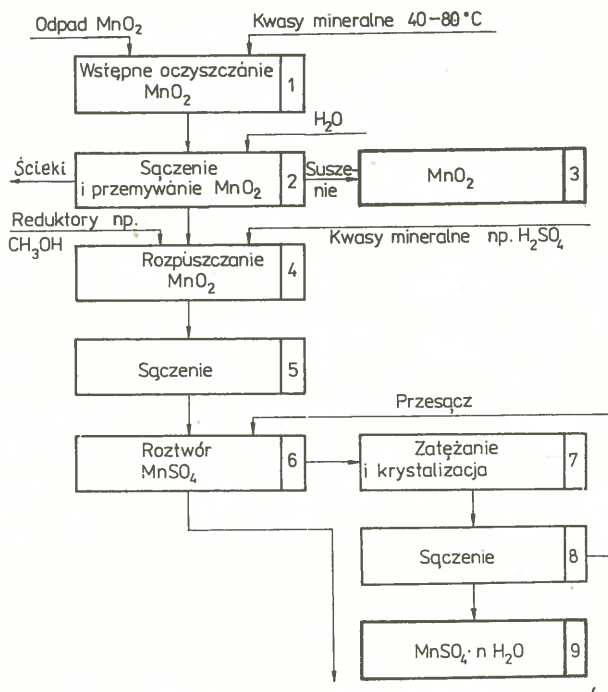
Dla celów rolniczych opracowano metodę przerobu odpadowego MnO_2 na związki manganu dwuwartościowego, o czystości technicznej [5, 27, 31, 39]. Sposób ten nie wymaga wstępnego oczyszczania z soli potasowych, sodowych lub amonowych, które wchodząc do produktu stanowią cenny składnik nawozowy. Schemat przerobu przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Schemat technologiczny otrzymywania soli manganawych z odpadowego dwutlenku manganu

(Uwaga! We wszystkich opisach procesów technologicznych zamieszczonych w niniejszej pracy cyfry umieszczone w nawiasach półokrągłych odnoszą się do stosownych etapów przetwarzania, oznaczonych daną cyfrą na właściwym rysunku).

Odpadowy dwutlenek manganu dozuje się do kwasu mineralnego, np. siarkowego o odpowiednim stężeniu, zawierającego reduktor (1). Polecanym reduktorem jest CH_3OH . Wybór jego, jak już wspomniano, podyktowany był tym, że występuje on w znacznych ilościach jako odpad w produkcji niektórych odczynników chemicznych oraz tym, że w reakcji z MnO_2 w środowisku kwaśnym utlenia się do CO_2 i H_2O , nie pozostawiając żadnych ubocznych produktów. Po zakończeniu dozowania, roztwór soli man-

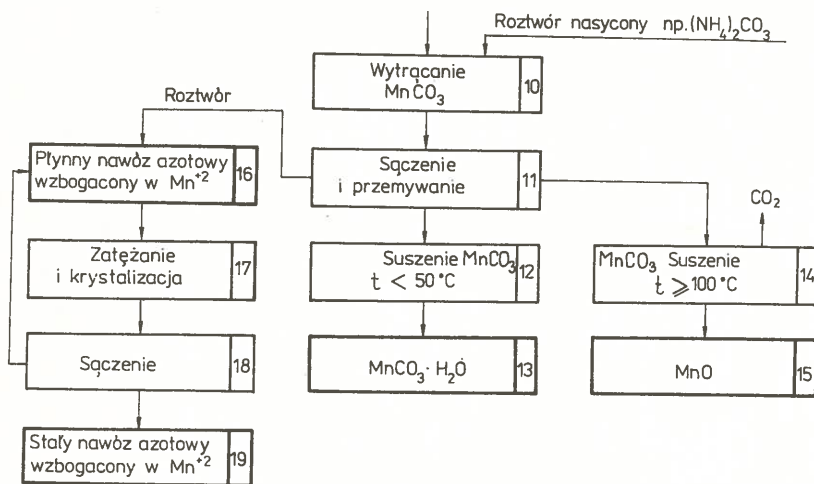


Rys. 2. Schemat technologiczny otrzymywania soli manganowych wysokiej czystości przez roztrawianie oczyszczonego dwutlenku manganu

ganu sączy się (2), a następnie zatęża i krystalizuje (3) w celu otrzymania łatwo rozpuszczalnej soli technicznej, np. $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, jako gotowego produktu (4).

Roztwór soli manganu można również przetwarzać na związki trudno rozpuszczalne, np. MnCO_3 lub MnO . W tym celu do roztworu tych soli (5) dodaje się węglan lub kwaśny węglan amonu, aż do całkowitego wytrącenia trudno rozpuszczalnego osadu węglanu manganawego, który sączy się i przemycza (6), a następnie suszy w temperaturze $< 50^\circ\text{C}$ (7), uzyskując gotowy produkt MnCO_3 (8).

Roztwór po sączeniu (6), zawierający sól amonową, np. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oraz pewną ilość jonów Mn^{2+} można stosować jako płynny nawóz wzbogacony w Mn^{2+} (9) lub też zatężać i krystalizować (10) do stałego nawozu.



Rys. 3. Schemat technologiczny przetwarzania roztworu soli manganu na związki trudno rozpuszczalne i składniki nawozowe

azotowego wzbogaconego w Mn^{2+} (11). Jeśli węglan manganu suszy się w temperaturze powyżej $100^{\circ}C$ (12), wówczas otrzymuje się MnO (13).

Przy drugim sposobie (otrzymywanie soli manganu wysokiej czystości) odpadowy MnO_2 poddaje się (rys. 2) wstępnemu oczyszczeniu kwasem mineralnym w temperaturze $40-80^{\circ}C$ (1) oraz sączeniu i przemywaniu wodą (2). Może on być następnie albo wysuszony do końcowego produktu MnO_2 (3), albo dalej przetwarzany na drodze rozpuszczania w kwasie mineralnym (4), np. siarkowym o odpowiednim stężeniu, zawierającym reduktor (najlepiej alkohol metylowy). Dalsze przetwarzanie (rys. 3) następuje tak jak opisano powyżej w sposobie pierwszym.

Trzeci sposób otrzymywania związków manganu z odpadowego MnO_2 polega na tym, że do kwasoodpornego reaktora lub innego naczynia wyposażonego w mieszadło wlewa się kwas azotowy i porcjami dozuje odpadowy dwutlenek manganu aż do uzyskania zawiesiny o pH w granicach 3-3,5. Następnie przemywa się ją gorącą wodą demineralizowaną do momentu zaniku reakcji na chlorki. Osad MnO_2 suszy się w temperaturze $100^{\circ}C$ lub na powietrzu. W celu uzyskania dwutlenku manganu o odpo-

Tabela 3. Charakterystyka odpadów dwutlenku manganu z Zakładów "Organica-Argon" w Łodzi i "Polfy" w Krakowie w porównaniu z wymaganiami: "Polferu" (Warszawa), normy zakładowej ZN-59/MPCh/N-855 oraz parametrami jakościowymi dwutlenku manganu oczyszczzonego zgodnie z opisaną metodą

Składniki produktów	Odpad MnO ₂ z Zakładów "Organica-Argon" (Łódź)	Odpad MnO ₂ z "Polfy" (Kraków)	Wymagania techniczne "Polferu" (Warszawa)	Wymagania normy zakładowej ZN-59/MPCh/N-855		MnO ₂ oczyszczony wg opisanej metody
				cz. d. a *	cz. **	
MnO ₂ nie mniej niż	45,35%	27,43%	99,7%	95,0%	90,0%	99,0%
Część nie rozpuszczalna w HCl max	0,05%	0,06%	-	0,05%	0,1%	0,03%
SiO ₂ max	0,03%	0,06%	0,03%	-	-	0,03%
Chlorki (Cl ⁻) max	1,75%	2,35%	-	0,01%	0,05%	0,01%
Siarczany (SO ₄ ²⁻) max	0,02%	0,50%	1,6%	0,05%	0,1%	0,016%
Żelazo (Fe ³⁺) max	0,05%	0,30%	1,2%	0,05%	0,05%	0,05%
Wapń (Ca ²⁺) max	0,07%	0,15%	0,16%	-	-	0,016%
Sód (Na ⁺) max	0,025%	2,46%	0,07%	-	-	0,025%
Potas (K ⁺) max	2,85%	2,96%	0,03%	-	-	0,03%
Metale alkaliczne jako siarczany	-	-	-	0,5%	0,5%	-
Azot ogólny (N) max	1,25%	1,50%	-	0,05%	0,1%	0,04%
Zawartość wody	47,1%	61,7%	-	-	-	-

* Czysto do analiz;

** czysty.

wiedniej granulacji proces zubożenia i przemywania łączy się z sedimentacyjnym rozdziałem frakcji o odpowiednim uziarnieniu.

Charakterystykę odpadów dwutlenku manganu oraz otrzymanego MnO_2 opisanymi metodami podaje tabela 3.

Odpady metaliczne zawierające miedź

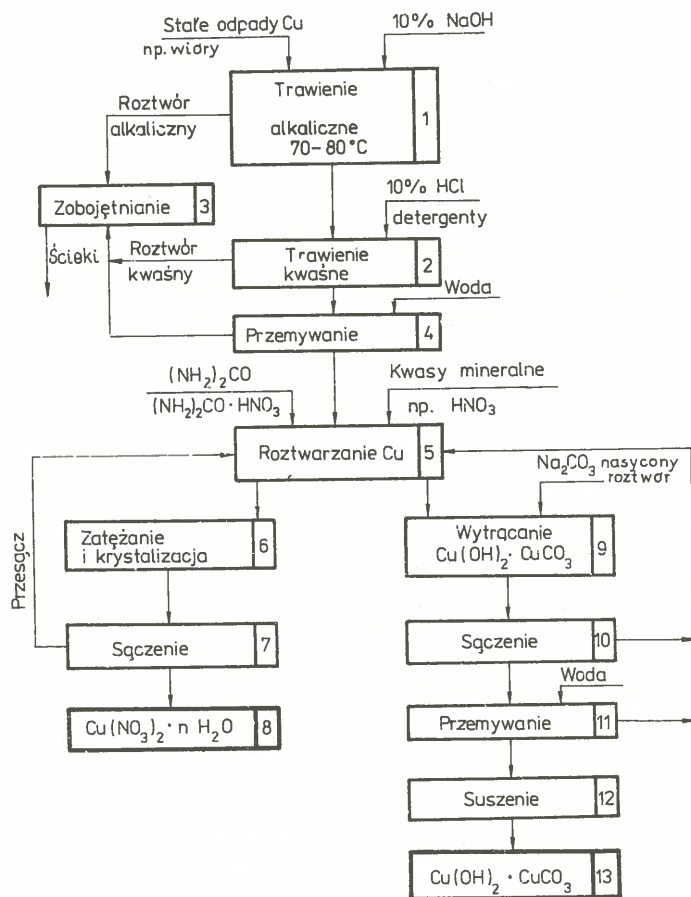
W różnych procesach mechanicznej obróbki miedzi metalicznej powstają odpady w postaci wiórów, skrawków lub opiłków. Zawierają one różnorodne zanieczyszczenia, takie jak żelazo, krzemionka, oleje mineralne i in., co - poza hutnictwem - ogranicza możliwości wykorzystania takiej miedzi. Odpady te, ze względu na swą rozwiniętą powierzchnię, mogą być atrakcyjnym surowcem do otrzymywania związków miedzi, ale tylko wówczas gdy zostaną odpowiednio spreparowane.

Zaproponowany przez Wolskiego i współaut. [5, 25, 31, 42] sposób utylizacji wymienionych odpadów polega na fizykochemicznym usuwaniu zanieczyszczeń przez przemienne - alkaliczne (ług sodowy) i kwaśne (kwas solny) - trawienie z dodatkiem środków zwilżających, w odpowiedniej temperaturze (rys. 4).

Trawienie alkaliczne (1), będące odtłuszczeniem, powoduje usuwanie zanieczyszczeń organicznych; natomiast trawienie kwasem (2) roztrawia żelazo, glin i inne zanieczyszczenia metaliczne.

Oczyszczony surowiec przemywa się wodą (4) do uzyskania pH około 7 i roztrawia w kwasie azotowym z dodatkiem mocznika lub azotanu mocznika (5). Otrzymany roztwór azotanu miedziowego zatęże się i krystalizuje (6), a następnie sączy (7), otrzymując jako produkt końcowy uwodniony azotan miedzi (8). Ługi pokrystaliczne (7) natomiast zwraca się do ponownego roztrawiania (5). Dodatek mocznika lub azotanu mocznika w trakcie procesu roztrawiania powoduje powstanie wolnego azotu, chroniąc w ten sposób naturalne środowisko przed wydzielaniem się znacznych ilości tlenków azotu.

Innym wariantem metody przetwarzania metalicznych odpadów miedziowych jest sposób polegający na traktowaniu kwaśnym lub obojętnym węglanem sodu lub potasu odpadów miedzi metalicznej uprzednio oczyszczonych opisaną wcześniej metodą i rozpuszczonych w kwasach (5). Uzyskaną



Rys. 4. Schemat technologiczny otrzymywania preparatów miedziowych z odpadów miedzi metalicznej

mieszaninę zasadowych węglanów miedzi, łącznie z ługami macierzystymi (9), po przesączeniu (10), przemyciu wodą (11) suszy się (12) w suszarni rozpryskowej lub zatęża do określonej wilgotności dowolnym sposobem, a przesącze (10 i 11) zwraca do procesu roztworzenia miedzi i otrzymywania roztworu wyjściowego (5).

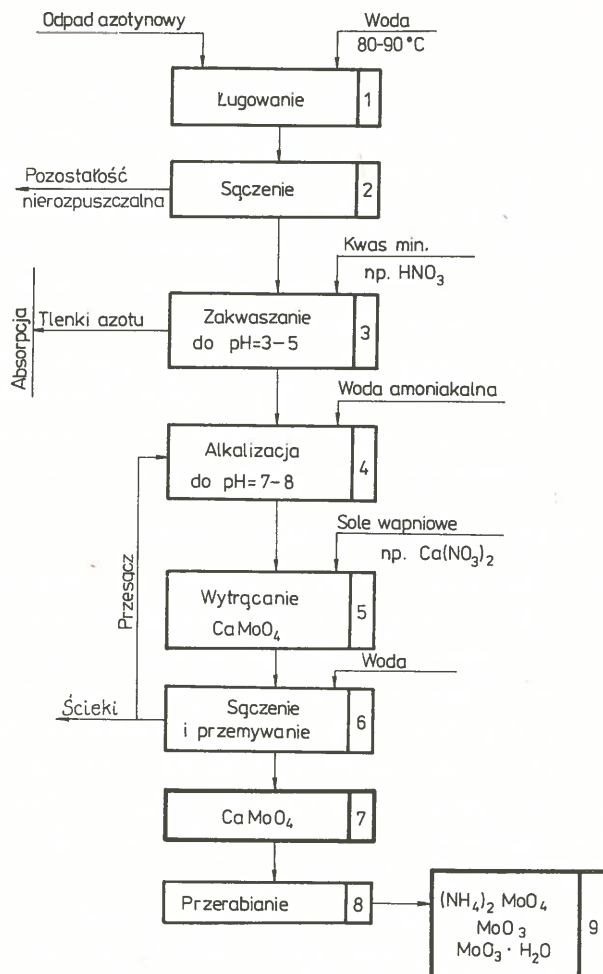
Uzyskany azotan miedzi może być przetwarzany na preparaty dla

rolnictwa. Mieszanina zaś zasadowych węglanów miedzi (w postaci azurytu i malachitu) oraz azotanu amonu, potasu lub sodu i ewentualnie siarczanów tych pierwiastków oraz mocznika, stanowi drobnokrystaliczny pylisty produkt łatwy do stosowania w różnych technikach nawożenia. Mieszanina ta zawiera, w porównaniu do tradycyjnie stosowanego siarczanu miedzi, dwukrotnie więcej miedzi oraz posiada mniejszą zdolność rozpuszczania się (przedłużone działanie), a ponadto może łatwo przechodzić w postać tlenkową. Preparat ten może być stosowany bezpośrednio do gleby lub też jako dodatek do nawozów mineralnych w trakcie produkcji przemysłowej, do powierzchniowego nanoszenia na nawozy granulowane, jak też do zaprawiania nasion - jako sucha zaprawa mikroelementowa. Pudrowanie nawozów granulowanych preparatem miedziowym zabezpiecza je przed ewentualnym zbryleniem /13, 25, 31, 42/.

Azotynowe odpady zawierające molibden

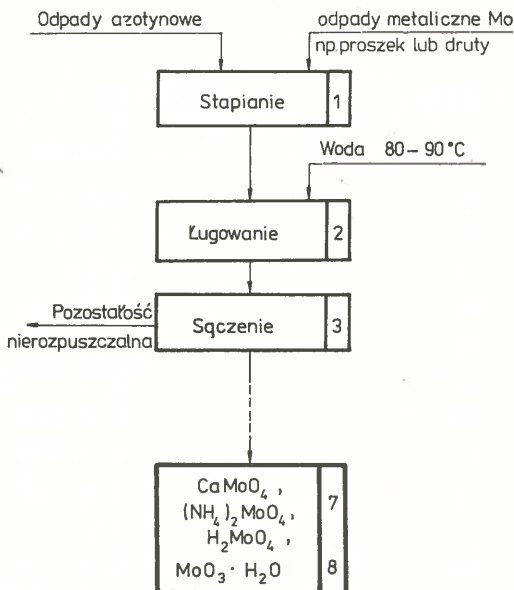
W zakładach produkujących wyroby z molibdenu metalicznego powstają odpady w postaci stopów soli sodowych zawierających azotyn sodu, molibdenian sodu, wodorotlenek sodu i inne zanieczyszczenia. Są one związane z procesem zaostrażania końcówek drutów, prętów lub sztab /18/. W swym składzie zawierają około 30-40% molibdenianu sodowego (Na_2MoO_4), co w przeliczeniu daje blisko 25-30% MoO_3 oraz dużą ilość azotynu sodowego. Szczegółowa analiza omawianych odpadów wykazała, że ich głównym składnikiem jest sól (ok. 30%), i że brak w nich metali ciężkich, takich jak: Cd, Pb, Cr i Ni.

Opracowany sposób /41, 46/ przerobu odpadów azotynowych z molibdenem (rys. 5) polega na ich lugowaniu gorącą wodą (1), sączeniu (2), traktowaniu przesączu kwasem mineralnym (3) (najczęściej azotowym lub solnym) do pH = 3-5 (przy czym uwalniane tlenki azotu są sorbowane w wieży absorpcyjnej), a następnie alkalizowaniu wodą amoniakalną (4) do pH = 7-8. Tak uzyskany roztwór poddaje się działaniu rozpuszczalnej soli wapniowej (np. chlorek lub azotan wapnia) do całkowitego wytrącenia osadu molibdenianu wapniowego (5). Osad ten odsącza się i przemywa wodą destylowaną (6) oraz suszy (7) albo przerabia (8) na inne związki molibdenu (9).



Rys. 5. Schemat otrzymywania związków molibdenu z molibdenowych odpadów stopów azotynowych

Celem obniżenia ilości wydzielanych tlenków azotu można proces przerobu odpadów azotynowych rozpocząć od dodania do nich pewnej ilości odpadów metalicznego molibdenu w postaci proszku lub drutu (rys. 6). Dalszy tok postępowania jak na rysunku 5.



Rys. 6. Schemat otrzymywania związków molibdenu z molibdenowych odpadów stopów azotynowych oraz odpadów metalicznego molibdenu

Odpady zawierające kobalt

Głównym źródłem odpadów przemysłowych zawierających kobalt jest hutnictwo oraz przemysł chemiczny. I tak, znaczne ilości tych odpadów powstają w hucie "Baildon" w Katowicach w trakcie produkcji materiałów ferromagnetycznych oraz węglików spiekanych, a także w warszawskim "Wolframencie", który zajmuje się przeróbką złomu węglików spiekanych. Ten ostatni zakład zgromadził znaczne zapasy tzw. koncentratu kobaltowego, zawierającego 20-25% kobaltu, a ponadto takie pierwiastki, jak: wolfram, tytan, tantal, niob, żelazo, wanad, mangan, a także miedź i nikiel. Dokładny skład takiego koncentratu pokazuje tabela 4.

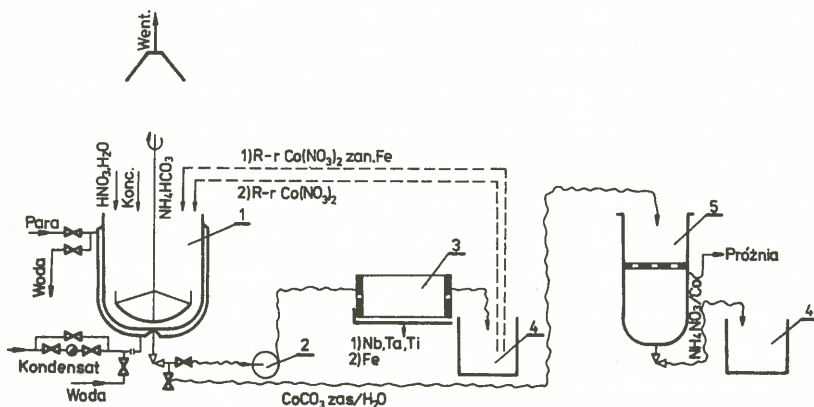
Innego rodzaju materiałami zawierającymi kobalt są odpady katalizatorów z syntezy chemicznej, które oprócz kobaltu mogą również zawierać molibden. Do tego typu odpadów należą także odpady katalizatora osadzanego na tlenku glinu o nazwie "komo". Pewne ilości kobaltu zawierają odpady z syntezy kaprolaktamu oraz produkcji elany.

Tabela 4. Skład chemiczny koncentratu kobaltowego (wartości skrajne z analiz 6 próbek)

Pierwiastek	Zawartość w % wagowych
Co	20,4-35,7
Mn	0,40-0,75
W	0,62-1,20
Zn	0,003-0,30
Ni	0,33-0,42
Ti	13,94-17,77
Ta	11,17-11,94
Nb	1,98-2,12
C	0,55-0,68
Cu	0,46-0,58
Fe	4,20-6,0
Ca	0,04-0,06
Na	6,78-7,48
K	0,03-0,17
Si	0,50-0,78

Przerób tzw. koncentratu kobaltowego, będącego pozostałością po odzyskaniu wolframu ze złomu węglików spiekanych, polega na jego redukcji wodorem, a następnie chemicznej obróbce [28, 29].

Odzysk kobaltu oraz niektórych metali występujących w tych odpadach polega na tym, że szlam powstały po oddzieleniu wolframu - będący mieszaniną związków kobaltu, tytanu, tantalu, niobu, żelaza, wanadu, manganu oraz pewnej ilości innych pierwiastków, takich jak miedź, i nikiel - zawierający pewną ilość nie odmytego wolframianu sodu, suszy się i korzystnie poddaje procesowi redukcji wodorem, a następnie (rys. 7) trawi roztworem kwasu azotowego o stężeniu minimum 20% wagowo lub mieszaninami kwasów mineralnych (1). Proces trawienia prowadzi się w ten sposób, że do roztworu kwasu lub mieszaniny kwasów dodaje się syпки proszek odpadów powstających przy przeróbce złomu węglików spiekanych zawierających kobalt - aż do uzyskania $\text{pH} = 1-7$, przy czym op-



Rys. 7. Schemat technologiczny otrzymywania węglanu kobaltowego
 1 - parownica (CD-LL 4, $V = 0,25 \text{ m}^3$), 2 - pompa (KS-5-11), 3 -
 prasa filtracyjna, 4 - zbiornik ($V = 0,1 \text{ m}^3$), 5 - filtr próżniowy
 ($V = 0,1 \text{ m}^3$ SCVK 2)

tymalny stosunek surowca (będącego odpadem) do rozpuszczalnika, to jest do kwasu lub mieszaniny kwasów, wynosi 1:5 części wagowych. Proces trawienia prowadzi się w temperaturze $70-80^\circ\text{C}$. Po jego zakończeniu oddziela się nierozpuszczalny osad, przepompowując całość roztworu pompą (2) na prasę filtracyjną (3), skąd przechodzi do zbiornika (4). Wytrawiony roztwór poddaje się procesowi oczyszczania poprzez przepompowanie do parownicy (1), gdzie neutralizuje się go do $\text{pH} = 3-4$ węglanem lub kwaśnym węglanem metalu alkalicznego albo amonu i wygrzewa się w temperaturze 70°C w celu usunięcia żelaza, manganu, tytanu i innych zanieczyszczeń, które adsorbują się na wydzielonym osadzie wodorotlenków. Powstały osad wodorotlenku żelaza, manganu, tytanu i innych zanieczyszczeń odfiltrowuje się (jak opisano powyżej), a oczyszczony roztwór azotanu kobaltowego przerabia się na węglan kobaltawy. W tym celu ze zbiornika (4) oczyszczony roztwór przepompowuje się ponownie do parownicy (1), gdzie dodaje się nasycony

roztwór węglanu lub kwaśnego węglanu metalu alkalicznego albo amonu. W pierwszej fazie wytrącania węglanu kobaltowego dodaje się zarodki krystalizacji. Po całkowitym wytrąceniu węglanu kobaltowego wydzielony osad odfiltrowuje się na filtrze próżniowym (5) i suszy, zaś roztwór azotanu amonu zawierający pewną ilość kobaltu gromadzi się w zbiorniku (4). Roztwór ten można również dalej przerobić na szczawian kobaltu i saletrę amonową wzbogaconą w kobalt. W tym celu z roztworu wytrąca się pozostały kobalt w postaci szczawianu kobaltu, który wydziela się jako drobnokrystaliczny osad. Osad szczawianu kobaltu uzyskany przez dodatek szczawianu sodu, amonu lub kwasu szczawowego odfiltrowuje się, a roztwór zatęża i krystalizuje. Otrzymuje się w ten sposób saletrę wzbogaconą w kobalt jako mikroelement. Oddzielony po wytrawieniu kwasem mineralnym (azotowym) lub ich mieszaniną osad, będący mieszaniną związków tytanu, niobu, tantalu i wanadu przemycia się 8-10% wagowo roztworem kwasu siarkowego z dodatkiem siarczanu amonu w ilości około 5% wagowo. Po przemyciu osad ten filtruje się i suszy oraz zawraca do produkcji węglików spiekanych lub zagospodarowuje w inny sposób [28, 29/.

Opisana powyżej metoda chemicznej przeróbki koncentratu kobaltowego była realizowana na skalę przemysłową w celu otrzymywania węglanu kobaltowego według schematu przedstawionego na rysunku 7.

Ze względu na duże trudności chemicznej przeróbki koncentratu kobaltowego bez redukcji wodorem, który to proces jest uciążliwy i kosztowny, podjęto badania nad uproszczeniem technologii odzysku kobaltu i zmniejszeniem kosztów procesu dla uzyskania opłacalności tego przedsięwzięcia [43/]. Istota tego sposobu (rys. 8a) polega na tym, że odpadowy szlam otrzymany po odfiltrowaniu roztworu wolframianu sodowego, powstającego przy reakcji złomu węglików spiekanych z azotynem sodu, trawi się kwasem mineralnym (1) (np. azotowym) o stężeniu od 30 do 45% wagowych lub ich mieszaniną, w obecności substancji redukujących, takich jak: siarczyn sodowy, hydrosulfit, formalina, żelazo w postaci opiłków, a najlepiej metanol w ilości 0,8-1,2 części wagowych w stosunku do suchej masy użytego szlamu. Następnie po całkowitym rozтворzeniu kobaltu, zawieszinę poreakcyjną neutralizuje się (2) do pH = 5,5-6,5

węglanem lub kwaśnym węglanem metalu alkalicznego lub amonu w temperaturze 70-80°C i wygrzewa się (3) w tej temperaturze przez okres minimum 1 godziny, korygując w razie potrzeby pH dodatkiem nowych porcji środka neutralizującego. Otrzymaną zawieszinę poreakcyjną filtruje się (4), przemywa wodą, a następnie czysty roztwór soli kobaltowej przetwarza (5), osad zaś - będący mieszaniną związków tytanu, niobu, tantalu i ewentualnie wanadu - wykorzystuje się do celów hutniczych.

Otrzymany opisanym sposobem osad, po trawieniu szlamu kwasem, filtruje się znacznie lepiej i szybciej dzięki zastosowaniu wstępnej neutralizacji mieszaniny potrawiennej, natomiast uzyskany filtrat soli kobaltowej jest wolny od zanieczyszczeń [43].

Roztwór azotanu kobaltowego z filtracji (4) można przerabiać na węglan kobaltowy poprzez dodawanie węglanu lub kwaśnego węglanu amonu i wytrącenie CoCO_3 (5), następnie ogrzewanie (6), przemywanie (7), filtrację (8) i suszenie (9).

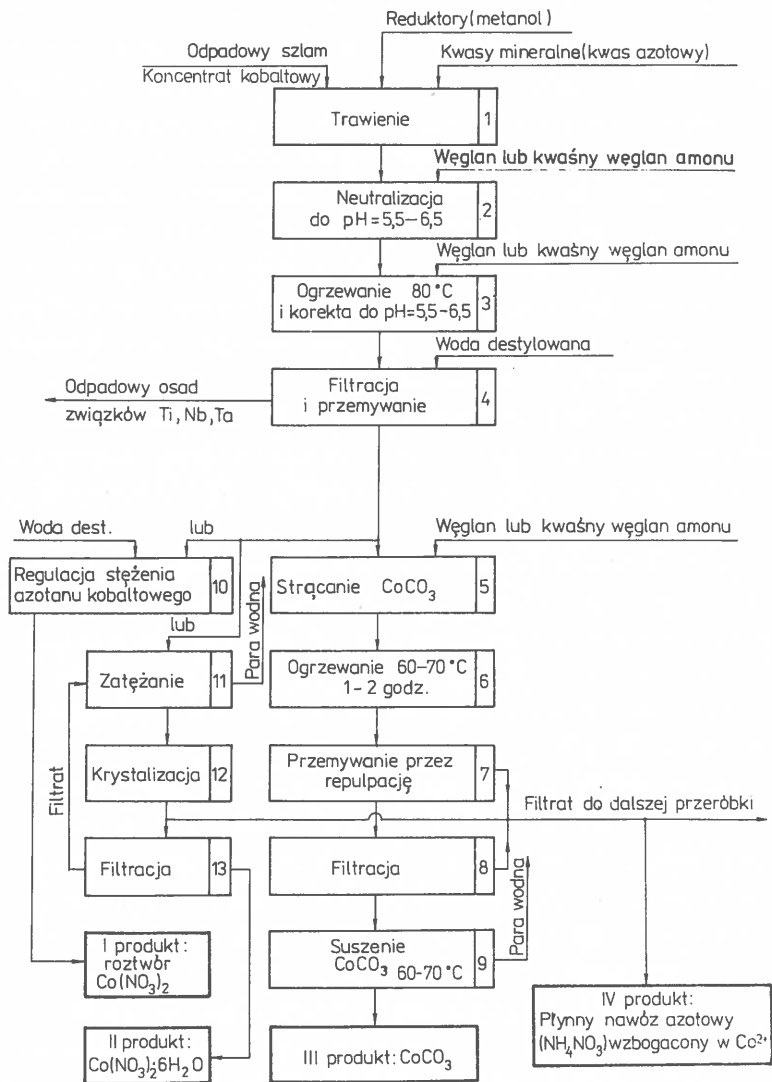
Azotan kobaltowy z filtracji (4) może być stosowany jako produkt finalny (10) lub - po zateżeniu (11), krystalizacji (12) i filtracji (13) - przetwarzany w postać krystaliczną uwodnionego azotanu kobaltowego.

Filtraty (7), (8), (12) i (13) mogą być stosowane jako płynny nawóz azotowy wzbogacony w kobalt lub kierowane do dalszej przeróbki zgodnie z rysunkiem 8b.

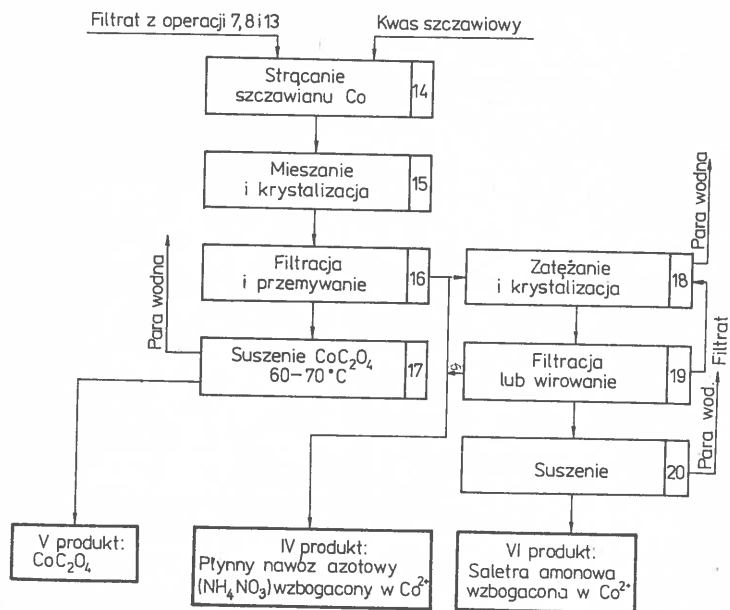
Filtraty przerabia się na szczawiany kobaltu poprzez traktowanie kwasem szczawiowym (14), mieszanie i krystalizację (15), filtrację i przemywanie (16) oraz suszenie (17). Roztwór z filtracji (16) może być stosowany jako płynny nawóz azotowy wzbogacony w kobalt lub zateżany i krystalizowany (18), filtrowany (19) i suszony (20) do postaci stałej saletry amonowej zawierającej kobalt.

Opisana metoda jest prosta, tania i bezodpadowa, a uzyskane w ten sposób związki kobaltu oraz inne produkty mogą znaleźć zastosowanie do celów rolniczych, jak i w metalurgii proszków, materiałów ferromagnetycznych oraz katalizatorów.

Innego rodzaju produktem ubocznym powstającym przy obróbce mechanicznej wyrobów z węglików spiekanych jest mieszanina materiału ściernego i proszku węglików spiekanych zawierająca zanieczyszczenia mecha-



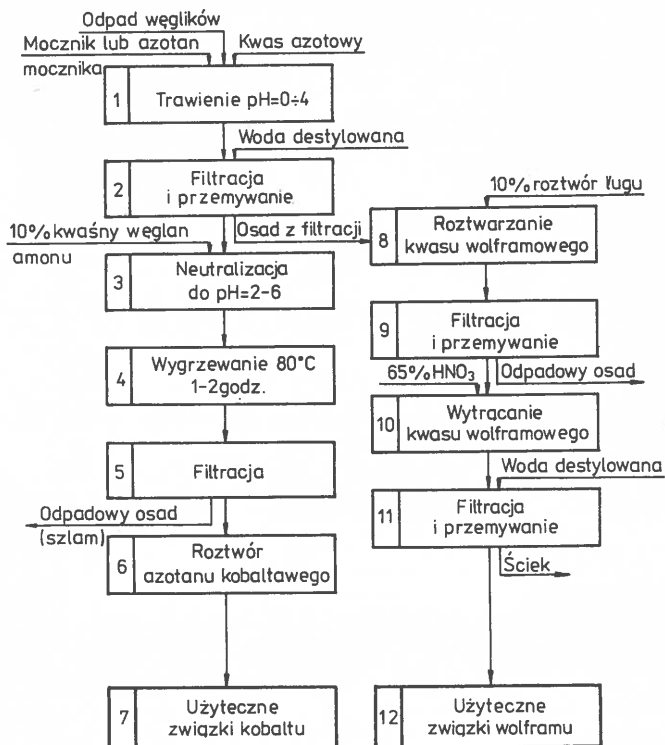
Rys. 8a. Schemat technologiczny chemicznej przeróbki nie redukowanego koncentratu kobaltowego na związek kobaltu i preparaty mikroelementowe



Rys. 8b. Schemat technologiczny przetwarzania filtratu uzyskanego z przeróbki chemicznej koncentratu kobaltowego na szczawian kobaltu i produkty nawozowe wzbogacone w kobalt

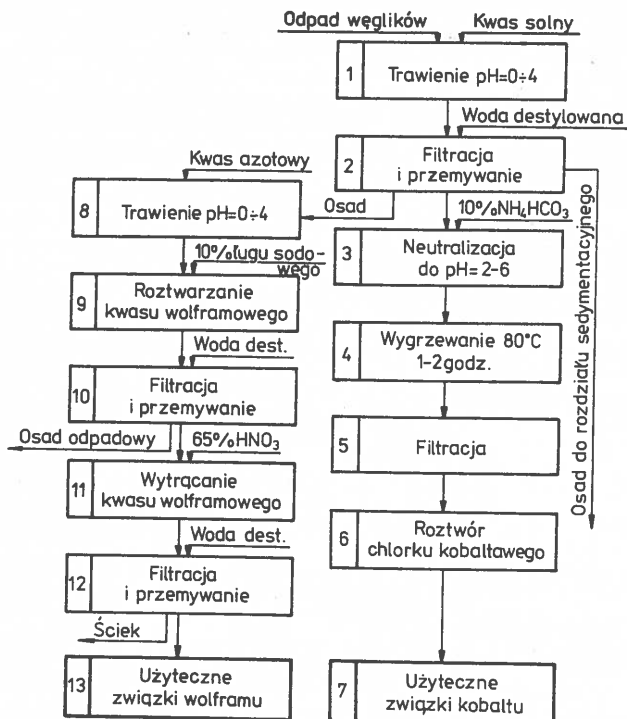
niczne w postaci piasku, kurzu oraz chłodziw i innych substancji. Odpad ten jest często mieszany z odpadami proszku węglików powstających w czasie formowania kształtek przed ich spiekaniem.

Proces technologiczny przeróbki tego typu odpadów (rys. 9a) polega na tym, że odpady węglików spiekanych, powstające zwłaszcza w trakcie obróbki mechanicznej, lub odpadowy proszek węglików przed spiekaniem trawi się (1) kwasem mineralnym o stężeniu około 30% wagowo lub mieszaniną kwasów mineralnych o stężeniu około 25% wagowo każde- go z użytych kwasów, w temperaturze 60-80°C. Proces trawienia w przypadku zastosowania kwasów utleniających, prowadzi się z dodatkiem mocz- nika lub azotanu mocznika, zachowując stosunek wagowy odpadu do mie- szaniny trawiącej jak 1:3 do 1:5. Reakcję kończy się po uzyskaniu kwa- sowości końcowej mieszaniny w granicach pH = 2-4. Oddzielony przez



Rys. 9a. Schemat technologiczny przeróbki chemicznej kwasem azotowym odpadu węglików spiekanych z obróbki mechanicznej oraz odpadowych proszków węglików przed spiekaniem na użyteczne związki

filtrację (2) roztwór soli kobaltowej neutralizuje się (3) do pH = 2-6 i wygrzewa (4) w temperaturze 60-95°C w czasie 2-3 godzin, a następnie oddziela wytrącone zanieczyszczenia przez filtrację (5), roztwór zaś (6) przerabia się na użyteczne związki kobaltu (7) znanymi metodami. Pozostały po oddzieleniu soli kobaltowej osad z filtracji (2) zadaje się roztworem ługu (8) (np. wodorotlenkiem sodowym) o stężeniu około 10%, po czym całość filtruje się (9), a uzyskany roztwór wolframianu przerabia (10-12) na użyteczne związki wolframu. Osad z filtracji (9), po oddzieleniu roztworu wolframianu, zwraca do ponownego zastosowania /40/.



Rys. 9b. Schemat technologiczny przeróbki chemicznej kwasem solnym odpadu węglków spiekanych z obróbki mechanicznej oraz odpadowych proszków węglków przed spiekaniem na użyteczne związki

Alternatywnym rozwiązaniem jest sposób polegający na trawieniu wymienionych wyżej odpadów kwasem solnym (rys. 9b). Proces trawienia prowadzi się przy użyciu kwasu solnego o stężeniu około 15%, zachowując proporcję wagową odpadu w stosunku do mieszaniny trawiącej jak 1:3 do 1:5, aż do uzyskania $\text{pH} = 2-4$. Po wytrawieniu otoczki kobaltowej oddziela się (2) roztwór soli kobaltowej i przerabia na użyteczne związki kobaltu (3-7). Pozostałe z filtracji (2) węgliki oddziela się od zanieczyszczeń metodą sedymentacji, wykorzystując różnicę w ich ciężarach właściwych. Mieszaninę węglików i zanieczyszczeń można poddawać spalaniu albo utlenianiu kwasem azotowym (8) w temperaturze powyżej 60°C .

Tabela 5. Charakterystyka azotanu kobaltowego uwodnionego ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) otrzymanego z odpadów węglików spiekanych według opisanych metod w porównaniu z wymaganiami normy zakładowej POCh nr ZN-62/MPCh/N-963 dla gatunków cz.d.a.* i cz.*

Wymagania	Gatunki		
	cz.d.a.	cz.	uzyskany z odpadu węglików spiekanych
Tożsamość	wg pkt. 4. 2. 1		
Zawartość:			
azotanu kobaltowego $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	97%	98,6%
substancji nierozpuszczalnych w wodzie najwyższej	0,005%	0,01%	0,005%
chlorków (Cl^-) najwyższej	0,005%	0,01%	0,005%
siarczanów (SO_4^{2-}) najwyższej	0,005%	0,02%	0,004%
metali ciężkich strąconych siarkowodorem w przeliczeniu na Cu najwyższej	0,001%	0,01%	0,01%
żelaza (Fe^{3+}) najwyższej	0,001%	0,005%	0,001%
niklu (Ni^{2+}) najwyższej	0,05%	0,2%	0,03%
cynku (Zn^{2+}) najwyższej	0,005%	0,02%	0,001%
metali alkalicznych i ziem alkalicznych w postaci siarczanów najwyższej	0,1%	0,5%	0,1%

* Wyjaśnienie - patrz tab. 3

Tabela 6. Charakterystyka zasadowego węgla kobaltowego otrzymanego z odpadów węglików spiekanych według opisanych metod w porównaniu z wymaganiami normy zakładowej POCH nr ZN-65/MPCh/N-1155

Wymagania szczegółowe	Norma Zakładowa	Produkt uzyskany
Zawartość:		
kobaltu (Co) w granicach najwyżej	45-54%	47%
substancji nierozpuszczalnych najwyżej w kwasie solnym najwyżej	0,02%	0,005%
chlorków (Cl^-) najwyżej	0,01%	0,01%
siarczanów (SO_4^{2-}) najwyżej	0,02%	0,02%
azotu ogólnego (N) najwyżej	0,05%	0,005%
żelaza (Fe^{3+}) najwyżej	0,01%	0,005%
metali ciężkich strąconych siarkowodorem (w przeliczeniu na Cu^{2+}) najwyżej	0,01%	0,01%
niklu (Ni^{2+}) najwyżej	0,2%	0,03%
cynku (Zn^{2+}) najwyżej	0,05%	0,001%
metali ciężkich i ziem alkalicznych (jako siarczany) najwyżej	0,5%	0,05%

Następnie uzyskaną mieszaninę reakcyjną przemywa się ługiem (9) lub wodą amoniakalną, po czym oddziela się (10) od osadu roztwór zawierający rozpuszczalną sól wolframową, którą przerabia się (11-13) na użyteczne związki. Osad pozostały z filtracji (10), zawierający pozostałe składniki surowca wyjściowego, wykorzystuje się w metalurgii. Opisany sposób charakteryzuje się prostotą wykonania przy zastosowaniu łatwo dostępnych środków, urządzeń i reagentów, a uzyskane produkty - w postaci soli kobaltowej - są czystości odczynnikowej i nie wymagają dodatkowego oczyszczania. Cenną zaletą zaprezentowanej metody jest możliwość przeróbki surowców odpadowych bez konieczności ich mieszania ze złomem węglików spiekanych, stanowiących materiał poużytkowy zawierający znaczne ilości miedzi (w postaci lutów miedzianych) oraz dodatki stopów żelaza. Zabezpiecza to przed przechodzeniem takich pierwiastków, jak miedź i mangan do mieszaniny tzw. koncentratu kobalto-

wego, z którego trudno jest je oddzielić. Schematy technologiczne tej metody są ujęte na rysunkach 9a i 9b [40]. Charakterystykę uzyskanych według niej produktów oraz wymagań zgodnych z odpowiednimi normami zakładowymi podają tabele 5 i 6.

Zagospodarowanie odpadu poborakowego

W technologii produkcji boraksu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) jako surowca używa się minerału - borokalcytu ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Proces przerobu tego minerału prowadzony jest w Zakładach Chemicznych "Rudniki", gdzie w ciągu roku powstaje 12-13 tys. ton odpadu o następującym składzie procentowym (w przeliczeniu na suchą masę): B_2O_3 - 6%, CaCO_3 - 54%, SiO_2 - 15%, MgCO_3 - 3% i inne - 22%. Odpad ten dotychczas był wywożony na hałdę.

Ostatnio Szyller i Ogłaza [12] opracowali metodę przerobu wymienionego odpadu dla celów hutniczych. Produkt uboczny w postaci osadu zdjętego z prasy filtracyjnej przechodzi do pieca obrotowego, gdzie jest suszony i prażony, a po wyjściu z pieca granulowany. W ten sposób uzyskuje się rocznie 7-7,5 tys. ton handlowego produktu.

Wieloletnia produkcja boraksu prowadzona w Z.Ch. "Rudniki" spowodowała nagromadzenie się znacznej ilości odpadów tworzących hałdę o wysokości 25 m i długości kilkuset metrów.

Duże zapotrzebowanie rolnictwa na bor oraz brak krajowych zasobów tego pierwiastka, stwarza konieczność dokładnego przeanalizowania składu odpadu poborakowego oraz opracowania sposobu przetwarzania go na cele rolnicze. Jest to tym bardziej celowe, że odpad ten zawiera znaczne ilości węglanu wapnia (ponad 50%) i nieco magnezu.

Odpady magnezowe

Magnez jest metalem, który posiada ogromne znaczenie techniczne, szczególnie przy wyrobie tzw. stopów lekkich dla przemysłu lotniczego. Największe zastosowanie ma tu stop GA-8 zwany "elektronem" o składzie: 89-92% Mg, 7,5-9,0% Al, 0,3-1,0% Zn, 0,15-0,5% Mn, do 0,3% Si oraz 0,2% innych pierwiastków, w tym Fe i Cu.

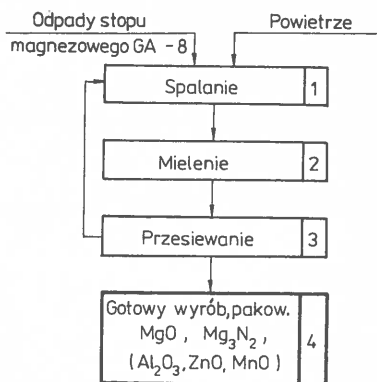
Przy obróbce skrawaniem stopu powstają znaczne ilości odpadów me-

talicznych: wiórów, opilków lub skrawków, których ilość w skali naszego kraju szacuje się na około 80-100 t rocznie. Dotychczas odpady te wywożono na wysypiska lub spalano tracąc w ten sposób bogate źródło metalicznego magnezu, zawierające cenne dla rolnictwa mikroelementy, jak: Cu, Mn, Zn.

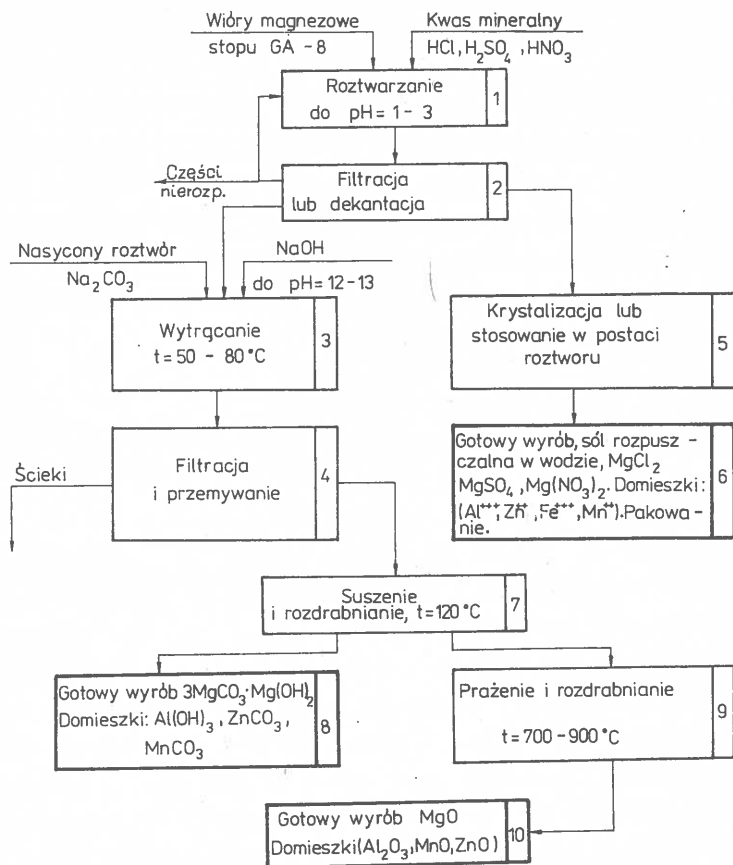
Opracowano proste sposoby otrzymywania preparatów magnezowych z odpadów stopu GA-8. Pierwszy sposób (3,23) polega na ich spalaniu przy dużym dostępie powietrza, a następnie mieleniu i przesiewaniu produktu spalania, którym jest tlenek magnezu, zawierający do 40% azotku magnezu. Schemat procesu przerobu przedstawia rysunek 10.

Drugi sposób [3, 26], pokazany na rysunku 11, polega na roztworzeniu stopu magnezowego w kwasach mineralnych lub ich mieszaninach, względnie w kwasach organicznych o stężeniu około 10% wagowych, utrzymując pH roztworu w przedziale 1-3 (1). Roztwór ten po przesączeniu (2) może być krystalizowany lub stosowany bezpośrednio (5 i 6) w postaci ciekłej jako rozpuszczalne sole: chlorek, siarczan lub azotan magnezu z domieszkami mikroelementów. Roztwór (1) może być też traktowany 15% roztworem wodorotlenku, węglanu lub kwaśnego węglanu metalu alkalicznego do uzyskania pH = 12-13. Następnie w temperaturze 50-80°C wytrąca się osad zasadowego węglanu magnezu (3) nasyconym roztworem Na_2CO_3 , sączy, przemywa (4), suszy i rozdrabnia (7), uzyskując gotowy produkt w postaci mieszaniny węglanu i wodorotlenku magnezu (8) lub po prażeniu w temperaturze 700-900°C (9) - tlenku magnezu (10) z domieszkami mikroelementów.

W przedstawiony sposób można zagospodarować uciążliwy odpad, uzyskując cenne preparaty magnezowe dla rolnictwa. Wprawdzie tą drogą po-



Rys. 10. Schemat technologiczny otrzymywania preparatu magnezowego ze stopu GA-8 metodą spalania



Rys. 11. Schemat technologiczny otrzymywania preparatów magnezowych ze stopu GA-8 metodą roztrawiania

krywa się niedobory magnezu tylko w niewielkim procencie, to jednak mogą to być ilości znaczące dla ogrodnictwa, uprawy chmielu czy jako niezbędny dodatek do mas otoczkujących kłębki buraków cukrowych [47].

PRZETWARZANIE ODPADÓW PŁYNNYCH

Kwaśne ścieki potrawienne zawierające molibden

W przemyśle elektrotechnicznym powstają ścieki o silnie kwaśnym odczynie, zawierające w dm³ do 100 g metalicznego molibdenu. I tak np.

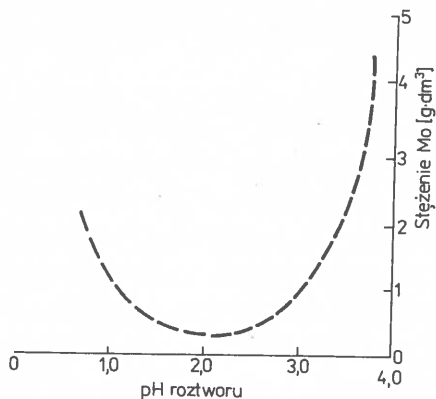
w zakładach produkujących sprzęt oświetleniowy może przechodzić do ścieków potrawiennych w ciągu roku od kilku do kilkudziesięciu ton tego pierwiastka. Zagospodarowując te ścieki można by z nadwyżką pokryć zapotrzebowanie naszego przemysłu nawozowego i rolnictwa na molibden.

Omawiane ścieki gromadzą się w trakcie produkcji skrętek wolframowych używanych jako żarniki w żarówkach elektrycznych lub w trakcie wytrawiania folii czy blach molibdenowych, względnie w innych procesach trawienia tworzywa molibdenowego. Produkcja skrętek wolframowych odbywa się przez nawinięcie drutu wolframowego (odpowiedniej średnicy) na rdzeń drutu molibdenowego, który następnie jest wytrawiany w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego. Mieszanina trawiąca po zakończonym procesie ma np.: Mo - 82,5; Fe - 0,65; W - 0,15; HNO_3 - 210,6 i H_2SO_4 - 425 g/dm³, przy czym molibden występuje w postaci jonu molibdenylowego - MoO_2^{2+} . Dotychczas odpad ten zubożętnia się mlekiem wapniowym i w postaci gęstej papki wywozi na wysypiska odpadów. W ten sposób tracony jest cenny pierwiastek, a środowisko narażane na zanieczyszczenia [32, 34, 35, 37].

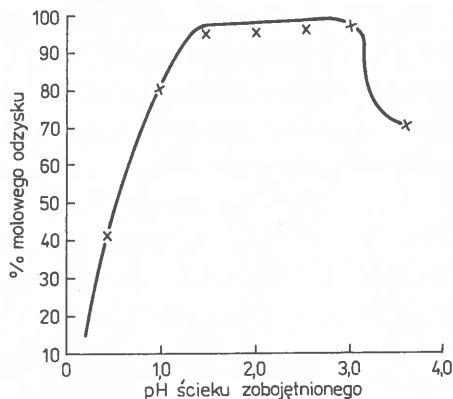
Z literatury [7] wiadomo, że z płynnych odpadów (ścieki potrawienne) można odzyskiwać niemal w całości wysokiej czystości molibden przydatny do ponownego wykorzystania. Wydajność odzysku wiąże się ściśle z wąskim przedziałem pH = 1-3, co ilustrują rysunki 12 i 13.

Opracowana metoda odzysku molibdenu z omawianego ścieku [49] polega na dwustopniowym zubożętnianiu mieszaniny potrawiennej wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem (rys. 14).

W pierwszym etapie, przy pH = 2 (1), wytrąca się osad molibdenia-



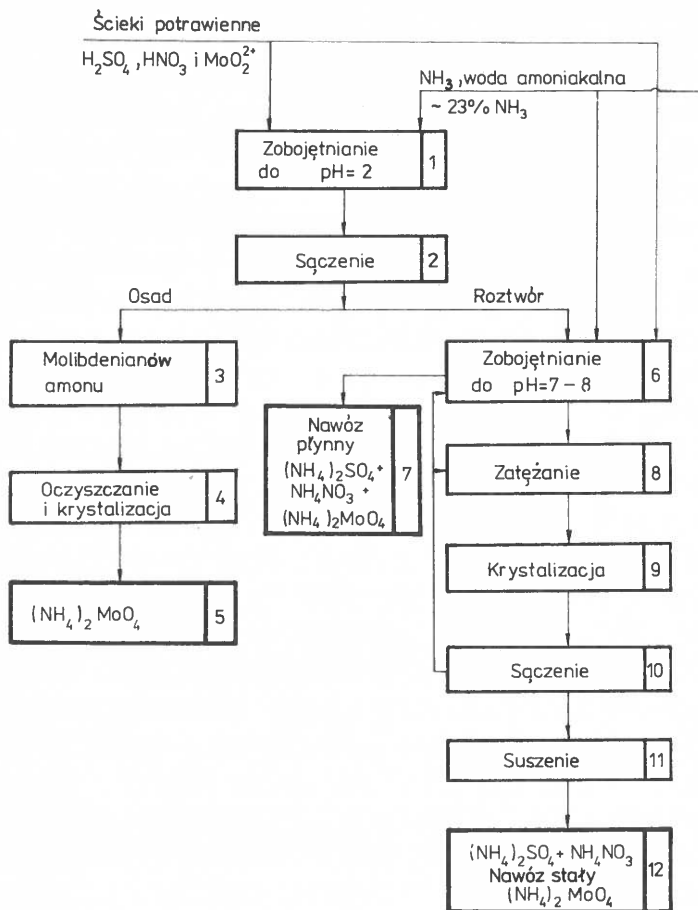
Rys. 12. Zależność zawartości molibdenu w roztworze macierzystym zawierającym 15% NH_4Cl od jego pH



Rys. 13. Wydajność odzysku molibdenu ze zobojętnianych silnie kwaśnych ścieków potrawiennych w zależności od pH ścieku

nów, który poddaje się sączeniu (2). Osad ten (3), po oczyszczeniu przez rozpuszczenie w 5-10% roztworze wody amoniakalnej i dwukrotnej krystalizacji (4) daje końcowy produkt w postaci $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (5). Roztwór po sączeniu (2) może być zobojętniany do pH = 7-8 (6) i służyć jako nawóz płynny (7) lub też może być zatężany (8), krystalizowany (9), sączony (10) i suszony (11) do stałej postaci jako mieszanina siarczanu i azotanu amonu wzbogaconego w molibden (12). Ługi pokrystaliczne można zwracać do dalszego zagęszczania (8) w celu uzyskania drugiego kryształu omawianych związków lub też w całości zwracać do ługu (po osadzie molibdenianu) wytrąconego przy pH = 2 (6).

Odmianą omówionej metody jest zobojętnianie roztworu potrawiennego wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem w sposób jednostopniowy, do pH = 7-8. W wyniku tego uzyskuje się płynny nawóz mineralny z około 3-krotnie większą zawartością molibdenu niż przy zobojętnianiu dwustopniowym. Zależnie od potrzeb nawóz płynny można zatężyć, a po ochłodzeniu i krystalizacji odsączyć, uzyskując stały nawóz mineralny, zaś ługi pokrystaliczne zwracać do następnej porcji przerobionego roztworu potrawiennego (patrz rys. 14).



Rys. 14. Schemat technologiczny przerobu kwaśnych ścieków potrawien-
nych, zawierających związki molibdenu, na nawozy azotowe wzbogacone
w molibden

Modyfikacja tej metody [44] polega na neutralizacji ścieku ługiem
sodowym i potasowym, z jednoczesnym wprowadzeniem amoniaku.

Przy dwustopniowym zobojętnieniu odzyskuje się około 60-70% molib-
denu w postaci molibdenianów, które mogą być zużywane zarówno w prze-

myśle chemicznym, jak i na cele rolnicze. Pozostała ilość pierwiastka jest odzyskiwana jako składnik azotanu i siarczanu amonowego. Wydajność procesu jest całkowita, a technologia bezodpadowa.

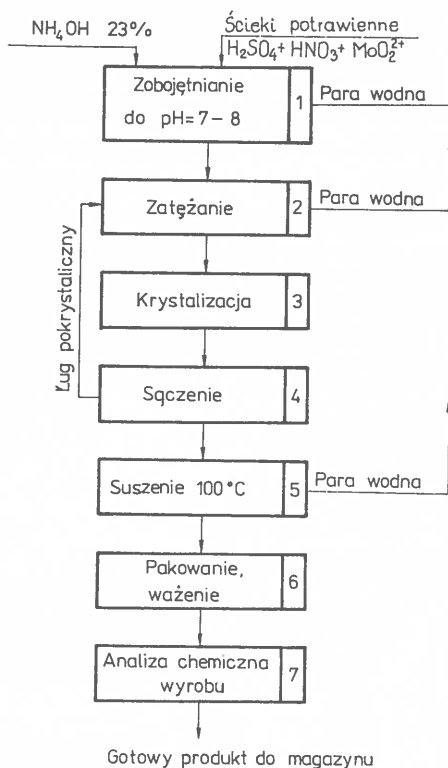
W przypadku zobojętniania jednostopniowego całość molibdenu odzyskuje się w postaci nawozu mineralnego wzbogaconego w ten pierwiastek, przy czym odzysk jest również całkowity.

Dalszą zaletą proponowanych metod jest wykorzystanie, obok molibdenu, również pozostałych składników roztworu potrawiennego, tj. kwasów: siarkowego i azotowego, a także użytego do reakcji amoniaku, które tworzą odpowiednie sole stosowane w rolnictwie jako nawozy azotowe /14, 48, 49/. Ponadto, zobojętnianie przebiega w sposób silnie egzotermiczny, co może być wykorzystane w procesie technologicznego zateżniania ługów do produktów krystalicznych, przy stosunkowo małych nakładach energetycznych /14/.

Chcąc uzyskać związki molibdenu o wysokiej czystości chemicznej, jako zabieg wstępny przed opisanym procesem zobojętniania stosuje się roztwarzanie odpadów metalicznego molibdenu w ściekach potrawiennych /45/.

Najprostszym rozwiązaniem wykorzystania kwaśnych molibdenowych ścieków potrawiennych jest jednostopniowa ich neutralizacja wodą amoniakalną i wykorzystanie - tak jak proponuje Czuba (2) - jako płynnego nawozu, który może być uzupełniony w inne składniki nawozowe (np. PK).

Innym sposobem utylizacji omawianych ścieków /24/ jest ich zobojętnianie węglanem wapnia i magnezu, pozwalające uzyskiwać preparaty wapniowe lub wapniowo-magnezowe wzbogacone w molibden (ok. 7-8% Mo). W tej metodzie ściek traktuje się najpierw węglanem wapnia lub magnezu lub ich mieszaniną do uzyskania pH około 7, a następnie tlenkiem lub wodorotlenkiem wapnia, aż do uzyskania pH około 10. Z kolei oddziela się zawiesinę molibdenianu wapnia i siarczanu wapnia lub molibdenianu wapnia, siarczanu wapnia, wodorotlenku magnezu i niewielkich ilości wodorotlenku żelaza i manganu, które następnie suszy się. Przesącz stanowi gotowy nawóz płynny zawierający azotan wapnia z niewielką domieszką związków żelaza, manganu i magnezu. Może on też być zagęszczony



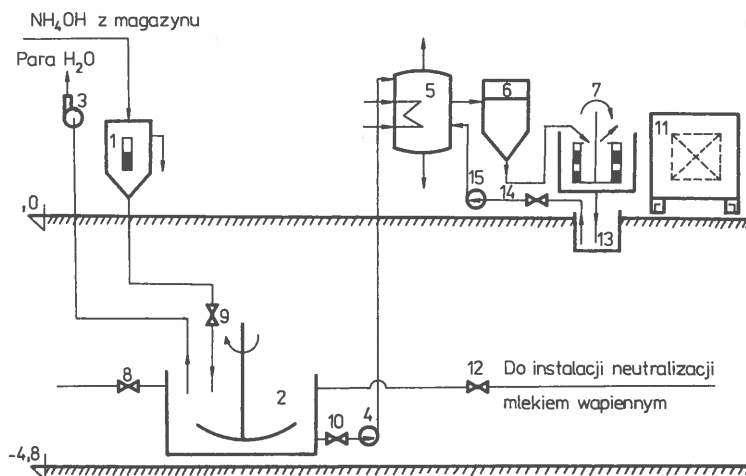
Rys. 15. Schemat ideowy procesu technologicznego przerobu kwaśnych ścieków potrawiennych zawierających molibden

ny do postaci stałej. Do zobojętnienia, oprócz czystych związków węglanowych, może być stosowany dobrze rozdrobniony wapniak, kreda, wapno poekowe, wapno defekacyjne, dolomit i inne substancje.

Opracowano również metodę odzysku molibdenu z odpadowego azotynu sodowego, zawierającego molibdenian sodowy, i z kwaśnego ścieku potrawiennego, zawierającego molibden w postaci jonów molibdenylowych, poprzez ich wzajemne mieszanie przy jednoczesnym dodawaniu wody amoniakalnej [20]. Powstały po wymieszanu odpadów roztwór można stosować jako nawóz płynny wzbogacony w molibden lub, po zatężeniu i krystalizacji, w postaci stałej. Dodanie azotynu sodowego do mieszaniny trawiącej ($\text{HNO}_3 +$

+ H_2SO_4) powoduje utlenienie jonów NO_2^- do NO_3^- , co jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska.

Korzystając z powyższych metod zaproponowano założenia techniczne odzysku molibdenu ze ścieków potrawiennych i użycie go do produkcji nawozów [14]. Przykładowy schemat procesu technologicznego i instalacji opracowany dla konkretnych warunków zakładu, w którym powstają ścieki molibdenowe, pokazują rysunki 15 i 16.



Rys. 16. Schemat przemysłowej instalacji technologicznej przerobu ścieków potrawiennych zawierających molibden

1 - miernik, 2 - neutralizator, 3 - wentylator, 4 i 15 - pompa wirnikowa, 5 - wyparka, 6 - krystalizator, 7 - wirówka, 11 - suszarnia komorowa, 13 - zbiornik, 8, 9, 10, 12 i 14 - zawory przelotowe odcinające

Utylizacja kwaśnych ścieków potrawiennych zawierających Mo polega (rys. 15) na zobojętnianiu wodą amoniakalną (1) - do pH = 7-8, zażęzaniu (2), krystalizacji (3), sączeniu (4), suszeniu (5) do gotowego produktu (6 i 7).

Rysunek 16 przedstawia proponowany schemat przemysłowej instalacji technologicznej przerobu kwaśnych ścieków molibdenowych. Proces polega na tym, że ściek doprowadza się zaworem (8) do neutralizatora (2), do którego poprzez zawór (9) dozuje się wodę amoniakalną z mier-

nika (1). Wydzieloną w trakcie neutralizacji parę wodną odprowadza się przy użyciu wentylatora (3). Zbojętniony ściek, poprzez zawór (10), podaje się za pomocą pompy (4) do wyparki (5), z której po za-
tężeniu uzyskany produkt przechodzi do krystalizatora (6), a następnie do wirówki (7). Po odwirowaniu kryształ przechodzi do suszarni ko-
morowej (11), roztwór ścieku zaś do zbiornika (13), skąd poprzez zawór (14) pompą (15) jest podawany ponownie do wyparki (5).

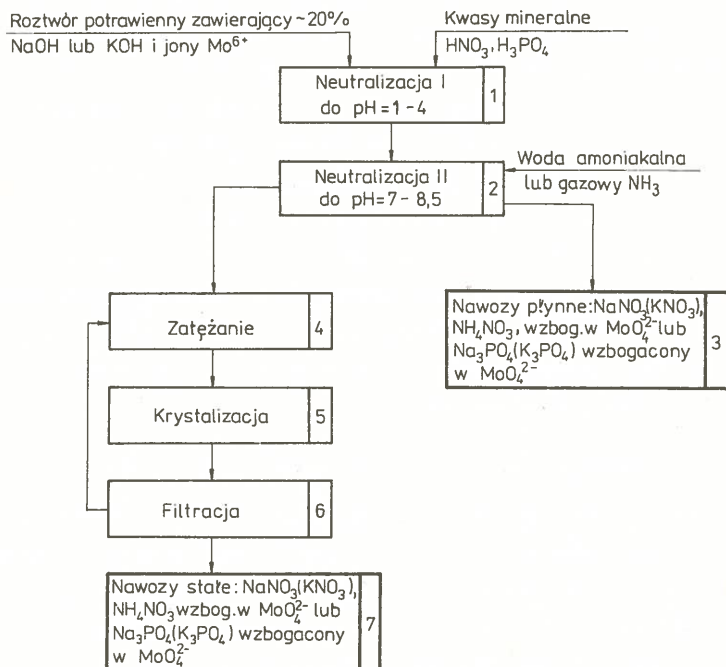
Zamiast wyparki (5), krystalizatora (6) i wirówki (7) oraz su-
szarni komorowej (11) można zastosować suszarnię rozpryskową /34/.

Uzyskane opisanymi metodami preparaty były zastosowane w Instytu-
cie Nawozów Sztucznych do produkcji próbnej serii superfosfatu granu-
lowanego zawierającego molibden, które sprawdzono w doświadczeniu rol-
niczym, uzyskując pozytywne wyniki.

Alkaliczne ścieki potrawienne zawierające molibden

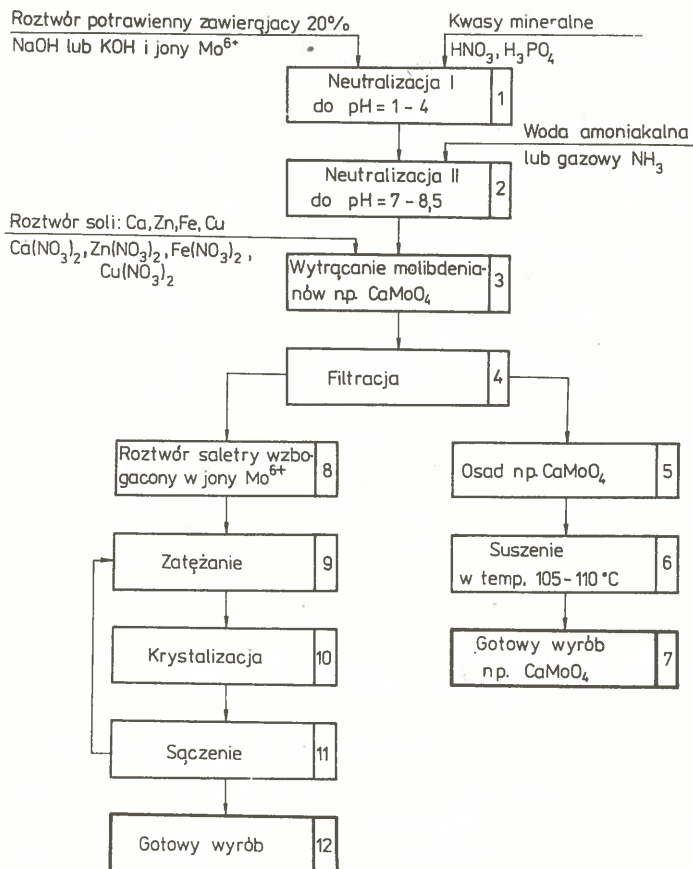
Innego rodzaju odpadem zawierającym molibden są alkaliczne ście-
ki potrawienne, które powstają przy produkcji lamp żarowych i elektro-
nowych oraz przy wytwarzaniu drutów molibdenowych w procesie tzw.
elektropolerowania. Ten ostatni polega na zanurzeniu tworzywa molibde-
nowego w około 20% roztworze ługu sodowego lub potasowego oraz
przepuszczeniu prądu elektrycznego przez ten roztwór. W ten sposób
powstają znaczne ilości alkalicznych odpadów potrawiennych, zawierają-
cych około 18-20% roztwory ługu sodowego lub potasowego oraz 30-50%
Mo/dm³ ścieku.

Opracowana metoda /17, 30/, przedstawiona schematycznie na ry-
sunku 17, polega na zobojętnianiu alkalicznego roztworu potrawiennego
kwasem mineralnym (azotowym lub fosforowym) do uzyskania pH = 1-4
(1), a następnie wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem do pH =
7-8,5(2). Roztwór ten stanowi płynny nawóz o zawartości 25-30% sale-
try sodowej lub potasowej, pewnej ilości saletry amonowej oraz 1,5-3,5%
molibdenu w przeliczeniu na czysty metal (3). Płynną postać nawozu azo-
towego wzbogaconego w molibden można przetwarzać na nawóz stały przez
zateżenie (4), krystalizację (5) i sączenie (6). Otrzymany w ten sposób
nawóz w postaci krystalicznej (7) zawiera 3,8-5,3% molibdenu w przeli-
czeniu na metal.



Rys. 17. Schemat technologiczny przerobu alkalicznych ścieków potrawiennych zawierających molibden na nawozy azotowe lub fosforowe wzbogacone w molibden

Odmianą opisanej metody jest przeróbka alkalicznych ścieków potrawiennych zawierających molibden na trudno rozpuszczalne sole tego pierwiastka, np. molibdenian wapnia oraz nawozy azotowe lub fosforowe w postaci ciekłej lub stałej, wzbogacone w mikroelement molibdenowy. Proces technologiczny przetwarzania alkalicznych ścieków potrawiennych i w tym przypadku polega na dwuetapowym zobojętnieniu (rys. 18). Pierwszy etap zobojętniania prowadzi się kwasem mineralnym do otrzymania $\text{pH} = 1-4$ (1), drugi etap - wodą amoniakalną lub gazowym amoniakiem - do osiągnięcia $\text{pH} = 7-8,5$ (2). Następnie wytrąca się trudno rozpuszczalne molibdeniany wapnia, cynku, miedzi lub żelaza, przez dodawanie rozpuszczalnej soli jednego z tych metali, aż do całkowitego wytrącenia



Rys. 18. Schemat technologiczny przerobu alkalicznych ścieków potrawienych zawierających molibden na trudno rozpuszczalne molibdeniany, np. CaMoO_4 oraz nawozy azotowe lub fosforowe płynne bądź stałe wzbogacone w molibden

się osadu molibdenianu (3). Wytrącony osad (4) po odsączeniu (5) suszy się (6), uzyskując produkt końcowy (7), lub poddaje się przeróbce na kwas molibdenowy. Roztwór (8), po oddzieleniu nierozpuszczalnej soli molibdenianu, zawiera około 0,039 g Mo w litrze. Można go stosować jako nawóz płynny (8) lub też zatężyć (9) i krystalizować (10) do gotowe-

go wyrobu (12) w postaci nawozu azotowego lub fosforowego wzbogaconego w molibden. Przesączyć (11) zawierający jest do ponownego zateżnienia (9).

Dla orientacji podano w tabeli 7 parametry rozpuszczalności niektórych molibdenianów /10/, natomiast tabela 8 przedstawia rozpuszczalność kwasu molibdenowego w zależności od stężenia HCl i temperatury /50/.

Tabela 7. Rozpuszczalność niektórych molibdenianów (wg /10/)

Związek	Rozpuszczalność w H ₂ O w temp. 20°C		Iloczyn roz- puszczalności IR	p IR = = lg IR
	g/dm ³	mol/dm ³		
CuMoO ₄	0,162	$7,25 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-5}$	4,3
ZnMoO ₄	1,57	$6,98 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-3}$	2,1
CaMoO ₄	0,06	$3,00 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-8}$	7,1
PbMoO ₄	0,08	$2,20 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-8}$	7,3
FeMoO ₄	0,03	$1,40 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-8}$	7,7

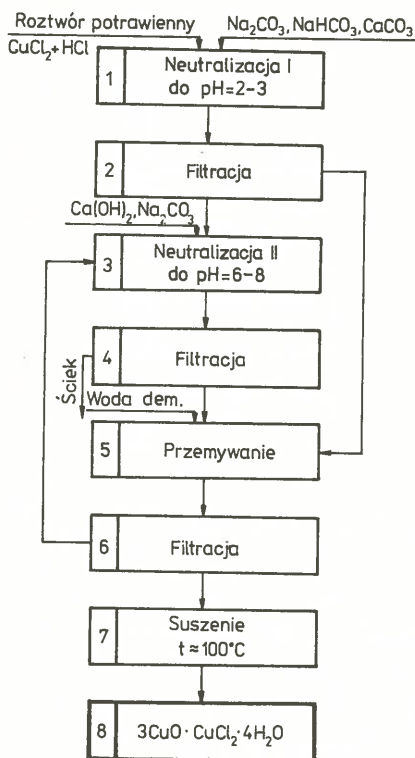
Tabela 8. Rozpuszczalność kwasu molibdenowego w zależności od stężenia HCl i temperatury (wg /50/)

Stężenie HCl g/dm ³	Rozpuszczalność g/dm ³ przy temp. °C		
	20	50	70
400	380,00	477,30	506,30
270	182,00	241,60	260,00
200	91,80	117,30	135,50
130	24,00	35,60	41,10
80	11,10	13,60	13,90
40	2,34	4,80	4,65

Mając do dyspozycji molibdenowe odpady kwaśne i alkaliczne, korzystnym sposobem ich utylizacji jest wzajemne zobojętnienie poprzez ich zmieszanie /33/. Równowagę zobojętniania zapewnia dodanie wody amoniakalnej lub gazowego amoniaku - w przypadku mieszaniny zbyt kwaśnej, względnie dodanie kwasu azotowego lub fosforowego - w przypadku gdy mieszanina jest zbyt alkaliczna.

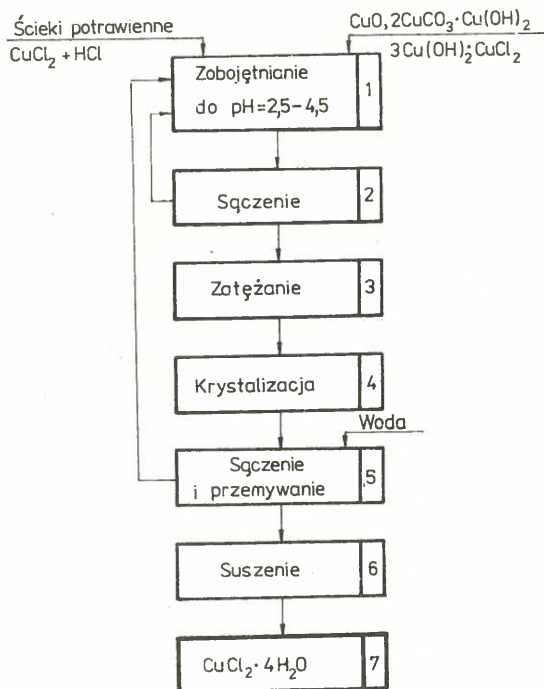
Ścieki potrawienne zawierające miedź

Szczególnie toksyczne dla środowiska są ścieki powstające w czasie trawienia obwodów drukowanych w przemyśle teleradiotechnicznym. Zawierają one $10-100 \text{ g Cu/dm}^3$ w postaci chlorku miedziowego lub innych połączeń oraz kwas solny.



Rys. 19. Schemat technologiczny otrzymywania preparatów miedziowych ze ścieków potrawiennych

Jeden ze sposobów utylizacji tego ścieku (rys. 19) polega na rozcieńczeniu go wodą w stosunku 1:1-1:5, podgrzaniu, a następnie traktowaniu nasyconym roztworem lub postacią stałą: węglanów lub kwaśnych węglanów metali alkalicznych ewentualnie ziem alkalicznych, ich mieszanin, jak



Rys. 20. Schemat technologiczny (zmodyfikowany) otrzymywania preparatów miedziowych ze ścieków potrawiennych

również wodorotlenkiem wapnia do - aż do osiągnięcia pH =2-3 (1). Dalejsze dodawanie wymienionych roztworów powoduje wzrost wartości pH i wytrącanie się tlenochlorku miedzi [15, 16/.

Wytrącony osad po filtracji (2) poddawany jest przemywaniu wodą demineralizowaną (5). Natomiast przesącz z filtracji (2) jest neutralizowany mlekiem wapiennym (3) i filtrowany (4). Przesącz z filtracji (4) jest kierowany do ścieku, osad zaś z filtracji (4) wraz z osadem z filtracji (2) są przemywane wodą (5), ponownie filtrowane (6) i suszone (7). Przesącz z filtracji (6) jest zawracany do neutralizacji (3).

Proces dozowania roztworów zobojętniających i wytrącających kontynuuje się do momentu zakończenia reakcji wytrącania. Uzyskany w ten sposób tlenochlorek miedzi stanowi materiał wyjściowy do przerobu na

różne preparaty rolnicze, np. środki grzybobójcze. Natomiast ługi pokrystaliczne ponownie zawraca się do przeróbki.

Innym sposobem (rys. 20) utylizacji odpadów [15] jest dodanie do nich soli miedzi rozpuszczalnej w kwasie (tlenek, węglan, zasadowy węglan lub wodorotlenek miedzi albo ich mieszaniny), która reaguje z obecnym w ścieku kwasem solnym do uzyskania $\text{pH} = 2,5-4,5$ (1). Użytkany w ten sposób roztwór poddaje się sączeniu (2), zatężaniu (3) i krystalizacji (4). Powstający w czasie krystalizacji (4) chlorek miedziowy odsącza się i przemywa (5), a następnie suszy (6), uzyskując gotowy produkt (7). Ługi pokrystaliczne z sączenia (5) i (2) zawraca się do ponownej neutralizacji (1).

Otrzymany chlorek miedziowy może być stosowany w przemyśle lub rolnictwie [22].

Ścieki potrawienne zawierające żelazo

Są to ścieki występujące w największych ilościach. Związane są z trawieniem surowki żelaza i stali w hutnictwie, przemyśle metalowym itp. Odpad zawiera nasycony roztwór soli żelazawej w postaci siarczynu lub chlorku, a ponadto pewną ilość nie przereagowanych kwasów: H_2SO_4 lub HCl . W większości ścieki te odprowadzane są po zneutralizowaniu do kanalizacji.

Opracowano [1] sposób odzyskiwania z tego ścieku siarczynu żelazawego, polegający na tym, że roztwór potrawienny, którym jest wodny roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 4% i zawartości siarczynu żelazawego $300-350 \text{ g/dm}^3$, posiadający temperaturę 90°C , poddaje się procesowi krystalizacji w krystalizatorze cyklonowym. Roztwór przepływa przez krystalizator pod ciśnieniem 4 atm, będąc równocześnie schładzany do temperatury 75°C . W wyniku tego 50% zawartego w roztworze siarczynu żelazawego krystalizuje się w postaci jego soli siedmiowodnej. Jest to optymalna wydajność krystalizacji do uzyskania preparatu o wysokim stopniu czystości, bowiem zanieczyszczenia obecne w roztworze w niewielkim stopniu ulegają współstrąceniu.

Wytrącony z roztworu łobnokrystaliczny siedmiowodny siarczan żelazawy oddziela się od roztworu w wirówce. W trakcie odwirowywa-

nia preparat myje się zimną wodą demineralizowaną, a następnie, podczas swobodnego opadania, suszy strumieniem powietrza. Tak otrzymana substancja jest odporna na utleniające działanie powietrza przez okres około 100 godzin, dzięki czemu nie wymaga dodatków stabilizujących i przeciwdziałających temu zjawisku. Preparat może mieć szerokie zastosowanie do celów paszowo-żywniowych jako konserwant, a ponadto może być użyteczny w wielu innych gałęziach gospodarki i przemysłu, np. przy produkcji pigmentów żelazowych.

PODSUMOWANIE

W opracowaniu przedstawiono wyniki dotychczasowych badań ośrodka lubelskiego nad rolniczą utylizacją odpadów przemysłowych. Pokazano zapotrzebowanie naszego rolnictwa na kilka ważnych składników nawozowych i żywniowych (miedź, molibden, mangan, kobalt, bor, magnez, żelazo), rozeznano źródła tych składników oraz przedstawiono propozycje ich pozyskiwania.

Nasze rolnictwo, a szczególnie produkcja warzyw, cierpi na niedobory wielu, importowanych dotychczas, mikroelementów jako składników preparatów nawozowych i ochrony roślin. Składniki te odgrywają też ważną rolę w żywieniu zwierząt jako dodatki paszowe.

Okazuje się, że istnieją w kraju zasobne źródła wielu z wymienionych składników w postaci niewykorzystanych odpadów przemysłowych, uciążliwych dla producenta i zanieczyszczających środowisko ze względu na ich silnie toksyczny charakter. Do tych produktów ubocznych należą stale i ciekłe substancje pochodzące z przemysłów: metalurgicznego, elektronicznego, lampowego i chemicznego.

Opracowane fizykochemiczne metody przetwarzania materiałów odpadowych (miedziowych, kobaltowych, molibdenowych, manganowych, żelazowych i magnezowych) na preparaty chemiczne użyteczne dla rolnictwa są proste w realizacji i charakteryzują się małymi nakładami robocizny, gdyż nie wymagają budowy skomplikowanych ciągów technologicznych. Są także wydajne, bo wszystkie produkty powstające w czasie procesu technologicznego mogą być użytecznie wykorzystane.

Dzięki temu, że są to metody mało- lub bezodpadowe, powodują znaczne zmniejszenie zagrożenia środowiska naturalnego. Pozwalają one ponadto nie tylko odzyskiwać w całości - jako produkty użyteczne - określone pierwiastki, ale i wszystkie inne składniki odpadów.

Odpady przemysłowe, stanowić mogą dobre źródło pozyskiwania różnych pierwiastków na potrzeby rolnictwa. Jako ilustrację tego można podać odpady kwaśnych i alkalicznych ścieków molibdenowych, które w skali rocznej kumulują około 30 t metalicznego molibdenu, podczas gdy potrzeby naszego rolnictwa wynoszą około 20 t rocznie. Nawet te odpady, które mogą dostarczać niewielkich ilości użytecznych produktów (np. odpady magnezowe), też powinny być zagospodarowywane dla potrzeb lokalnych.

Należy nadmienić, że z odpadów produkuje się znacznie trudniej, niż z czystego surowca i nie zawsze możliwe jest uzyskanie produktu o odpowiednim stopniu czystości, granulacji czy innych parametrach fizycznych. Rolnictwo - w odróżnieniu od niektórych gałęzi przemysłu, wymagających substancji o wysokiej lub bardzo wysokiej czystości - nie stawia takich wymagań. Wyrunkiem koniecznym i niezbędnym jest, aby odzyskiwane produkty nie zawierały szkodliwych metali ciężkich i innych substancji toksycznych. Fakt, że rolnictwo nie wymaga preparatów o tak wysokim stopniu czystości, decyduje o ekonomicznej opłacalności opisanych przedsięwzięć. Często wręcz domieszki dyskwalifikujące przydatność przemysłową danej substancji mogą być wykorzystane dla rolnictwa.

Uzyskane proponowanymi metodami preparaty okazały się nie gorsze w działaniu niż importowane, a nawet wykazały w niektórych przypadkach większą przydatność dla celów rolniczych. Korzystne ich cechy ilustrują następujące właściwości: spowolnione działanie, zmniejszona korozyjność, korzystna postać fizyczna, sprawiająca łatwość pudrowania i nanoszenia na granule nawozowe i nasiona (np. preparaty miedziowe).

Przetworzone ścieki potrawienne mogą być stosowane też bezpośrednio jako: płynne nawozy azotowe lub wieloskładnikowe wzbogacone w mikroelementy, pestycydy, regulatory wzrostu, inhibitory nitryfikacji itp. Te możliwości sprawiają, że włączone do innych zabiegów agrotechnicznych znacznie obniżają ich koszty i energochłonność.

Przerób odpadów w miejscu ich powstawania może znacznie obniżyć koszty całej operacji. Jest to w wielu przypadkach możliwe i zależne tylko od zaangażowania czy też dobrej woli przemysłu. W wielu przedsiębiorstwach posiadających linie technologiczne do produkcji preparatów chemicznych istnieją realne możliwości ku temu. Pozytywnym przykładem jest Przedsiębiorstwo Odczynników Chemicznych w Lublinie, które podjęło się produkcji związków manganu, kobaltu i magnezu według koncepcji zaprezentowanych w niniejszym opracowaniu. Ale prawdziwy jest także i fakt, że przemysł, który nie jest zainteresowany utylizacją produktów ubocznych na własne cele, nie chce podjąć podobnej działalności na rzecz rolnictwa.

Przedstawione zagadnienia wskazują na pełną zasadność dalszych prac nad pozyskiwaniem cennych substancji przez mało- lub bezodpadowe przetwarzanie odpadów przemysłowych. Aby dokonania te były kompletne, konieczna jest stała inwentaryzacja powstałych w kraju odpadów, obejmująca: ich rodzaj, ilość, skład chemiczny. Wyniki wszystkich tych działań - jeśli wykorzystane praktycznie - mogłyby dać cenne materiały i surowce nie tylko dla rolnictwa i przemysłu, ale przyczynić się powinny do ograniczenia drogiego importu, łagodzenia niedoborów rynkowych i - co jest niezwykle ważne - powinny powodować ograniczenie skażenia środowiska naturalnego.

Reasumując należy stwierdzić, że opisane rozwiązania zostały już częściowo wdrożone do praktyki przemysłowej i przyczyniają się do realizacji programu oszczędnościowego i ochrony naturalnego środowiska. Pełniejsze wykorzystanie zawartego w niniejszym opracowaniu materiału może przynieść dalsze znaczne i wymierne efekty gospodarcze, a także przyczynić się do ograniczenia skażenia gleby, wody i powietrza.

BIBLIOGRAFIA

1. Czerniec J., Hatalak T., Wiatrek J., Sposób otrzymywania siarczanu żelazawego o wysokim stopniu czystości z kąpieli trawiających, 1977, Patent PRL Nr 93371.

2. Czuba R., Płynne nawozy mineralne - stan i perspektywa, Chemik, 1985, 38(3), 74-79.
3. Glišński J., Wolski T., Możliwość otrzymywania preparatów magnezowych dla rolnictwa z odpadów przemysłowych, Post. Nauk Roln., 1982, 4, 21-24.
4. Glišński J., Wolski T., Międzynarodowa konferencja "Małoodpadowe i bezodpadowe technologie, Sofia 1981", Post. Nauk Roln., 1982, 3, 129-130.
5. Glišński J., Wolski T., Utylizacja dla celów rolniczych odpadów produkcji przemysłowej zanieczyszczających środowisko, Post. Nauk Roln., 1983, 3, 15-22.
6. Kacperski Z., Wtórne wykorzystanie ścieków jako pełnowartościowego surowca na przykładzie zakładu produkującego materiały ściernie, Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1984, 48 (11/12), 194-195.
7. Kulkarni A.D., Mantclair N.J., Molybdenum recovery from spent acid solution, 1976, Patent USA 3963823.
8. Michalewicz A., Problematyka surowców wtórnych i technologii bezodpadowych w opinii władz wojewódzkich, Gosp. Mater., 1985, 37(6), 157-159.
9. Schroeder J., Skowroński B., Górecki H., Chemia dla rolnictwa, Wiad. Chem., 1984, 38(6), 421-450.
10. Siewojukow N., Kuźmin B., Czeliszyn Je., Obszczaja mietalurgija, Izd. Mietalurgija, Moskwa 1967, 339.
11. Szukalski H., Mikroelementy w produkcji roślinnej, PWRiL, Warszawa 1979.
12. Szyller B., Ogłaza L., Zagospodarowanie odpadu poboraksowego w Zakładach Chemicznych "Rudniki", Chemik, 1985, 38(3), 80-81.
13. Wolski T., Sposób otrzymywania azotanu miedzi zwłaszcza z odpadów miedzi metalicznej, 1981, Urząd Patentowy PRL, P-230796.
14. Wolski T., Opracowanie metody wykorzystania ścieków potrawionych zawierających molibden do produkcji nawozów. Sprawozdanie z pracy w problemie W-09.4, 1981.
15. Wolski T., Sposób odzysku miedzi z roztworów potrawiennych, 1981, Patent PRL Nr 133852.

16. Wolski T., Sposób odzysku miedzi z roztworów potrawiennych, 1981, Patent PRL Nr 128480.
17. Wolski T., Sposób bezodpadowej przeróbki ścieków potrawiennych zawierających molibden, 1983, Urząd Patentowy PRL, P-242149.
18. Wolski T., Niektóre problemy zagospodarowania odpadów wolframowych i molibdenowych, Gosp. Mater., 1983, 35(13/14), 375-377.
19. Wolski T., Problemy zagospodarowania i wykorzystania odpadów przemysłowych, Gosp. Mater., 1983, 35(20). 535-537.
20. Wolski T., Sposób odzysku molibdenu z odpadów przemysłowych, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-250280.
21. Wolski T., Odpady przemysłowe zawierające mangan i ich przetwarzanie na preparaty manganowe użyteczne w produkcji roślinnej i zwierzęcej, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1986, 315, 307-328.
22. Wolski T., Dechnik I., Gliński J., Utylizacja potrawiennych ścieków przemysłowych dla celów rolniczych, Post. Nauk Roln., 1981, 6, 13-20.
23. Wolski T., Dechnik I., Gliński J., Sposób otrzymywania preparatów magnezowych dla rolnictwa, 1981, Patent PRL Nr 135964
24. Wolski T., Dechnik I., Gliński J., Kiszczak W., Sposób otrzymywania nawozów wapniowych lub wapniowo-magnezowych wzbogaconych w molibden z roztworów potrawiennych, 1980, Patent PRL Nr 135265.
25. Wolski T., Dechnik I., Gliński J., Kiszczak W., Sposób otrzymywania preparatu miedziowego zwłaszcza dla rolnictwa, 1980, Patent PRL Nr 129820.
26. Wolski T., Fiedor A., Gawęcki J., Chabrajski T., Preparaty magnezowe zwłaszcza dla rolnictwa oraz sposoby ich otrzymywania, 1982, Urząd Patentowy PRL, P-235522.
27. Wolski T., Gawęcki J., Michno Z., Sposób oczyszczania zwłaszcza odpadowego dwutlenku manganu, 1982, Patent PRL Nr 135964.

28. Wolski T., Gawecki J., Michno Z., Fiedor A., Dankiewicz M., Zyśko A., Sposób odzysku kobaltu z odpadów powstających przy przeróbce złomu węglików spiekanych, 1982, Patent PRL Nr 134303.
29. Wolski T., Gawecki J., Michno Z., Fiedor A., Tarańska D., Sposób odzysku kobaltu oraz niektórych metali występujących w odpadach powstających przy przeróbce złomu węglików spiekanych, 1982, Patent PRL Nr 134624.
30. Wolski T., Gliński J., Bezodpadowa metoda przetwarzania molibdenowych ścieków potrawiennych dla celów rolniczych, 1983, Post. Nauk Roln., 4, 25-31.
31. Wolski T., Gliński J., Solid industrial wastes as a source of some microelements Mo, Cu, Mn for agriculture and the fertilizer industry, Trans. 9th World Fertilizer Congress CIEC, Budapest, 1984.
32. Wolski T., Gliński J., Pickling effluents utilization for agriculture and the fertilizer industry, Trans. 9th World Fertilizer Congress CIEC, Budapest, 1984.
33. Wolski T., Gliński J., Sposób otrzymywania nawozów azotowych z odpadów przemysłowych, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-250485.
34. Wolski T., Gliński J., Przetwarzanie odpadów przemysłowych na sole techniczne i preparaty nawozowe, Post. Nauk Roln., 1984, 2, 53-65.
35. Wolski T., Gliński J., The utilization of pickling effluents in agriculture. Pol. Techn. Rev., 1984, 157-158 (5/6), 16-17.
36. Wolski T., Gliński J., Solid industrial wastes as a source of microelements for agriculture, Pol. Techn. Rev., 1984, 157-158 (5/6), 18-19.
37. Wolski T., Gliński J., Utilization of environment polluting industrial wastes for the agriculture and the fertilizer industry, Mater. 5th Int. Conf. "Chemistry for Protection of the Environment", Leuven (Belgia), 1985.
38. Wolski T., Gliński J., Odpady przemysłowe zawierające kobalt oraz ich przetwarzanie na sole techniczne i preparaty mikroelementowe, Post. Nauk Roln. (w druku).

39. Wolski T., Gliński J., Gawęcki J., Miszczak W., Sposób otrzymywania preparatów manganowych zwłaszcza dla rolnictwa, 1982, Urząd Patentowy PRL, P-237348.
40. Wolski T., Golikiewicz W., Zacharzewski B., Sposób przeróbki odpadów węglików spiekanych na użyteczne związki, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-250751.
41. Wolski T., Kiszczak W., Sposób odzysku molibdenu w postaci kwasu molibdenowego lub jego soli z odpadów azotynu sodowego, 1980, Urząd Patentowy PRL, P-228310.
42. Wolski T., Kiszczak W., Sposób otrzymywania azotanu miedzi zwłaszcza z odpadów miedzi metalicznej, 1983, Patent PRL Nr 117405.
43. Wolski T., Kiszczak W., Sposób odzysku kobaltu z odpadów powstających przy przeróbce węglików spiekanych, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-250958.
44. Wolski T., Kiszczak W., Sposób obróbki ścieków potrawien-nych zawierających molibden. Patent dodatkowy do patentu Nr 123937, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-249806.
45. Wolski T., Kiszczak W., Iwanowicz H., Sposób obróbki ścieków potrawiennych zawierających molibden. Patent dodatkowy do patentu Nr 123937, 1984, Urząd Patentowy PRL, P-250045.
46. Wolski T., Kiszczak W., Zelent M., Kos M., Polkowski S., Sposób odzysku molibdenu w postaci kwasu molibdenowego lub jego soli z odpadów, 1982, Patent PRL Nr 123644.
47. Wolski T., Szklarz J., Dechnik I., Gliński J., Masa do otoczkowania nasion zwłaszcza buraka cukrowego, 1982, Urząd Patentowy PRL, P-235142.
48. Wolski T., Zelent M., Kos M., Karabanowicz Z., Sikorski M., Kiszczak W., Sposób odzysku molibdenu z odpadów potrawiennych z jednoczesnym otrzymywaniem nawozów azotowych wzbogaconych w molibden i żelazo, 1979, Patent PRL Nr 134357.
49. Wolski T., Zelent M., Kos M., Karabanowicz Z., Sikorski M., Kiszczak W., Sposób obróbki ścieków potrawien-nych zawierających molibden, 1979, Patent PRL Nr 123937.
50. Zelikman A.N., Molibden, Izd. Mietalurgija, Moskwa 1970.

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty
PROBLEMÓW AGROFIZYKI

1. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Zastosowanie chromatografii gazowej w badaniach gleboznawczych. 1972.
2. Piotr Kowalik - Podstawy teoretyczne pomiarów potencjału wody glebowej. 1972.
3. Jan Gliński, Jerzy Duliban - Potencjał oksydoredukcyjny w glebach. 1972.
4. Małgorzata Dąbek-Szreniawska - Mikrobiologiczne aspekty tworzenia się agregatów glebowych. 1972.
5. Bogusław Szot - Rozwój badań właściwości fizycznych materiałów rolniczych. 1972.
6. Ignacy Dechnik, Janusz Stawiński - Powierzchnia właściwa w badaniach fizykochemicznych i fizycznych właściwości gleb. 1973.
7. Adam Pukos, Ryszard Walczak - Podstawy teoretyczne badania właściwości mechanicznych gleb. 1973.
8. Bogusław Szot, Grażyna Kolemba - Metody oceny wylegania zbóż. 1973.
9. Janusz Haman, Bogusław Szot, Wanda Woźniak - Zagadnienie wymiany ciepła i masy w materiałach roślinnych. 1973.
10. Materiały seminarium poświęconego fizyce wody glebowej. Praca zbiorowa. 1973.
11. Henryk Czachor, Ryszard Walczak - Zamknięte źródła radioizotopowe w badaniach fizycznych właściwości gleb. 1974.
12. Zastosowanie analizy spektralnej w badaniach rolniczych. Praca zbiorowa. 1974.
13. Krystyna Konstankiewicz, Adam Pukos, Ryszard Walczak - Domenowa teoria histerezy dla termodynamicznych procesów w glebie. 1974.

14. Jerzy Szczypa, Zofia Sokołowska - Zastosowanie radioizotopów do badania fizykochemicznych właściwości gleb. 1975.
15. Janusz Haman, Adam Pukos - Aktualne zagadnienia mechaniki gleb. 1975.
16. Jan Gliński, Zofia Stępniewska - Zastosowanie elektrod selektywnych w badaniach gleboznawczych. 1975.
17. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Zwiążłość gleby jako czynnik środowiska rozwoju roślin. 1975.
18. Ignacy Dechnik, Stanisław Tarkiewicz - Zmiany właściwości agrofizycznych gleb pod wpływem działania narzędzi aktywnych. 1975.
19. Ryszard Walczak, Barbara Witkowska - Metody badania i sposoby opisywania agregacji gleby. 1976.
20. Władysław Byszewski, Janusz Pala - Niektóre aspekty związku między poziomem mechanizacji produkcji roślinnej a właściwościami fizycznymi roślin. 1976.
21. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Czynniki zaskorupiania gleb oraz metody przeciwdziałania temu zjawisku. 1976.
22. Helena Lisowa, Janusz Haman, Tadeusz Lis - Właściwości cieplne ciał kapilarno-porowatych i metody ich pomiaru. 1976.
23. Ignacy Dechnik, Ryszard Dębicki - Wykorzystanie syntetycznych środków do ulepszenia gleb. 1977.
24. Ludomir Pavel, Stanisław Uziak - Metody badania składu i właściwości mineralnych wysokodyspersyjnych składników gleb. 1977.
25. Małgorzata Dąbek-Szreniawska, Maria Drązkiewicz - Zagadnienia sorpcji mikroorganizmów w glebach. 1977.
26. Ryszard Turski, Henryk Domżał, Anna Słowińska-Jurkiewicz, Jan Holdara - Metody badania i wskaźniki oceny agrofizycznego efektu działania narzędzi uprawowych na glebę. 1977.
27. Jan Kossowski, Ewa Sikora - Ciepłe właściwości gleb i metody ich wyznaczania. 1978.
28. Edmund Ślusarczyk, Ewa Kośmider - Potencjał wody w glebie i roślinie oraz metody jego oznaczania, 1978.
29. Bogusław Szot, Jerzy Tys - Przyczyny osypywania się nasion roślin oleistych i strączkowych oraz metody oceny tego zjawiska. 1979.

30. Jolanta Kaniewska, Piotr Kowalik - Numeryczne równania przepływu wody w glebie. 1979.
31. Marek Malicki - Przegląd metod pomiaru wilgotności gleb i oceny ich przydatności w badaniach polowych. 1979.
32. Ignacy Dechnik, Jerzy Lipiec - Przewodnictwo wodne gleby w strefie nienasyconej i metody jego pomiaru. 1980.
33. Bogusław Szot, Józef Horabik - Zagadnienia mechaniki ośrodków sypkich pochodzenia roślinnego. 1980.
34. Jerzy Szczypa, Jerzy Czajkowski - Stabilność układów zdyspergowanych a procesy flokulacji i aglomeracji. 1980.
35. Stanisław Dąbrowski, Józef Grochowicz, Wiktor Pietrzyk - Elektryczne właściwości nasion i ich praktyczne wykorzystanie. 1981.
36. Słownik agrofizyczny. Praca zbiorowa. 1981.
37. Piotr Staszczuk, Andrzej Waksmundzki - Właściwości warstewek hydratacyjnych na powierzchni ciał stałych. 1981.
38. Grażyna Skubisz - Zagadnienie sprężystości żdźbła zbóż. 1982.
39. Jan Gliński, Witold Stępniewski, Stanisław Łabuda - Pobieranie tlenu i wydzielanie dwutlenku węgla w środowisku glebowym. 1983.
40. Jerzy Lipiec - Możliwość oceny przewodnictwa wodnego gleb na podstawie ich niektórych właściwości. 1983.
41. Ryszard Walczak - Modelowe badania zależności retencji wodnej od parametrów fazy stałej gleby. 1983.
42. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Procesy transportu gazów w glebie i skład powietrza glebowego. 1983.
43. Jan Gieroba, Kazimierz Dreszer - Proces przemieszczania ziarna w przenośnikach śrubowych i zabierakowych. 1984.
44. Jan Gliński, Witold Stępniewski - Procesy biologiczne i chemiczne w glebie uzależnione od jej stanu natlenienia. 1984.
45. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Reakcja roślin na stan aeracji gleby. 1985.
46. Witold Stępniewski, Jan Gliński - Metody pomiaru aeracji gleb. 1985.
47. Krystyna Konstankiewicz - Porowatość gleby - definicja i metody oznaczania. 1985.

48. Józef Horabik - Opis początkowej fazy grawitacyjnego wpływu roślinnego ośrodka ziarnistego ze zbiornika. 1985.

Problemy Agrofizyki można
nabyć w księgarni OR PAN
Pałac Kultury i Nauki
00-901 Warszawa

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1986.
Nakład: 400 egz. Objętość: ark. wyd. 2,70 ; ark. druk. 3,50. Papier
offsetowy kl. III, 70 g, 61 x 86. Oddano do druku 1985. 12. 27. Druk
ukończono w lutym 1986. Wrocławska Drukarnia Naukowa. Zam.

2006/86 — R-12. Cena zł 45.—

