



UNIWERSYTET
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU

MAŁGORZATA OLEJARCZYK

*Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania
odpadów z produkcji i stosowania sody.
Nowe materiały z wapna posodowego*

Praca przedłożona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

Promotor: prof. UAM dr hab. Iwona Rykowska

Poznań 2022



Ministerstwo
Edukacji i Nauki



UNIwersytet
IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU



Niniejszą pracę doktorską zrealizowano w ramach
programu pt. „Doktorat wdrożeniowy” MNiSW
nr 0017/DW/2018.

*Składam serdeczne podziękowania
Prof. UAM dr. hab. Iwonie Rykowskiej
za współpracę badawczą, poświęcony mi czas,
cierpliwość i wsparcie podczas realizowania
niniejszej pracy doktorskiej.*

*Dziękuję mojemu Opiekunowi Pomocniczemu
Prof. UAM dr hab. Włodzimierzowi Urbaniakowi
za nieocenioną pomoc i wskazówki praktyczne.*

*Dziękuję **Panu Witoldowi Wacińskiemu**
za możliwość realizacji pracy w Firmie
oraz za wsparcie i pomoc.*

Spis treści

Wykaz skrótów i akronimów	- 1 -
Wstęp.....	- 3 -
Część literaturowa	- 7 -
1. Przemysł sodowy	- 7 -
1.1 Metoda Solvaya	- 11 -
1.2 Wapno posodowe (WP).....	- 13 -
1.3 Zagospodarowanie wapna posodowego	- 19 -
1.3.1 Rolnictwo	- 19 -
1.3.2 Budownictwo	- 19 -
1.3.3 Stabilizacja gruntu.....	- 20 -
1.3.4 Adsorbenty do usuwania barwników	- 22 -
1.3.5 Sorbenty do usuwania jonów fosforanowych i siarczanowych	- 22 -
1.3.6 Topniki fluorkowe.....	- 23 -
2. Usuwanie zanieczyszczeń fluorkowych	- 25 -
2.1 Fluorki w środowisku	- 27 -
2.1.1 Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń fluorem	- 29 -
2.1.2 Metody unieszkodliwiania zanieczyszczeń fluorkami	- 30 -
3. Adsorpcja	- 33 -
3.1 Mechanizm procesu adsorpcji.....	- 35 -
3.2 Wybrane rodzaje adsorbentów do unieszkodliwiania fluorków.....	- 37 -
3.2.1 Węgiel aktywny.....	- 37 -
3.2.2 Tlenek/wodorotlenek glinu	- 37 -
3.2.3 Adsorbenty biopolimerowe	- 37 -
3.2.4 Czerwony szlam	- 38 -
3.2.5 Szlamy papiernicze	- 38 -
Cel pracy	- 41 -
Część badawcza.....	- 43 -
4. Materiały do badań	- 43 -
4.1 Aparatura i sprzęt laboratoryjny:	- 45 -
4.2 Oznaczone parametry	- 47 -
4.2.1 Oznaczanie pH roztworów	- 47 -
4.2.2 Przewodność elektrolityczną	- 47 -
4.2.3 Zawartość składników rozpuszczalnych	- 47 -
4.2.4 Zawartość suchej masy	- 48 -
4.2.5 Analiza ilościowa jonów chlorkowych.....	- 48 -
4.2.6 Analiza ilościowa jonów wapnia	- 48 -
4.2.7 Analiza ilościowa stężenia jonów fluorkowych w próbkach	- 49 -

4.2.8 Analiza powierzchni ciała stałego	- 50 -
4.2.9 Analiza jakościowa techniką dyfrakcji rentgenowskiej	- 50 -
4.2.10 Obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej	- 51 -
5. Badania laboratoryjne i identyfikacja frakcji wapna posodowego	- 53 -
5.1 Charakterystyka fizykochemiczna wapna posodowego	- 59 -
5.1.1 Sucha masa i pH	- 59 -
5.1.2 Zawartość wapnia	- 60 -
5.1.3 Zawartość jonów chlorkowych.....	- 62 -
5.1.4 Zawartość rozpuszczalnych soli	- 63 -
5.1.5 Wielkość cząstek	- 63 -
5.1.6 Badanie dyfrakcji rentgenowskiej XRD.....	- 65 -
6. Propozycje zastosowania wapna posodowego.....	- 67 -
6.1 Zastosowanie wapna posodowego z klarownika	- 69 -
6.2 Opis sorbentu wykonanego na bazie wapna posodowego z klarownika	- 71 -
Podczas prowadzonych badań ustalono, że optymalnym stosunkiem masy wapna posodowego do szlamu papierniczego jest wartość 1:1. Pozwala on na zachowanie dobrej wodoprzepuszczalności materiału, zachowując jednocześnie zadowalającą odporność mechaniczną. Mieszanki, w których zawartość wapna była większa, charakteryzowały się znacznie większą łamliwością i kruchością, przez co nie zachowywały pierwotnie nadanego im kształtu podczas dalszych badań.	
6.2.1 Wodoprzepuszczalność	- 72 -
6.2.2 Powierzchnia właściwa.....	- 75 -
6.2.3 Pojemność sorpcyjna	- 76 -
6.2.4 Badanie przepływowo.....	- 78 -
6.2.5 Analiza morfologii sorbentu przy użyciu techniki SEM EDS	- 81 -
6.3 Zastosowanie wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego.....	- 83 -
6.3.1 Komponenty stosowane do opracowania nowych mieszanek spoiw	- 83 -
6.3.1.1 Charakterystyka pyłu z bypass/pyłu piecowego	- 83 -
6.3.1.2 Popiół z biomasy	- 85 -
6.3.1.3 Charakterystyka ługu pokryształacyjnego powstającego w procesie przetwarzania kwasu fluorokrzemowego (szlam fluorkowy)	- 87 -
6.4 Opracowanie nowych mieszanek spoiw	- 89 -
6.4.1 Kompozyt z wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego i szlamu fluorkowego.....	- 92 -
6.5. Zastosowanie wapna posodowego z oczyszczania solanki	- 97 -
Podsumowanie i wnioski.....	- 99 -
Spis rysunków	- 103 -
Spis tabel.....	- 107 -
Literatura	- 109 -
Streszczenie pracy doktorskiej	- 123 -

Abstract of the doctoral thesis	- 125 -
Dorobek naukowy	- 127 -

Wykaz skrótów i akronimów

- BAT - (ang. *Best Available Techniques*) – najlepsze dostępne techniki
- b.d. – brak danych
- B+R – badania i rozwój
- CV - (ang. *coefficient of variation*) – współczynnik zmienności
- Dz.U. – Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej
- EC – (ang. *electrolytic conductivity*) - przewodność elektrolityczna
- ICP - (ang. *Inductively Coupled Plasma*) - indukcyjnie wzbudzana plazma
- LVIC-S – (ang. *Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Other Industry*) – wielkotonażowe chemikalia nieorganiczne (substancje stałe i inne)
- n – ilość pomiarów
- pH – wykładnik stężenia jonów wodorowych
- SD – (ang. *Standard Deviation*) – odchylenie standardowe
- SEM – (ang. *scanning electron microscope*) - skaningowy mikroskop elektronowy
- ŚLUACH – Środowiskowe Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- s.m. – sucha masa
- TDS - (ang. *Total Dissolve Soil*) - zawartość składników rozpuszczalnych
- UE – Unia Europejska
- WP – wapno posodowe
- XRD – (ang. *X-Ray Diffraction*) - dyfrakcja rentgenowska

Wstęp

Niniejsza praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w ramach drugiej edycji programu „Doktorat Wdrożeniowy” realizowanego na podstawie decyzji nr 0017/DW/2018 wydanej przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w dniu 2 sierpnia 2018 roku.

Projekt z wiodącym tematem: *„Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody”* był realizowany przy współpracy z należącą do Grupy Ciech SA, firmą CIECH Soda Polska, która jest jedynym w Polsce, a drugim w Europie, producentem sody kalcynowanej ciężkiej i lekkiej oraz podmiotów powiązanych i współpracujących, m.in. Vasco Polska Sp. z o.o., Janusz Chełstowski Projekty Dla Środowiska, Przedsiębiorstwo Budowlane Waciński.

Koncepcja projektu jest elementem strategii rozwoju firmy polegającym na jak najgłębszym przetworzeniu produktów ubocznych oraz poszukiwaniu dla nich nowych rynków zbytu i jest zgodna z polityką państwa, gdyż całkowicie wpisuje się w koncepcję Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Jest także zgodna z priorytetami określonymi w Krajowych Inteligentnych Specjalizacjach (KIS), szczególnie w KIS 11. „Minimalizacja wytwarzania odpadów, w tym niezdatnych do przetworzenia oraz wykorzystanie materiałowe i energetyczne odpadów (recykling i inne metody odzysku)”.

Celem zrealizowanego w ramach doktoratu wdrożeniowego projektu, obejmującego opracowanie nowych efektywnych metod zagospodarowania odpadów i produktów ubocznych powstających przy produkcji i stosowaniu sody, było w szczególności wykorzystanie właściwości wapna posodowego do wytworzenia nowych produktów, przy zastosowaniu technologii kompleksowych, dążących do maksymalnego wykorzystania wszystkich podstawowych substancji chemicznych zawartych w wapnie posodowym.

Analiza potrzeb oraz możliwości realizacji prac rozwojowych i wdrożeniowych spowodowały, że w ramach ogólnej tematyki skoncentrowano się na problemie otrzymywania nowych materiałów z wybranych frakcji wapna posodowego, nadających się do usuwania/unieszkodliwiania jonów fluorkowych, powstających m. in przy produkcji

topników fluorkowych, ale także obecnych w wielu odpadach i ściekach, takich jak fosfogipsy, szlamy pokryształizacyjne, ścieki pogalwaniczne itp.

Przemysł chemiczny jest podstawą każdej rozwiniętej gospodarki. Ma istotny wpływ na standard życia obywateli i związany z nim rozwój gospodarczy państwa. Jednym z ważnych filarów przemysłu chemicznego jest przemysł chemikaliów nieorganicznych, który, chociaż nie należy do dynamicznie rozwijających się sektorów gospodarki, charakteryzuje się znacznym potencjałem produkcyjnym. Najważniejsze obszary gospodarcze związane z tą branżą to produkcja kwasów mineralnych, amoniaku i agrochemikaliów oraz wodorotlenku i węgla sodu. Wytwarzane produkty nieorganiczne zasadniczo nie mają bezpośredniego zastosowania konsumpcyjnego, w głównej mierze są surowcami stosowanymi do produkcji innych związków lub są składnikami mieszanin o różnych zastosowaniach, np. węgiel sodu (soda kalcynowana) stosuje się do produkcji krzemianów sodu, kwas fosforowy do wytwarzania nawozów fosforowych, biel tytanowa dla przemysłu papierniczego.

W Polsce, Europie, jak i na świecie przemysł chemiczny generuje znaczne ilości odpadów, które nadają się do ponownego wykorzystania, nie stanowiąc zagrożenia dla środowiska przyrodniczego. Walory tego podejścia często są niedoceniane. Liczne doniesienia wskazują, że stosowanie modelu rozwoju gospodarczego, opierającego się na niezrównoważonym wykorzystywaniu zasobów naturalnych i wytwarzaniu nadmiernych ilości odpadów, nie może być stosowane nieprzerwanie. W ostatnich dziesięcioleciach rozwój technologiczny i gospodarczy miał wpływ na ilość odpadów poprodukcyjnych, których przechowywanie stanowi zagrożenie dla środowiska wodnoglebowego i atmosfery. Ze względu na stale rosnącą ilość odpadów, są opracowywane technologie, w których odpady są wykorzystywane jako surowce. Wykorzystanie przemysłowych produktów ubocznych staje się coraz większym problemem dla wielu gałęzi przemysłu, ze względu na duże ilości wytwarzanych odpadów i rosnące koszty eksploatacji składowisk w połączeniu z ich niedoborem. Dlatego recykling i ponowne wykorzystanie odpadów przemysłowych i produktów ubocznych mają bardzo duże znaczenie. W rzeczywistości, istnieje ogromne zapotrzebowanie na technologie przekształcania materiałów odpadowych w produkty o wartości handlowej, co potencjalnie zmniejszy problemy środowiskowe i zwiększy korzyści ekonomiczne. Efektem tych działań będzie zmniejszenie wpływu oddziaływania antropogenicznego na środowisko.

Soda ma strategiczne znaczenie gospodarcze dla naszego kraju, gdyż jest to jeden z podstawowych produktów sektora chemii nieorganicznej i główny surowiec dla innych branż chemicznych oraz przemysłu szklarskiego. Jednocześnie zarówno produkcja jak i stosowanie sody generuje znaczne ilości materiałów, które zazwyczaj nie są pożądane, często o charakterze odpadów. Wykorzystanie potencjału takich produktów ubocznych/odpadów ma duże znaczenie zarówno z punktu widzenia ekonomii jak i zielonej chemii.

Biorąc pod uwagę potencjalne możliwości wykorzystania opracowanych materiałów, skoncentrowano się na zastosowaniach w ochronie środowiska, w branży budowlanej oraz drogownictwie.

Część literaturowa

1. Przemysł sodowy

Jedną z gałęzi przemysłowych w Polsce, która generuje duże ilości odpadów jest produkcja sody kalcynowanej. Soda kalcynowana (węglan sodu) jest jednym z podstawowych surowców chemicznych używanych w przemyśle i jednocześnie produktem znajdującym szerokie zastosowanie w codziennym życiu.

Soda jest wykorzystywana od tysięcy lat. Starożytni Egipcjanie wydobywali sodę kalcynowaną z dna wyschniętych, pustynnych jezior lub produkowali ją przez spalanie roślin morskich o wysokiej zawartości sodu w celu wytworzenia popiołu, co nadało związkowi powszechnie używaną nazwę „soda kalcynowana”. Egipcjanie wykorzystali ten związek do obniżenia temperatury topnienia piasku kwarcowego, co pozwalało na produkcję szklanych naczyń i ozdób – ta sama podstawowa technika produkcji jest stosowana obecnie w produkcji szkła. Rzymianie używali również pokrewnego związku, wodorowęglanu sodu, do celów leczniczych i do wypieku chleba [1].

Soda jest ważnym surowcem stosowanym w wielu procesach produkcyjnych. Należy m. in. do podstawowych surowców wykorzystywanych w produkcji szkła, w tym włókna szklanego, światłowodów, szkła płaskiego, opakowaniowego czy gospodarczego – jest modyfikatorem sieciowym lub topnikiem. Zastosowanie sody pozwala na obniżenie temperatury topnienia piasku, co skutkuje obniżeniem zużycia energii. Jest ona stosowana w produktach chemii gospodarczej, głównie mydła, proszków czyszczących, proszków do prania i zamaczania. Produkty te zawierają różne proporcje sody, w których związek ten działa jako wypełniacz i czynnik zmiękczejący wodę, a łączony z zeolitem zastępuje tripolifosforan sodu. W przemyśle stalowym soda jest wykorzystywana jako topnik oraz czynnik odsiarczający, defosforujący i odazotujący, natomiast w przemyśle metali nieżelaznych m.in. do przygotowania rudy uranu, utleniającej kalcynacji rud chromu, odzyskiwania ołowiu ze zużytych akumulatorów, oraz w recyklingu cynku i aluminium. Soda ma także zastosowanie w procesach oczyszczania wody i neutralizacji ścieków oraz odsiarczania spalin [2].

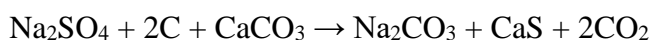
Znajduje także zastosowanie do wytwarzania niektórych gatunków nawozów

mineralnych, a także barwników i pigmentów. W skali światowej ponad połowa wytwarzanej sody kalcynowanej jest zużywana do produkcji szkła. W dalszej kolejności wśród odbiorców sody kalcynowanej znajduje się branża mydeł i detergentów, oraz przemysł chemiczny. Około 20% światowej produkcji sody zużywają pozostałe gałęzie przemysłu [3].

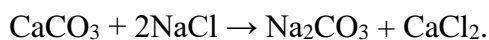
Istnieją dwa podstawowe sposoby produkcji sody: metoda chemicznej rafinacji z występującego w naturze minerału - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NaHCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ znanego pod nazwą trona lub solanka zawierająca węglan sodu. W obu przypadkach otrzymywany produkt określany jest jako „naturalna soda kalcynowana”. Drugi sposób polega na wytwarzaniu sody w sposób syntetyczny, w jednym z kilku procesów chemicznych – wtedy powstaje tzw. syntetyczna soda kalcynowana. Obie metody pozwalają na wytwarzanie chemicznie identycznych związków, czyli węglanu wapnia.

Produkcja naturalnej sody kalcynowanej polega na wydobyciu naturalnie występującego minerału o nazwie trona, a następnie przetwarzaniu go w prostym procesie rozpuszczania, filtrowania, zagęszczania, krystalizacji i suszenia w rezultacie otrzymując sodę kalcynowaną. Obecnie ta technika dostarcza około 33% światowej produkcji sody. Komercyjnie eksploatowane złoża trony występują geologicznie tylko w trzech regionach świata: ogromne złoża w Wyoming w USA, duże złoża w Turcji i znacznie mniejsze i mniej czyste chemicznie złoża w Chinach. Pozyskiwanie sody poprzez spalanie wodorostów morskich nie ma obecnie praktycznego znaczenia [4-5].

Aż do końca XVIII wieku, soda pochodziła wyłącznie ze źródeł naturalnych. Rozwój przemysłu spowodował konieczność znalezienia bardziej wydajnej techniki produkcji sody [1]. W 1791 roku Nicolas Leblanc opracował pierwszą na świecie metodę syntetycznej produkcji sody, która polega na działaniu kwasem siarkowym (VI) na sól kamienną (NaCl) i wyprażeniu powstałego siarczanu z węglem i węglanem wapnia:

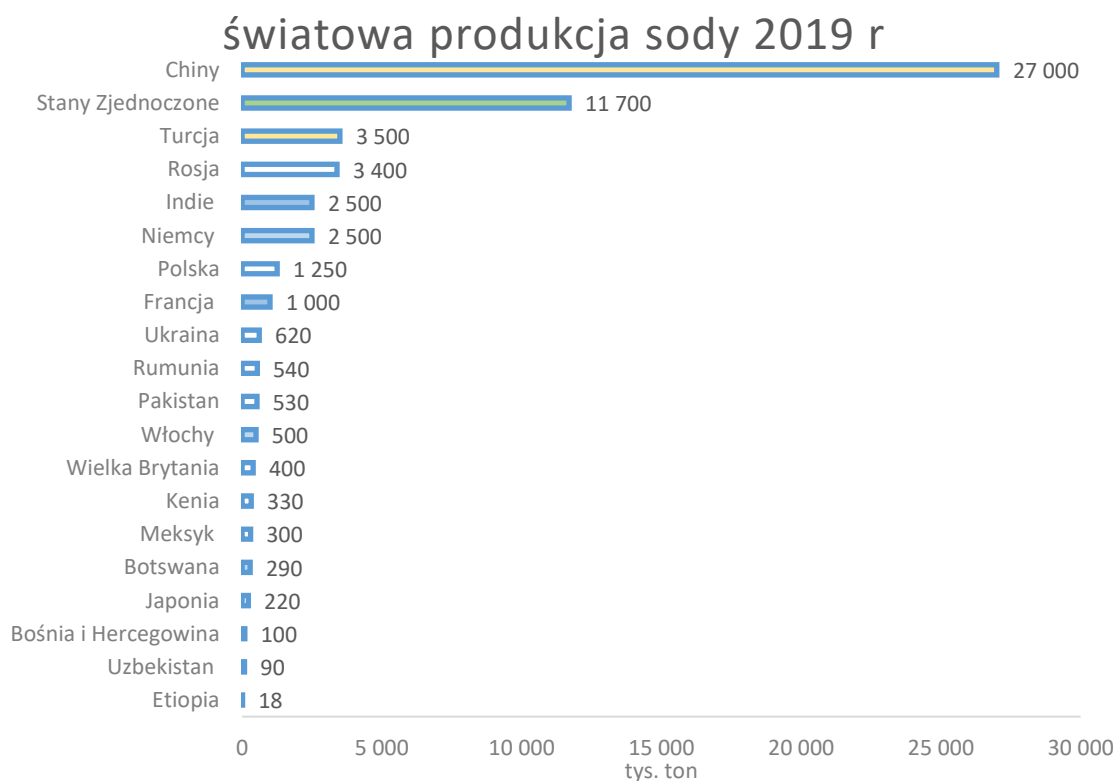


Metoda ta była używana do lat 70. XIX w., a następnie ze względu na lepszą wydajność została zastąpiona procesem Solvaya [6], który sumarycznie przedstawia reakcja:



Stosowany jest również, choć praktycznie wyłącznie w Chinach, tzw. proces Hou, w którym chlorek sodu reaguje z ditlenkiem węgla i amoniakiem, bez stosowania wapna, a produktem ubocznym nie jest chlorek wapnia, lecz chlorek amonu [7]. Obecnie proces ten, ze względów głównie ekonomicznych, traci na znaczeniu i podstawową metodą pozyskiwania syntetycznej sody kalcynowanej jest obecnie proces Solvaya. Soda pozyskiwana w sposób syntetyczny stanowi obecnie około 67% światowej produkcji [1].

Światowe zdolności produkcyjne sody kalcynowanej są szacowane na 65 mln ton rocznie, z tego na Azję przypada ponad połowa z nich. Pozostały potencjał rozkłada się prawie równomiernie między Europę i Amerykę Północną, które posiadają zbliżony poziom mocy wytwórczych (Rysunek 1).



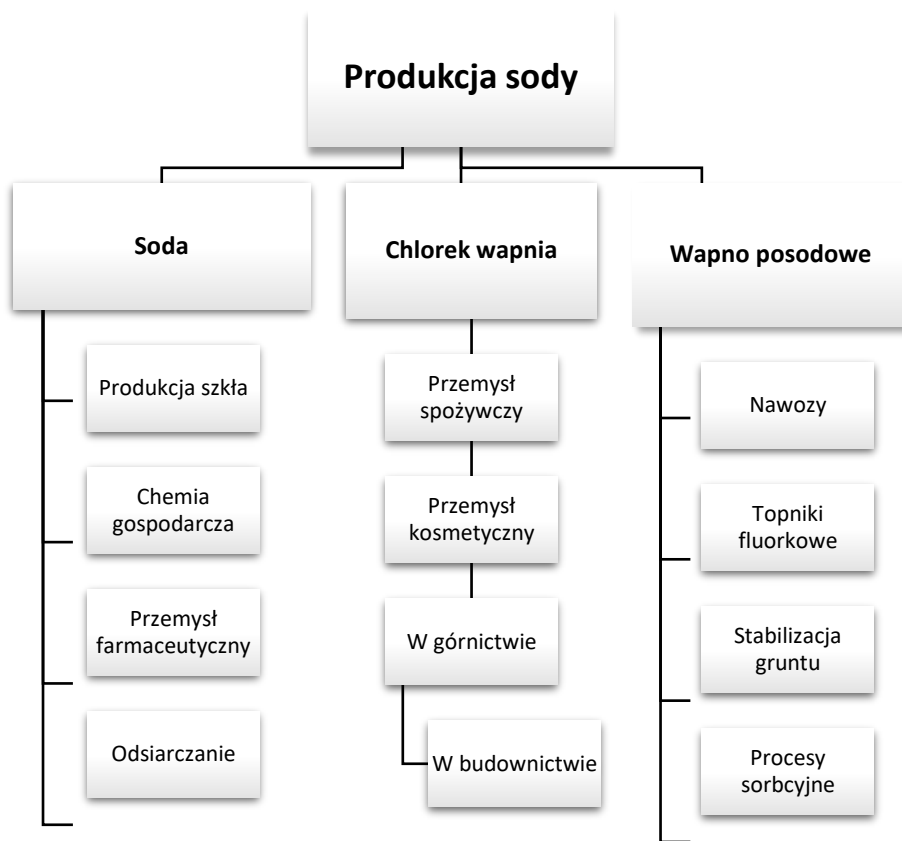
Rysunek 1. Światowa produkcja sody 2019, w podziale na kraje; kolorem żółtym oznaczono kraje, które produkują sodę naturalną i syntetyczną, zielonym produkcję sody tylko naturalnej, niebieskim dane szacunkowe [8]

W Polsce rozpoczęto produkcję sody metodą Solvaya w 1879 roku na Kujawach. Ta lokalizacja została wybrana ze względu na występowanie w tej okolicy złóż

podstawowych surowców do produkcji, tj. złóż soli kamiennej oraz wapieni [9]. Obecnie produkcja jest prowadzona w Inowrocławiu i Janikowie, w zakładach należących do spółki CIECH Soda Polska S.A, która dysponuje mocami produkcyjnymi na poziomie 2,6 mln ton i czterema zakładami sody: dwoma w Polsce (Inowrocław i Janikowo) i po jednym w Niemczech (Stassfurt) i Rumunii (Ramnicu Valcea). CIECH jest jedynym producentem sody kalcynowanej w naszym kraju i Rumunii. Udział ilościowy grupy w rynku sody kalcynowanej w Polsce sięga ok. 95%, w Europie wynosi 16-18%, a na rynku światowym ok. 4% [10]. Roczna produkcja sody w Polsce szacowana jest na ok. 1,2 mln ton, co pozycjonuje Polskę jako drugiego w Europie, a siódmego na świecie producenta sody. We wszystkich zakładach jest wykorzystywana metoda Solvaya, która generuje znaczne ilości odpadów ciekłych i stałych, głównie tzw. wapna posodowego.

Produkty uboczne i odpady powstające w procesie produkcji sody metodą Solvaya stanowią istotny problem zakładów produkujących sodę. Wprawdzie znajdują one racjonalne wykorzystanie, jednakże ciągle poszukiwane są dla nich nowe możliwości zastosowania.

Tym samym, aby w pełni zobrazować proces Solvaya, należy przyjąć, że podczas produkcji sody powstają trzy główne strumienie materiałów (Rysunek 3.). Jest to soda kalcynowana będąca głównym produktem, chlorek wapnia stanowiący współprodukt posiadający również wartość handlową oraz wapno posodowe powstające jako produkt uboczny bądź odpad w zależności od parametrów osiągniętych w procesie produkcyjnym.



Rysunek 3. Schemat produktów powstających podczas produkcji sody i ich zastosowań

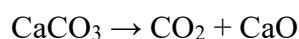
Mając na względzie podstawową tematykę niniejszej pracy doktorskiej, poniżej omówiono podstawowe problemy związane z powstawaniem i zagospodarowaniem wapna posodowego.

1.2 Wapno posodowe (WP)

Stałe produkty uboczne oraz odpady, których podstawowym składnikiem są związki wapnia, często są ogólnie określane jako „wapno posodowe”. Powstają one na różnych etapach procesu produkcyjnego - od przygotowania surowców aż do samej produkcji sody. W związku z tym mogą w sposób istotny różnić się właściwościami. Wapno posodowe zawiera głównie strącony węglan wapnia, nieprzereagowany wodorotlenek wapnia oraz siarczan magnezu, siarczan wapnia, węglan magnezu, krzemionkę, związki siarki oraz glinu i nieodmyte chlorki wapnia oraz sodu. Zawartość tych poszczególnych składników jest zależna od składu surowców oraz etapu produkcji, w którym powstało wapno posodowe. Dlatego poniżej przedstawiono proces produkcyjny ze wskazaniem miejsc, w których powstają odpady czy produkty uboczne związane z wapnem posodowym.

Produkcja sody metodą Solvaya składa się z następujących etapów opisanych poniżej:

➤ **Wypalanie kamienia wapiennego i gaszenie wapna** – jest to proces, który polega na rozkładzie termicznym kamienia wapiennego w piecach wapiennych wg równania:



Kamień wapienny do produkcji sody nie może zawierać mniej niż 90% CaCO_3 .

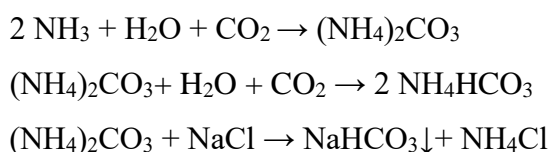
Otrzymywany w tym procesie ditlenek węgla jest wykorzystany w procesie karbonizacji solanki, a tlenek wapnia (wapno palone) wykorzystuje się w postaci wapna gaszonego (mleko wapienne) do regeneracji amoniaku. Na tym etapie powstaje odpad, w postaci podziarna nienadającego się do wypału, frakcji wapienia wydzielonej podczas wytwarzania mleka wapiennego oraz niedopałów. Jest to wapno posodowe zawierające duże ilości wodorotlenku wapnia, charakteryzujące się grubym uziarnieniem.

➤ **Oczyszczanie solanki** – solankę sprowadza się rurociągami w postaci nasyconego roztworu chlorku sodu, otrzymywanego przez ługowanie pokładów soli kamiennej wodą. Taki roztwór oprócz NaCl zawiera również jony wapnia, magnezu, żelaza, siarczany oraz krzemionkę. Solanka do produkcji sody powinna zawierać ok. 300–315 g/L NaCl [13] i nie może zawierać zanieczyszczeń, które usuwa się w postaci związków węglanowych oraz wodorotlenków, poprzez strącanie węglanem sodu oraz wodorotlenkiem sodu i wapnia. Na

tym etapie powstają znaczne ilości osadów zawierających silnie zasolone związki wapnia, które są zbierane oddzielnie, lub łączone z innymi strumieniami wapna posodowego.

➤ **Absorpcja amoniaku przez solankę** - ditlenek węgla źle rozpuszcza się w solance, dlatego nasyca się ją amoniakiem, otrzymując tzw. solankę amoniakalną, w której ditlenek węgla rozpuszcza się dobrze. Z tego powodu pierwszym etapem produkcji sody jest absorpcja amoniaku w solance.

➤ **Karbonizacja amoniakalnego roztworu solanki** - jest to podstawowa operacja technologiczna w produkcji sody. W wyniku karbonizacji zachodzi przemiana chlorku sodu w wodorowęglan sodu, stanowiący półprodukt, z którego bezpośrednio otrzymuje się sodę. Jest to proces kilkustopniowy. W pierwszym etapie amoniak z solanki reaguje z ditlenkiem węgla, następnie kolejne reakcje powodują tworzenie się wodorowęglanu amonu, w miarę wzrostu nasycenia solanki CO₂. Wodorowęglan amonu przekształca się w wodorowęglan sodu, tzw., bikarbonat, który wytrąca się z roztworu.



Sumaryczny zapis tych reakcji jest następujący:



➤ **Kalcynacja bikarbonatu** jest odmianą prażenia, polegającą na ogrzewaniu związku chemicznego poniżej jego temperatury topnienia, w celu spowodowania częściowego rozkładu chemicznego tego związku przez usunięcie wody (lub innych substancji) z jego sieci krystalicznej, lub przeprowadzenie tego związku do związku prostszego z wydzieleniem lotnych substancji rozkładu [14].

Na tym etapie odfiltrowany wodorowęglan sodu dosusza się, a następnie poddaje termicznemu rozkładowi według reakcji

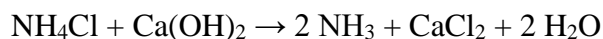


Wytworzona w ten sposób soda jest podstawowym produktem procesu.

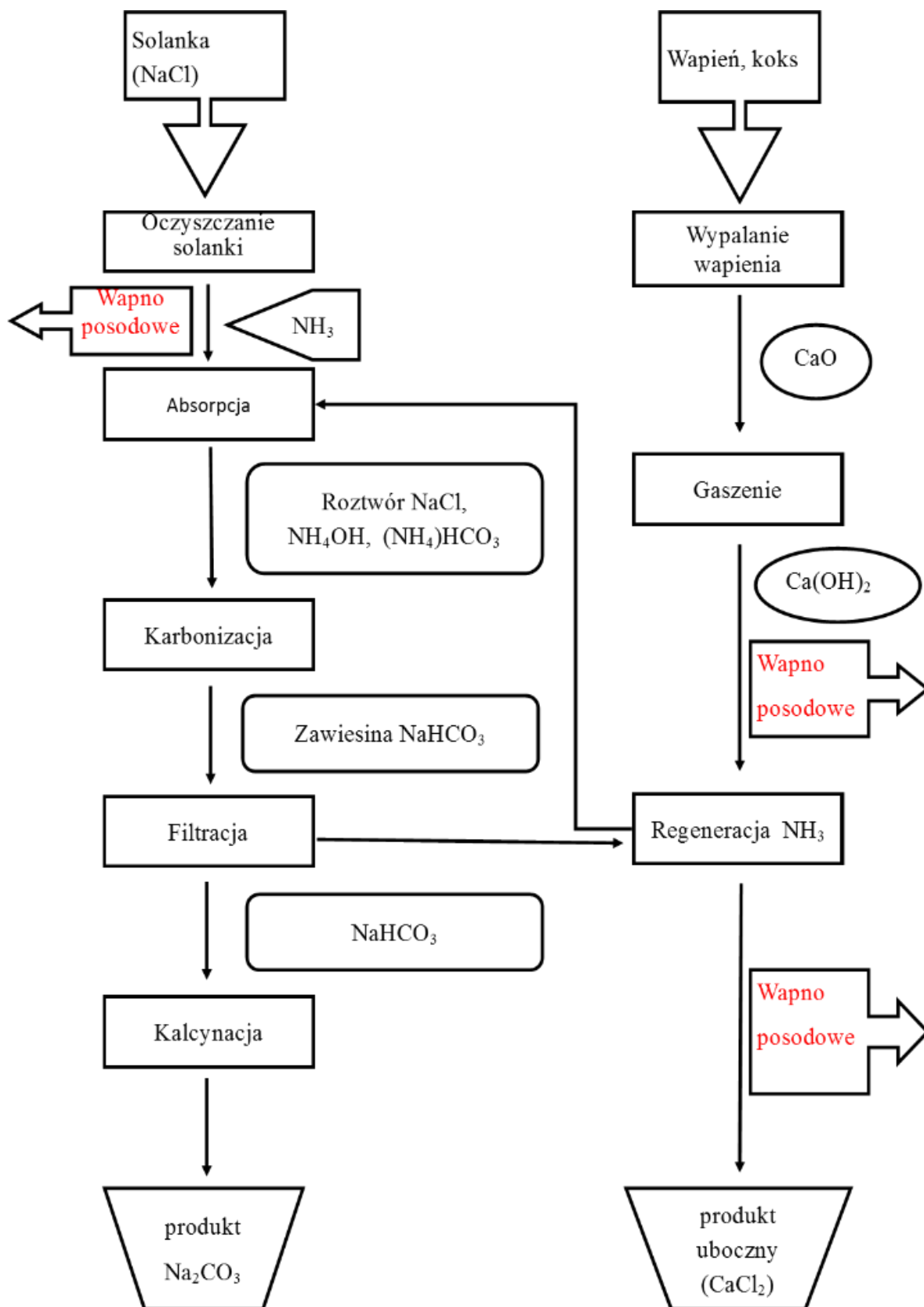
➤ **Regeneracja amoniaku i ditlenku węgla** - amoniak w ługu macierzystym po odfiltrowaniu bikarbonatu występuje w postaci węglanów i chlorku amonu. Węglany amonu już w temperaturze 50°C zaczynają się rozkładać z wydzieleniem amoniaku i ditlenku węgla, które są zawracane do produkcji.



Rozkład chlorku amonu następuje w reakcji z wodorotlenkami. W zakładach sodowych stosuje się do tego celu mleko wapienne, otrzymywane przez gaszenie CaO. W ten sposób, oprócz CO₂ przeznaczonego do procesu karbonizacji, wykorzystuje się także wapno palone - drugi produkt wypalania wapienia [15].



W praktyce, do ługu pokryształizacyjnego po oddzieleniu kryształów NaHCO₃, dodaje się mleko wapienne i poddaje destylacji, w celu oddzielenia amoniaku i ditlenku węgla. Schemat produkcji sody metodą Solvaya, ze wskazaniem miejsc powstawania wapna posodowego przedstawiono na (Rysunek 4).



Rysunek 4. Schemat produkcji sody metodą Solvaya (na podstawie [13])

Z płynu podestylacyjnego odzyskuje się chlorek wapnia, który stanowi główny produkt uboczny. Podczas oddzielania fazy stałej, obecnej w płynie podestylacyjnym z procesu regeneracji amoniaku, powstaje główny strumień wapna posodowego. W tradycyjnych rozwiązaniach, fazę stałą oddziela się w kaskadowych stawach osadowych – tzw. lagunach, w których, po połączeniu z innymi strumieniami odpadów zawierających głównie związki wapnia, następuje sedymentacja i naturalne osuszanie. To właśnie zagospodarowanie tej frakcji stanowi największy problem.

Obecnie w nowoczesnych instalacjach, do wydzielania wapna posodowego z płynu podestylacyjnego są stosowane coraz częściej prasy filtracyjne, które dzięki możliwości wypłukania nadmiaru chlorków, pozwalają na uzyskanie pełnowartościowego wapna nawozowego. Pozostała część, określana jako szlamy podestylacyjne, jest kierowana do stawów osadowych (lagun) w celu odwodnienia i osuszenia. Do laguny zazwyczaj są kierowane także inne, powstające w procesie osady zawierające wapń, w tym wapno posodowe, powstałe w procesie otrzymywania mleka wapiennego czy z oczyszczania solanki, gdzie są mieszane z wapnem posodowym z procesu regeneracji amoniaku. Takie wapno posodowe nie ma stałego i ustalonego składu. Jest on zmienny w pewnym zakresie, w zależności od czystości surowców wykorzystywanych do produkcji sody. Jednakże podstawowym składnikiem (w przeliczeniu na suchą masę) jest strącany węglan wapnia (CaCO_3) – 25–35%, nieprzereagowany wodorotlenek wapnia – 3–10% oraz chlorki w ilości 5 – 20% w postaci chlorku wapnia i/lub sodu. Ponadto występują siarczany w postaci siarczanu wapnia 1 – 5%, wodorotlenek magnezu 2 – 8% oraz krzemionka związki (tlenki) glinu i żelaza, w ilościach zazwyczaj poniżej 1%.

Odcieki z lagun oraz z pras filtracyjnych, przed skierowaniem do cieków wodnych, przepływają przez tzw. klarowniki, w których sedymentują najdrobniejsze cząstki wapna posodowego. Wapno posodowe z klarowników charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem – ok. 2 μm [9] i stosunkowo wysoką zawartością chlorków – sięgającą do 15% zawartości w suchej masie.

1.3 Zagospodarowanie wapna posodowego

Na podstawie dostępnych informacji zawartych w literaturze można wskazać następujące zastosowania wapna posodowego.

1.3.1 Rolnictwo

Podstawowym sposobem wykorzystania wapna posodowego jest zastosowanie w rolnictwie jako wapno nawozowe i do wapnowania gleb. Jednakże, aby wapno to mogło być wprowadzane do obrotu jako nawóz, musi spełniać kryteria określone w odpowiednich przepisach [16-17], dotyczących m.in.:

- dopuszczalnych zawartości kadmu i ołowiu w wapnie nawozowym;
- kryterium minimalnej zawartości CaO;
- maksymalnego uwilgotnienia w zależności od odmiany i typu wapna;
- w niektórych przypadkach także stężenie chlorków i siarczków.

Dzięki zastosowaniu pras filtracyjnych, obecnie roczna produkcja wapna nawozowego wynosi ok. 450 tys. ton/rok [18]. Pozostała część jest składowana w lagunach, zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów produkcyjnych. Pozwalają one na lepsze odwodnienie deponowanego materiału oraz odmycie rozpuszczalnych zanieczyszczeń np. jonów chlorkowych [19]. Największym ograniczeniem stosowania wapna w rolnictwie jest wilgotność i zasolenie. Głównie są to sole zawierające jony chlorkowe, których zawartość w wapnie posodowym może się mieścić w przedziale od 1 do 11% w suchej masie wapna. Do celów rolniczych nie stosuje się wapna zawierającego powyżej 3 % chlorków [17].

Dlatego są podejmowane próby wykorzystania wapna posodowego w zastosowaniach, w których to ograniczenie nie jest kluczowe.

1.3.2 Budownictwo

Jednym z głównych kierunków może być np. przemysł budowlany [20-23]. Z przeglądu literatury wynika, że były prowadzone badania (w skali laboratoryjnej) nad zastosowaniem wapna posodowego jako wypełniacza przy produkcji asfaltobetonu [20].

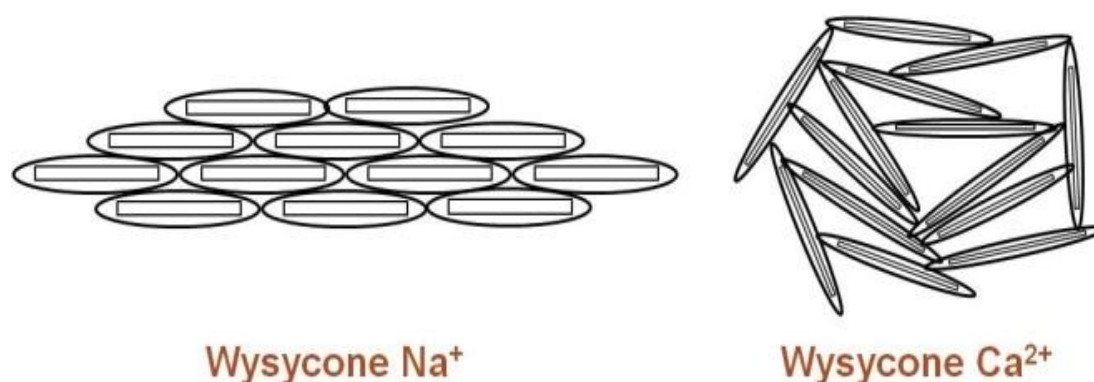
Prowadzono również badania nad zastosowaniem wapna posodowego do stabilizacji gruntów, do budowy konstrukcji ziemnych, oraz do mineralizacji gleb organicznych przy stabilizacji cementem. W polskim opisie patentowym PL 191946 opisano kompozyt, wiążący na bazie cementu (30%), fosfogipsu (20%) oraz wapna posodowego (20%) z dodatkiem chlorków w postaci chlorku wapnia (CaCl_2), cementu i żużla z elektrowni [21]. Kompozyt ten może być stosowany w budownictwie, drogownictwie i górnictwie.

1.3.3 Stabilizacja gruntu

Stabilizacja ekspansywnej gleby przez dodanie wapna to starożytna sztuka i odwieczna praktyka, która jest stosowana na całym świecie [24]. Jest skutecznym środkiem do miękkich i ekspansywnych gruntów, może ogromnie zwiększyć urabialność i wytrzymałość przy jednoczesnym ograniczeniu zmian objętości. Wapno ma wiele zastosowań w praktyce inżynierii geotechnicznej, takich jak chodniki, stabilizacja podłoża gruntowego na autostradach, zapory ziemne, okładziny kanałów i konstrukcje budowlane. Jako wapno wykorzystywane jest: CaO (tlenek wapnia lub wapno palone), Ca(OH)_2 (wapno hydratyzowane) i CaCO_3 (węgiel wapnia) [25]. Według Eadesa i Grima [26], długotrwałą reakcją, która powoduje przyrost siły, jest reakcja pucolanowa. Produktem tej reakcji są trudnorozpuszczalne w wodzie uwodnione krzemiany wapnia, tzw. „faza CSH”. Dodanie wapna powoduje wzrost pH wody porowej, uwalnianie krzemionki i tlenku glinu z gliny - stają się one rozpuszczalne. Reakcja z wapnem powoduje stopniowe wzmocnienie się gruntu w czasie.

W glebach gliniastych występują dwie główne reakcje stabilizacji wapnem, jedna krótkoterminowa, a druga długoterminowa. Proces krótkotrwały polega na wymianie jonów między jonami wapnia z wapna a kationami przy powierzchni cząstki gliny, który to proces zachodzi tylko wtedy, gdy jon wapnia ma wyższy ładunek, lub ich stężenie jest większe niż kationów przy powierzchni cząstki gliny [27]. Procentowy dodatek wapna do gleby zależy od zapotrzebowania gleby na wapno. Metoda powszechnie stosowana do określania zapotrzebowania gleby na wapno opiera się na pomiarze wartości pH roztworu gleby wapiennej [28]. Zastosowanie wapna w stabilizacji powoduje zmianę zachowania inżynierskiego w glebie. Wpływa na: poprawę wytrzymałości, odporności na zmęczenie i trwałe odkształcenia, zmniejszenie pęcznienia, poprawę właściwości sprężystych i

odporności na szkodliwe działanie wilgoci. Najlepsze efektu uzyskuje się w przypadku stosowania wapna w gruntach średnio drobnych i drobnoziarnistych, powodując zmniejszenie plastyczności i pęcznienia gruntów ekspansywnych oraz wzrost ich urabialności i właściwości wytrzymałościowych. Spowodowane jest to wymianą jonową zachodzącą w glebie, podczas której jony Na^+ są wymieniane na jony Ca^{2+} (Rysunek 5). Towarzyszy temu zjawisko flokulacji oraz aglomeracji cząstek gruntu, w wyniku czego grunt plastyczny ulega przekształceniu w grunt quasi-piaskowy dający się zagęszczać. Wskaźnik plastyczności I_p ulega zmniejszeniu przez podwyższenie granicy plastyczności, a to oznacza, że właściwości mechaniczne gruntu stają się mniej zależne od ilości wody zawartej w gruncie [29].



Rysunek 5. Orientacja cząstek gruntu po wysyceniu jonami sodu oraz wapnia [29]

Badania prowadzone przez Indiramma i in. [25] wykazały, że wapno może być skutecznym stabilizatorem w glebach o zawartości gliny zaledwie 7% oraz w glebach o wskaźniku plastyczności poniżej 10. Stabilizacja wapnem będzie skuteczna tylko w przypadku materiałów zawierających wystarczającą ilość gliny, aby zaszła pozytywna reakcja. Zazwyczaj dodaje się je w postaci stałej, ale można je również mieszać z wodą i stosować w postaci zawiesiny. Wapno hydratyzowane jest szeroko stosowane do stabilizacji gruntu, zwłaszcza gruntu o dużej zawartości gliny, gdzie jego główną zaletą jest podniesienie granicy plastyczności gruntu gliniastego [30]. Dzięki zastosowaniu wapna palonego osiągnięto bardzo szybką stabilizację podmokłych miejsc. Stabilizacja wapnem węglanowym następuje w dłuższym okresie utwardzania, ze względu na mniejszą dostępność jonów wapniowych.

1.3.4 Adsorbenty do usuwania barwników

Adsorpcja jest skutecznym procesem usuwania barwników ze ścieków. Barwniki anionowe są na ogół bardziej problematyczne niż barwniki kationowe. Przeważnie ładunek powierzchniowy tych adsorbentów jest odwracany na dodatni przez wstępną adsorpcję niektórych kationów wielowartościowych przed próbą adsorpcji [31]. Jednym z najpowszechniejszych adsorbentów jest węgiel aktywowany, ze względu na swoje zdolności adsorpcyjne i dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą. Jednak jego wysoki koszt sprawia, że ciągle są poszukiwane inne adsorbenty o podobnej skuteczności, jednakże generujące znacznie niższe koszty. W ostatnich latach pojawiło się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem tanich adsorbentów do usuwania barwników ze ścieków.

Savaş Şener w swojej pracy [32] zbadał adsorpcję anionowego barwnika reaktywnego Procion Crimson H-EXL (Reactive Red 231) na odpadach stałych z instalacji sody kalcynowanej. W badaniach uwzględniony został wpływ temperatury i pH na izotermę oraz wpływ początkowych stężeń barwnika i temperatura na kinetykę procesu adsorpcji. Badania potwierdziły, że wapno posodowe może być z powodzeniem stosowane jako adsorbent do usuwania anionowego barwnika Procion Crimson H-EXL z roztworów wodnych. pH roztworów odgrywa ważną rolę w wydajności adsorpcji. Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu odpowiada dynamicznemu zachowaniu adsorpcji barwnika na wapnie posodowym w różnych początkowych stężeniach barwnika i temperaturach, w całym badanym zakresie. Jednak spadek stałej szybkości pseudo-drugiego rzędu i nieznaczny wzrost współczynników korelacji modelu pseudo-pierwszego rzędu wraz ze wzrostem stężenia początkowego może sugerować, że proces jest kontrolowany nie tylko chemicznie na etapie kontroli szybkości, ale wiąże się również z pewną adsorpcją fizyczną, ze względu na siłę napędową przy wyższych stężeniach początkowych [32].

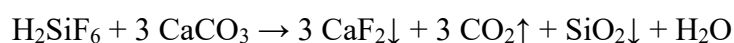
1.3.5 Sorbenty do usuwania jonów fosforanowych i siarczanowych

Ziółkowska i in. [33-34] wykazali, że zastosowanie wapna odpadowego nie pogarsza istotnie skuteczności usuwania jonów PO_4^{3-} z roztworu. Odpad z produkcji sody nadaje się do usuwania fosforanów ze skutecznością 90 – 96%. Yan Y. i in. [35] doszli do podobnych wniosków, ponadto uznali oni, że zużyty materiał po adsorpcji jonów fosforanowych może znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako nawóz fosforanowy, co pozwala zagospodarować jeden odpad, nie produkując tym samym kolejnego [36].

Wapno posodowe znajduje również zastosowanie w usuwaniu jonów fosforanowych z roztworów wodnych, zwłaszcza ze ścieków [33]. Wskazano także na możliwość usuwania jonów siarczanowych [37-38]. Niestety nie znalazły one szerokiego zastosowania w praktyce przemysłowej.

1.3.6 Topniki fluorkowe

Interesującym kierunkiem jest wykorzystanie wapna posodowego do produkcji topników fluorkowych [9], [39]. W opisie patentowym PL 237455 [40] został opisany sposób wykorzystania wapna posodowego do otrzymania topnika fluorkowego. Syntetyczny topnik fluorkowy otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu heksafluorokrzemowego ze związkami wapnia – naturalnym węglanem wapnia (wapień, kreda) wg. reakcji:



Główną trudnością tego procesu jest konieczność zmielenia kamienia wapiennego do wielkości cząstek najlepiej około 0,1 mm (100 mikrometrów). Według tego wynalazku jako źródło kredy strącanej stosuje się wapno posodowe z produkcji sody. Topnik otrzymany opisaną metodą nie zawiera substancji stanowiących potencjalne źródło wtórnej emisji do atmosfery lotnych zanieczyszczeń (na przykład jonów fluorokrzemowych), powstających w podczas stosowania topnika w piecach cementowych lub ceramicznych [40].

2. Usuwanie zanieczyszczeń fluorkowych

Związki wapnia były używane do neutralizacji fluoru już w latach 30 XX w. Jony wapniowe reagują z jonami fluorków w wodzie, w wyniku czego powstaje nierozpuszczalny osad. Mimo, iż technologia wytrącania fluorków za pomocą wapnia jest znana już od bardzo dawna, to procesy te nadal są aktualne i stosowane. Poszukuje się ciągle nowych materiałów, które mogłyby poprawić sprawność tego procesu, jednakże nadal powszechnie stosowanymi materiałami do usuwania F^- są głównie ałun, wapno palone, wapno gaszone, wapień, węgiel drzewny, fosforan wapnia, siarczan wapnia, chlorek wapnia itp. Badania wskazują, że materiały te są stosowane w różny sposób, jednakże podstawowa zasada ich działania jest niezmienna [41]. Ogólnie rzecz biorąc, chemikalia takie jak $CaCl_2$ i CaO są dodawane do wstępnego wytrącania fluoru w ściekach. Każda metoda ma swoje zalety i ograniczenia i może być eksploatowana, z odpowiednią wydajnością pod warunkiem, że parametry procesu są odpowiednio dobrane do usuwania fluoru w odpowiednim zakresie stężeń [42-44].

Dodatek wapna jest stosowany głównie do ścieków o wysokiej zawartości fluorków. Rozpuszczenie wapna zwiększa aktywność jonów wapniowych w wodzie, przesycając wodę w stosunku do fluorytu (CaF_2). Wynikające z tego wytrącenie fluorytu może obniżyć poziom fluoru do poziomu poniżej 10 mg/L. Teoretyczna dolna granica wynosi około 2 mg/L. Ta dolna granica stężenia jest rzadko osiągnięta w praktyce. Główną wadą wapnowania, jest wysokie pH uzdatnionej wody. Ponadto, gdy przepisy dotyczące ochrony środowiska wymagają, aby pH nie przekraczało określonego poziomu, jest wymagane regularne monitorowanie, w celu zapewnienia prawidłowego dawkowania [45], [46].

Na podstawie analizy stanu techniki wynikającego z dostępnej literatury, a także na podstawie wstępnego rozeznania potencjalnych możliwości praktycznego wykorzystania wapna posodowego, uznano, iż jednym z najbardziej obiecujących kierunków jego zastosowania może być wykorzystanie do usuwania zanieczyszczeń fluorkowych ze środowiska. Dlatego też poniżej szczegółowo omówiono zagrożenia związane z obecnością fluoru w środowisku, źródła i skalę zanieczyszczeń związkami fluoru oraz stosowane dotychczas metody neutralizacji i usuwania zanieczyszczeń zawierających fluor i jego związki.

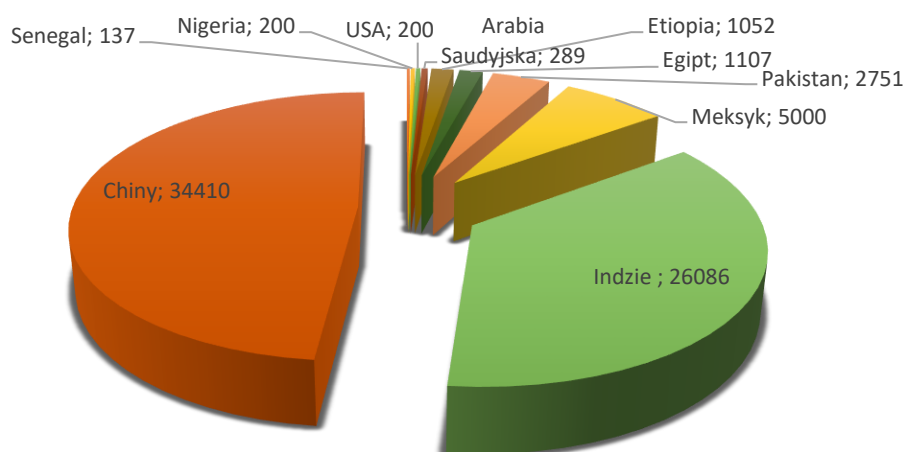
2.1 Fluorki w środowisku

Fluor (F) jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem, należy do grupy halogenów i jest uważany za pierwotne, nieulegające biodegradacji zanieczyszczenie ze względu na wyższą reaktywność i naturalne występowanie [47]. Jest szeroko stosowany w przemyśle chemicznym, skutkiem tego jest powstawanie dużej ilości odpadów niebezpiecznych zawierających ten pierwiastek. W wytwarzaniu ścieków zawierających fluor jest zaangażowanych wiele przedsiębiorstw przemysłowych, generuje to dużą ilość ścieków zawierających ten pierwiastek [48-49]. Stężenie fluorków w ściekach przemysłowych na ogół sięga setek, a nawet tysięcy miligramów na litr i drastycznie przekracza wartość wytyczną WHO (Światowej Organizacji Zdrowia), wynoszącą 1,5 mg/L w wodzie pitnej [50-51]. Ponadto ścieki zawierające fluor są bardzo szkodliwe. Ogromna ilość ścieków o wysokim stężeniu fluoru, odprowadzanych przez fabryki, jest coraz bardziej toksyczna dla środowiska. Nie tylko prowadzi to do ludzkiej fluorozy, ale także poważnie wpływa na naturalny ekosystem, powodując utratę jego równowagi i w konsekwencji śmierć i zmienność organizmów wodnych i roślinności [50], [52].

Naturalne i antropogeniczne procesy przyczyniają się do uwalniania związków fluoru do środowiska, powodując, że stężenie fluoru w glebie jest znacznie wyższe niż wartości dopuszczalne, co dodatkowo powoduje problemy zdrowotne i środowiskowe w wielu regionach świata. Zanieczyszczenie fluorem w środowisku wodnym, spowodowane naturalną i sztuczną działalnością, stanowi poważny problem na całym świecie. Dlatego opracowanie skutecznych i solidnych technologii usuwania nadmiaru fluoru ze środowiska wodnego staje się niezwykle ważne [53]. Oprócz źródeł naturalnych, przemysł, który odprowadza ścieki zawierające jony fluoru do wód powierzchniowych, przyczynia się do wzrostu stężenia fluoru w wodach i zanieczyszczenia środowiska [54]. Stężenie fluorków w ściekach przemysłowych na ogół osiąga setki, a nawet tysiące miligramów na litr co skutkuje przekroczeniem wszelkich norm jakości wody i ścieków [55-57].

Według polskich przepisów [55] stężenie jonów fluorkowych w ściekach nie może przekraczać 25 mg/L. Dotyczy to wszystkich rodzajów ścieków [58]. Przepisy określają także maksymalne dopuszczalne stężenie jonów fluorkowych na poziomie 1,5 mg/L [59].

Problem zanieczyszczenia wód fluorkami jest problemem globalnym. Ocenia się, że w Chinach i Indiach odpowiednio 35 i 26 milionów ludzi jest narażonych na spożywanie wody o podwyższonym stężeniu fluorków. Szacunkową liczbę osób narażonych na spożywanie wody o podwyższonej zawartości fluorków przedstawiono na Rysunku. 6. Zgodnie z przedstawionymi danymi na terenie Meksyku, Pakistanu, Egiptu czy Etiopii miliony ludzi jest narażonych na spożywanie wody o podwyższonej zawartości fluorków [60-61].



Rysunek 6. . Szacunkowa liczba osób narażona na spożywanie wody o podwyższonym stężeniu fluorków (x 10³) (na podstawie [60])

Obszarem, który wykazuje największy problem z podwyższonymi stężeniami fluorków w Polsce, jest region Polic (okolice Fabryki Nawozów Fosforowych). Badania gleby pobranej z ogródków przydomowych czterech miejscowości zlokalizowanych w zasięgu emisji fluoru przez Zakłady Chemiczne „Police” S.A: Jasienia, Trzszczyn, Przęsocin i Stepnica wykazały, że stężenie fluoru wahają się w przypadku formy rozpuszczalnej (ekstrahowanej CaCl₂) od 0,4 do 1,8 mg/kg, a w przypadku formy potencjalnie dostępnej (ekstrahowanej HClO₄) od 40 do 260 mg/kg [62]. Przykładowe stężenia fluorków w wodzie na terenie Polski przedstawiono w Tabeli 1 [63].

Tabela 1. Przykładowe stężenia fluorków w wodzie na terenie Polski [63]

Region	Stężenie F ⁻ mg/dm ³
Malbork	3,2
Nysa	4-7
okolice Sieradza	2,68
Kalisz	1,6
Lubiniec	1,6

Bogate we fluor są także niektóre wody mineralne, na przykład źródło „Marysieńka” w Cieplicach-Zdroju, gdzie stwierdzono stężenie fluorków na poziomie 10 mgF/L [64].

2.1.1 Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń fluorem

Obecność i stężenie fluoru w zasobach wodnych, wodach powierzchniowych i podziemnych zależy od kilku czynników: pH, całkowitej rozpuszczonej substancji stałej, zasadowości, twardości i składu geochemicznego warstw wodonośnych [65-71]. W wielu krajach na całym świecie wysoki poziom fluoru jest wynikiem zrzutów ścieków zanieczyszczonych fluorem [72]. Takie ścieki są produkowane przez przemysł t.j.: nawozy superfosforanowe [73-75], (w ściekach po wytworzeniu fosforanów stężenie fluorków może sięgać nawet 3000 mg F⁻/dm³), procesy produkcji szkła i ceramiki, huty aluminium i cynku [76-77], produkcja stali, zakłady wzbogacania uranu, elektrownie węglowe, oczyszczalnie berylu [78-80], rafinerie ropy naftowej, [80-84], przemysł ogniw solarowych fotowoltaicznych [83-89], produkcja zaawansowanych technologicznie półprzewodników na bazie silikonu [84], [86-89] i spalarni odpadów komunalnych poprzez emisję HF spowodowane spalaniem fluorowanych tworzyw sztucznych lub fluorowanych tekstyliów [90]. Fluor jest także wykorzystywany w galwanizacji. Ponadto jest stosowany jako depresant temperatury topnienia w piecach metalurgicznych w procesie wytapiania. Woda z kopalń może być znaczącym źródłem fluoru. Chlorofluorowęglowodory są szeroko stosowane jako gaz w dezodorantach i chłodziwach w lodówkach. Jednak ze względu na ich destrukcyjny wpływ na warstwę ozonową, niektóre z tych związków są wycofywane z użycia. Fluor migruje również do środowiska z powodu stosowania pestycydów (ip.. cyhalothrin, fenflutryna, teflutryna) [91]. Jest on również uwalniany do środowiska w procesie produkcji cegieł [92]. Szacuje się, że około 30% farmaceutyków (w tym antybiotyków, leków przeciwdepresyjnych, leków przeciwko astmie, atrezji) opiera się na

fluorze. Jednocześnie gazy chłodzące stosowane w urządzeniach klimatyzacyjnych, wentylacyjnych i chłodzących zawierają w swoim składzie fluor. Fluor jest także uwalniany do atmosfery poprzez spalanie węgla kamiennego, brunatnego i oleju opałowego. Następnie emitowany jest pył przemysłowy zawierający rozpuszczalne fluorki i związki gazowe (w tym HF) [63]. Ścieki z tych gałęzi przemysłu mają wyższe stężenie fluoru niż wody naturalne, począwszy od dziesięciu tysięcy mg/dm³, a w przypadku produkcji fosforanów stężenia fluoru w ściekach mogą sięgać nawet 30000 mg/dm³ [65]. Spalanie biomasy uwalnia fluor do atmosfery, która jest głównym nurtem tego zanieczyszczenia atmosferycznego, które nie zostało wcześniej scharakteryzowane. Emisję drobnych cząstek (PM 2,5) rozpuszczalnego w wodzie fluoru (F⁻) ze spalania biomasy oceniano w Fourth Fire Laboratory w Missoula Experiment (FLAME-IV), przy użyciu rentgenowskiej dyspersyjnej skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM-EDX) oraz chromatografii jonowej z detekcją przewodności. Na podstawie ostatnich ocen globalnego spalania biomasy oszacowali, że spalanie biomasy uwalnia do atmosfery 76 Gg F⁻ rocznie, z górną i dolną granicą 40–150 Gg F⁻ rocznie. Szacowany strumień F ze spalania biomasy jest porównywalny z emisją fluoru ze spalania węgla i innych źródeł antropogenicznych. Dane te pokazują, że spalanie biomasy jest głównym źródłem fluoru uwalnianego do atmosfery w postaci drobnych cząstek, które mogą być transportowane na duże odległości [93].

2.1.2 Metody unieszkodliwiania zanieczyszczeń fluorkami

Znanych jest wiele metod usuwania / neutralizacji jonów fluoru ze środowiska. Metodą konwencjonalną jest strącanie chemiczne [94-95]. Proces ten można przeprowadzić poprzez przeprowadzenie jonów fluorkowych w nierozpuszczalne sole z wykorzystaniem np. soli magnezowych i wodorotlenku wapniowego. Rozszerzeniem metody strącania jest metoda koagulacji i wytrącania [83], [96-102], gdzie po pierwszym etapie procesu (strącania) w wodzie pozostaje pewna ilość fluorków. Następnie w drugim etapie do roztworu dodaje się koagulantu np. chlorku glinu lub siarczanu glinu. Jony fluorkowe usuwane są z roztworu przez przyłączanie jonów F⁻ do wodorotlenków glinu (wytworzonych w trakcie hydrolizy). Kolejną powszechną metodą jest adsorpcja [77], [79- 84], [94], [103-109]. Jej główną zaletą jest to, że jest ona efektywną i stosunkowo taną metodą. W teorii, na proces adsorpcji składają się trzy zasadnicze etapy [110]:

- I) dyfuzja lub transport fluorków do zewnętrznej powierzchni adsorbentu (zewnętrzny transport masy),
- II) zaadsorbowanie fluorków na powierzchni ziaren adsorbentu,
- III) prawdopodobna wymiana jonów fluorkowych z elementami strukturalnymi wewnątrz ziaren adsorbentu lub (w przypadku materiałów porowatych) transport fluorków do ich wewnętrznej powierzchni [61].

Jedną z metod adsorpcyjnych jest wymiana jonowa [111-122], polega ona na stosowaniu żywic jonowymiennych, dzięki którym możliwe jest oczyszczenie wody z jonów fluorkowych nawet do stężenia 0,5 mgF⁻/L. Dużą zaletą tej techniki jest jej wysoka selektywność. Kolejną metodą jest elektrokoagulacja [79], [94], [123-134] - jest technologią, w której koagulant jest generowany in situ przez utlenienie metalowego materiału - anody wykonanej najczęściej z glinu lub żelaza. Pod wpływem przepływu prądu elektrycznego glin lub żelazo anody przechodzą do roztworu w postaci itp.nów Al³⁺ i Fe²⁺, a równocześnie na katodzie jest uwalniany wodór i jony wodorotlenowe [135]. Mechanizm usuwania fluorków jest związany z konkurencyjną adsorpcją między jonami OH⁻ i F⁻ i wytrącania soli Al(OH)_{3-x}F_x. Jako zaletę procesu, wymienia się możliwość separacji osadów metodą flotacji, dzięki wytwarzaniu pęcherzyków wodoru na katodzie, co prowadzi do wypływania kłaczków itp.mpleksu Al(OH)_{3-x}F_x w górnej części instalacji. Kolejną zaletą elektrokoagulacji jest tworzenie się mniejszej ilości osadów niż w koagulacji klasycznej i brak wprowadzania chemikaliów do strefy reakcji. Efektywność zależy od parametrów operacyjnych, przede wszystkim: początkowego stężenia F⁻, pH wody/ścieków, wielkości potencjału elektrycznego [61].

Jedną z bardziej zaawansowanych metod są procesy membranowe [44], [136-143], które z biegiem lat stają się one coraz bardziej popularne. W porównaniu z procesami konwencjonalnymi posiadają one wiele zalet. Ich zastosowanie ogranicza takie problemy jak konieczność stosowania dodatkowych reagentów, powstawanie osadów poprocesowych. Techniki membranowe umożliwiają osiągnięcie wysokich skuteczności oczyszczania, a także w wielu przypadkach istnieje także możliwość automatyzacji procesu. Zasada separacji opiera się na wytwarzaniu różnicy potencjałów po obu stronach membrany. W zależności od prowadzonego procesu siłą napędowitp.że być, m.in. różnica ciśnień po obu stronach membrany, różnica gradientów chemicznych lub stałe pole elektryczne [61]. Specyficzną odmianą techniki membranowej jest odwrócona osmoza

[144-146]. Przy zastosowaniu tej techniki jony fluorkowe mogą być usunięte z wody, osiągając bardzo małe stężenia. Jednakże należy pamiętać, że poza usunięciem fluorków, woda może być nadmiernie odsolona, co może niekorzystnie wpływać na jakość wody do spożycia. Proces odwróconej osmozy pozwala zatrzymać nawet do 99% soli [147]. W Finlandii (Kuivalia) działa instalacja, wykorzystująca odwróconą osmozę do unieszkodliwienia jonów fluorkowych [148]. Została uruchomiona w 2003 r., a jej wydajność osiąga 6000 m³/d. Zawartość fluorków w oczyszczanej wodzie wynosi 1,3–1,8 mg F⁻/dm³. Proces umożliwia obniżenie ich zawartości do 0,03 mgF⁻/dm³.

Ostatnią omawianą techniką jest – elektrodializa - polega ona na selektywnym transporcie jonów, poprzez ułożone na przemian membrany anionowymienne i kationowymienne, znajdujące się w stałym polu elektrycznym. Pozwala to na wykorzystanie tej techniki do oczyszczania wody, zawierającej zwiększone ilości fluorków. Elektrodializa charakteryzuje się małą wrażliwością na sezonowe zmiany stężenia fluorków, dobrą selektywnością i niskim zapotrzebowaniem na chemikalia [147]. Ponadto usunięcie jonów F⁻ jest w wielu przypadkach wyższe niż w przypadku odwróconej osmozy. Stopień usunięcia fluorków i substancji rozpuszczonych rośnie ze wzrostem napięcia, temperatury i prędkości przepływu [148].

3. Adsorpcja

Wśród różnych metod defluoryzacji wody, adsorpcja jest najczęściej stosowaną techniką usuwania fluoru. Operacje przemysłowe na dużą skalę generują ogromne ilości odpadów. Ciekawą możliwością jest przekształcenie takich odpadów w sorbenty, służące do odfluoryzowania wody. Rysunek 7 przedstawia wybrane rodzaje odpadów przemysłowych, które są wykorzystywane jako takie adsorbenty. Przy zastosowaniu adsorbentu w dużej skali istotne jest, aby był on tani, łatwy w użyciu i nie powodował



Rysunek 7. Wybrane rodzaje odpadów przemysłowych, które są wykorzystywane jako takie adsorbenty. Źródło: opracowanie własne

problemów po jego wykorzystaniu, nie powinien także stanowić problemu podczas procesu jego unieszkodliwienia lub regeneracji. Czynniki te są szczególnie ważne dla krajów rozwijających się. Adsorbenty mogą być oparte na biomase z roślin, będących często odpadami rolniczymi lub przemysłowych produktach ubocznych. Te niedrogie materiały pomagają zastąpić drogi komercyjny adsorbent, taki jak np. węgiel aktywny, który stwarza problem związany z jego regeneracją. Odpady rolnicze i przemysłowe są dostępne w ogromnych ilościach, są niedrogie i ulegają biodegradacji, a zatem są przyjazne dla środowiska [133].

3.1 Mechanizm procesu adsorpcji

Adsorpcja – proces wiązania się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych, powodujący lokalne zmiany stężenia. [149]. W odróżnieniu od absorpcji (wnikanie do wnętrza fazy), ma ona miejsce dzięki oddziaływaniom na powierzchni ciała stałego, w układach: gaz – ciało stałe, lub ciecz – ciało stałe.

Pod nazwą adsorpcja rozumie się prawie zawsze procesy o charakterze fizycznym, tzn. mające miejsce z bardzo niewielkimi efektami cieplnymi – do zakresu energii tworzenia wiązań wodorowych. Jednakże, w ogólnych klasyfikacjach wyróżnić można także chemisorpcję, a więc sorpcja na powierzchni fazy stałej, z fazy płynnej, z jednoczesną reakcją chemiczną, występuje ona szczególnie w procesach katalizy heterogenicznej. Swego rodzaju „adsorpcją chemiczną” jest też wymiana jonowa (kationów / anionów) na powierzchni jonowymiennej, ponieważ efekty energetyczne są z reguły wyższe od energii wiązań wodorowych (Rysunek 8).

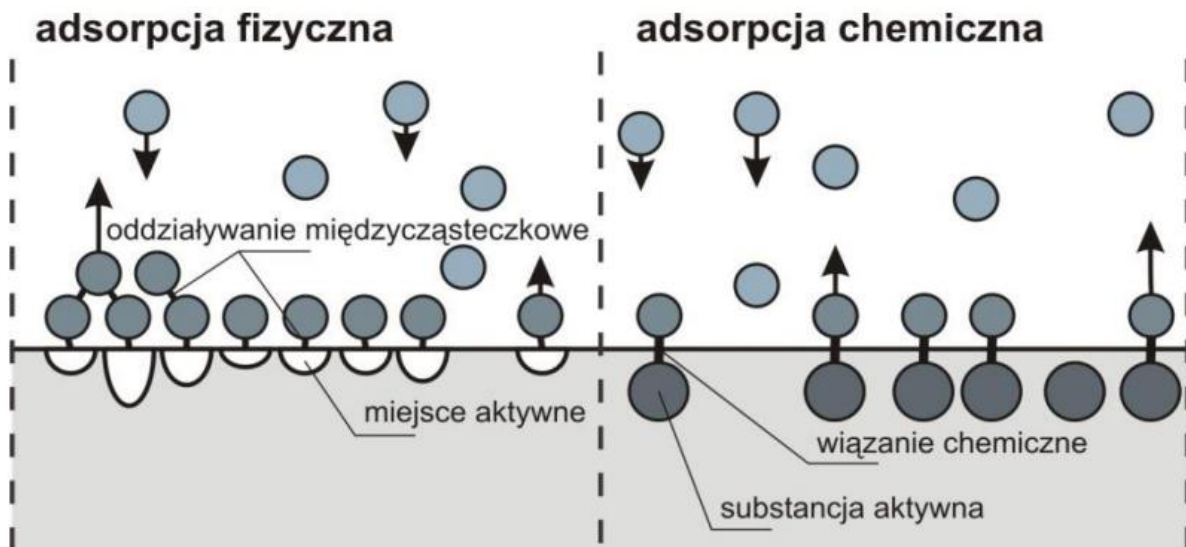
Proces adsorpcji – desorpcji albo tylko adsorpcji, z usunięciem sorbatu, najczęściej jest realizowany w sposób okresowy – w sposób „wsadowy”, z wykorzystaniem co najmniej dwóch okresowo użytkowanych modułów sorpcyjnych [150].

Uważa się, że adsorpcja fizyczna jest powodowana przez siły van der Waalsa, które są nieselektywne i odwracalne, w określonych warunkach. Obecne badania nad fizyczną adsorpcją jonów fluorkowych opierają się głównie na przyciąganiu elektrostatycznym i wiązaniu wodorowym. Zależą one głównie od aktywnej objętości porów i powierzchni właściwej [151].

W przypadku adsorpcji chemicznej, zwanej chemisorpcją, cząsteczki adsorbentu wiążą się z powierzchnią, z utworzeniem połączeń chemicznych (najczęściej kowalencyjnych). Entalpia chemisorpcji jest dużo większa niż w przypadku a-sorpcji fizycznej - wynosi średnio od 100 do 400 kJ/mol. Cząsteczki adsorbentu tworzą na powierzchni tylko jedną warstwę, przy czym pojedyncza cząsteczka ma zero stopni swobody. Chemisorpcja jest często procesem nieodwracalnym. Ze względu na rodzaj granicy faz, zjawisko adsorpcji można rozpatrywać w następujących układach:

ciało stałe-ciecz,
ciało stałe-gaz,
ciecz-ciecz,
ciecz-gaz.

W praktyce jednak najczęściej są stosowane dwa pierwsze układy ze względu na rozwiniętą powierzchnię stałych adsorbentów. Chemisorpcja to głównie tworzenie wiązań chemicznych między cząsteczkami i jest opisana przez model Langmuira; adsorpcja jest selektywna i nieodwracalna, a desorpcja jest trudniejsza. Można wyróżnić cztery główne mechanizmy adsorpcji: przyciąganie elektrostatyczne, wymianę jonową, wiązania wodorowe i kompleksowanie [151-152].



Rysunek 8. Różnica pomiędzy procesem adsorpcji fizycznej oraz adsorpcji chemicznej [153]

3.2 Wybrane rodzaje adsorbentów do unieszkodliwiania fluorków

Jak to przedstawiono powyżej, podstawowym sposobem neutralizacji fluorków jest reakcja z związkami wapnia. Znane i stosowane są także inne substancje i materiały. Poniżej przedstawiono najważniejsze z nich. Szczegółowy przegląd metod usuwania zanieczyszczeń zawierających fluor i jego związki został przedstawiony [154].

3.2.1 Węgiel aktywny

Jednym z najpopularniejszych adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń, nie tylko z fluoru, jest węgiel aktywowany. Jest on zwykle wytwarzany z łupin orzecha kokosowego, twardych rdzeni, bambusa, węgla, drewna i innych surowców [155] a temperatura pirolizy jest na ogół wyższa niż 1173K [156]. Po procesie pirolizy jest wymagana dalsza aktywacja fizyczna lub chemiczna. Dużą zaletą węgla aktywowanego jest jego wysoka porowatość, a co za tym idzie, duża powierzchnia właściwa, przekraczająca nawet 1000 m²/g. Liczne badania wykazały, że adsorpcja fluorków na węglu aktywnym składa się z mechanizmu deprotonowania grup funkcyjnych -OH na powietrzu [157].

3.2.2 Tlenek/wodorotlenek glinu

Tlenek/wodorotlenek glinu był najwcześniej badany i stosowany adsorbentem do usuwania fluorków. Zazwyczaj wodorotlenek glinu jest najpierw wytwarzany przez elektrolizę lub pirolizę, a następnie częściowo przekształcany w tlenek glinu przez kalcynację. Jedną z zalet adsorbentów tlenku glinu/wodorotlenku glinu jest duża powierzchnia właściwa. Wysokie pH punktu ładunku zerowego sprawia, że jego powierzchnia wydaje się być naładowana dodatnio w wodzie. W kilku badaniach stwierdzono, że mechanizm adsorpcji fluorków przez tlenek glinu składa się głównie z przyciągania elektrostatycznego i wymiany jonowej [158]. Jednak glin jest łatwo wypłukiwany w roztworach wodnych, zwłaszcza w warunkach kwaśnych, co prowadzi do wysokiego stężenia pozostałości glinu w wodzie pitnej, co jest również poważnym zagrożeniem dla zdrowia człowieka [159-162].

3.2.3 Adsorbenty biopolimerowe

Biopolimery to naturalne materiały wielkocząsteczkowe, pochodzące z substancji komórkowych lub pozakomórkowych o właściwościach takich, jak: biodegradowalność,

nietoksyczność, małe wytwarzanie odpadów, niskie ługowanie, biokompatybilność i hydrofilowość. Do najczęściej badanych adsorbentów biopolimerowych, usuwających fluor w ostatnich latach, należą alginian sodu, pektyna, chitozan i karboksymetyloceluloza. Hydrożele powstałe w wyniku chemicznego lub fizycznego sieciowania biopolimerów mają hydrofobowe, trójwymiarowe struktury sieciowe, które są łatwiejsze do rozdzielania w porównaniu do stanu proszkowego, dzięki czemu są adsorbentem przyjaznym dla środowiska [159].

3.2.4 Czerwony szlam

Czerwony szlam stanowią odpady wytwarzane przez przemysł aluminiowy, podczas przetwarzania alkalicznego, czyli tzw. procesu Bayera. Czerwony szlam jest silnie alkaliczny. Prowadzone były badania usuwania fluoru z wody za pomocą granulatu czerwonego szlamu zgodnie z technikami adsorpcji wsadowej i kolumnowej [160].

Odpady te zostały niedawno uznane za jeden z najbardziej obiecujących adsorbentów, ze względu na wyjątkowo niski koszt pozyskania i szeroką dostępność. Są one niewykorzystanym zasobem, a w niektórych przypadkach powodują poważne problemy z utylizacją, dlatego wykorzystanie osadu odpadowego do usuwania zanieczyszczeń jest ważnym zastosowaniem. W literaturze zostały opisane trzy różne formy osadu odpadowego pod kątem skuteczności usuwania fluoru: osad pierwotny, osad oczyszczony kwasem i wytrącony osad odpadowy. Wytrącony osad odpadowy wykazał wyższą wydajność niż pozostałe [154], [160-162].

3.2.5 Szlamy papiernicze

Szlam papierniczy powstaje jako odpad przemysłowy podczas przerobu makulatury. Ze względu na zawartość związków wapnia, szlamy papiernicze mogą być wykorzystane do usuwania jonów tworzących z wapniem trudno rozpuszczalne sole, np. jonów siarczanowych, fosforanowych, a szczególnie fluorkowych. Próby takiego wykorzystania szlamów papierniczych zostały podjęte przez poddanie ich procesowi kalcynacji, w celu usunięcia składników organicznych oraz termicznej aktywacji związków wapnia, stanowiących wypełniacz w papierze [163].

Do szlamów papierniczych zalicza się: odpady z włókna, szlamy z włókien, wypełniaczy i powłok, pochodzące z mechanicznej separacji makulatury [164]. Ocenia się, że takich odpadów na świecie powstaje nawet około 15 mln ton rocznie [165]. Istotną cechą szlamów papierniczych jest obecność włókien celulozowych o długości od około 0,1 mm do nawet 10 mm. Dzięki temu kompozyty zawierające szlamy papiernicze można formować w arkusze, granulaty, a nawet płyty pilśniowe O średniej gęstości. jonów siarczanowych, fosforanowych, a szczególnie fluorkowych, gdyż podstawowym sposobem ograniczania aktywności związków fluoru jest ich przetworzenie w praktycznie nierozpuszczalny fluorek wapnia. Takie próby wykorzystania szlamów papierniczych są znane, ale po kalcynacji, czyli całkowitym usunięciu składników organicznych i termicznej aktywacji związków wapnia [163].

Cel pracy

Produkcja sody kalcynowanej jest niezwykle istotna z punktu widzenia gospodarki. Jakkolwiek proces otrzymywania sody metodą Solvaya jest znany i stosowany od prawie 150 lat, to nadal technologia ta wykazuje duży potencjał do modyfikacji zwiększających efektywność. Prowadzone są także intensywne prace badawcze nad opracowaniem nowych zastosowań dla odpadów, umożliwiających zmniejszenie ich ilości lub nawet całkowitą eliminację, co jest zgodne z koncepcją Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ).

W tym kontekście wapno posodowe, powstające w znacznych ilościach podczas produkcji sody, jest interesującym materiałem badawczym, gdyż obecnie tylko częściowo znajduje zastosowanie np. jako wapno nawozowe. Zagospodarowanie pozostałej części stanowi wyzwanie zarówno na gruncie laboratoryjnych badań przemysłowych, jak i prac rozwojowych zmierzających do wdrożenia opracowanych rozwiązań.

Jako główny, innowacyjny i wielowątkowy cel badań prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej przyjęto opracowanie, na bazie wapna posodowego, nowych materiałów mogących znaleźć zastosowanie w działach gospodarki umożliwiających ich wykorzystanie na masową skalę, w szczególności w ochronie środowiska, budownictwie i drogownictwie.

Jako cele cząstkowe wyznaczono:

- identyfikację poszczególnych strumieni wapna posodowego oraz określenie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych warunkujących wskazanie optymalnych zastosowań;
- optymalizację warunków oraz formy stosowania dla wskazanych rodzajów wykorzystania;
- wzmocnienia potencjału aplikacyjnego przez wykorzystanie do wytwarzania nowych materiałów na bazie wapna posodowego, innych materiałów odpadowych, takich jak: szlasy papiernicze, szlasy fluorkowe, popioły z biomasy czy pyły z by-passów.

Część badawcza

4. Materiały do badań

- Wapno posodowe z oczyszczania solanki pochodzące z zakładów Ciech Soda Polska S.A. w Inowrocławiu produkujących sodę kalcynowaną,
- wapno posodowe powstające podczas produkcji mleka wapiennego pochodzące z zakładów Ciech Soda Polska S.A. w Inowrocławiu produkujących sodę kalcynowaną,
- wapno posodowe z klarownika pochodzące z zakładów Ciech Soda Polska S.A. w Inowrocławiu produkujących sodę kalcynowaną,
- szlamy papiernicze - mechaniczny odpad z przetwarzania makulatury pochodzące z Zakładów Papierniczych w Kwidzynie
- pył z bypass/ pył piecowy pochodzący z cementowni CEMEX w Chełmie,
- popiół z biomasy pochodzący z zakładów energetycznych ENERGA Kogeneracja Spółka z.o.o.
- szlam fluorkowy będący odpadem, powstałym w wyniku produkcji fluorku glinu. W latach 1970-1991 ówczesne Poznańskie Zakłady Chemiczne im dr. R. May'a w Luboniu, później Zakłady Chemiczne LUBOŃ Sp. z o.o., a obecnie LUVENA SA, były jego jedynym producentem w Polsce. Obecnie podejmwane są próby zagospodarowania zgromadzonych szlamów.

4.1 Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

- waga analityczna RADWAG, model WPS 510/C/1 o dokładności 0,1 mg,
- wagosuszarka AXIS, model ATS210 firmy o dokładności 0,001 g,
- suszarka laboratoryjna SU-P-2,
- piec laboratoryjny Neoterm NT 1313 KPX3,
- płyta grzewcza CERAN,
- mieszadło magnetyczne z płytą grzejącą WIGO, model: MS 11H,
- mieszadło rotacyjne model BRoT-10s Biomix,
- mikroskop optyczny OPTEK BINO ADVANCED,
- automatyczna mieszarka do zapraw Multiserw Morek, model PN-EN 196,
- wytrząsarka sitowa Multiserw Morek, model LPzE-2,
- jonoselektywna elektroda fluorkowa Hanna HI 4010,
- pH-metr firmy Elemtron CX-701, z elektrodą pH-metryczną IODINE,
- wysokorozdzielczy środowiskowy skaningowy mikroskop elektronowy QUANTA 250 FEG, FEI (znajdujący się w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10 w Poznaniu),
- spektrometr mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie umożliwiający wykonywanie oznaczeń ilościowych wielu pierwiastków chemicznych (metali i niektórych niemetali), (znajdujący się w Centrum Zaawansowanych Technologii UAM, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10 w Poznaniu),
- analizator Autosorb iQ firmy Quantachrome (znajdujący się w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (ŚLUACH)),
- dyfraktometr rentgenowski model AXS D8 Advanced, Bruker wyposażony w monochromator Johanssona, lampę $\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$ oraz detektor paskowy LynxEye (znajdujący się w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (ŚLUACH)).

Podczas wykonywania prac badawczych korzystano z naczyń laboratoryjnych wykonanych z polipropylenu, z uwagi na obecność fluorków w badanych próbkach. próbki były mielone w moździerzu agatowym.

4.2 Oznaczane parametry

4.2.1 Oznaczanie pH roztworów

pH roztworów otrzymanych podczas badań oznaczano przez zanurzenie elektrody pehametrycznej IODINE 44H, podłączonej do urządzenia wielofunkcyjnego Elmetron CX-701, do badanego roztworu. Po ustabilizowaniu się elektrody odczytywano wynik. Kalibracji urządzenia pomiarowego dokonywano za pomocą roztworów buforowych o wartościach pH = 4,7 i 9.

4.2.2 Przewodność elektrolityczną

Przewodność elektryczna (EC – *electric capacitance*) umożliwia ocenę stopnia mineralizacji wody, czyli stopnia jej zasolenia. Przewodność elektryczna wody wzrasta wraz ze wzrostem zawartości rozpuszczonych w niej jonów (kationów i anionów). EC badano za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego Elmetron CX-701 z zastosowaniem czujnika konduktometrycznego ECF-1.

4.2.3 Zawartość składników rozpuszczalnych

Zawartość składników– rozpuszczalnych (TDS - *total dissolved solids*), jest parametrem, który tak jak wartość przewodności określa stopień zanieczyszczenia wody. Oznaczenie wykonywano przez wysuszenie wodnych ekstraktów badanych próbek w 105 °C do stałej masy, następnie obliczenie zawartości masy składników rozpuszczalnych w stosunku do pierwotnej masy próbki za pomocą wzoru:

$$TDS = \frac{M_r * \frac{M_s}{M_m} * 10 - \%}{M_p}$$

gdzie:

TDS - masa składników r–zpuszczalnych [%],

M_r - masa rozpuszczalnika,

M_s – sucha masa wysuszonej wysuszonego roztworu,

M_m - masa roztworu wziętego do suszenia,

M_p - masa próbki użyta do rozpuszczenia.

4.2.4 Zawartość suchej masy

Zawartość suchej masy materiału zdefiniowana jako stosunek masy suchej próbki do całkowitej masy badanego materiału. Ubytek masy podczas suszenia stanowi ilość wody związanej fizykochemicznie z materiałem z badanym materiałem poprzez siły adhezji. Suchą masę oznaczano przez suszenie próbki w 105°C do stałej masy, a następnie obliczenie zawartości wody za pomocą wzoru:

$$SM = \frac{M_s}{M_m} * 100\%$$

gdzie:

SM = sucha masa [%],

M_s = masa suchej próbki [g],

M_m = masa mokrej próbki [g].

4.2.5 Analiza ilościowa jonów chlorkowych

Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych było przeprowadzane za pomocą argentometrycznej metody Mohra. Próbki miareczkowano 0,1 M roztworem $AgNO_3$ (przed miareczkowaniem dodano kilka kropli 5% roztworu chromianu potasu). Oznaczanie zawartości anionów chlorkowych znajdujących się w próbkach stałych nie zostało wykonywane bezpośrednio ze stałej próbki, tylko sporządzano z niej odciek, w którym znajdowały się jony wymyte z próbki. Odciek przygotowano zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 *Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów* [166].

4.2.6 Analiza ilościowa jonów wapnia

Oznaczanie jonów wapnia przeprowadzone było za pomocą metody miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem sodu [167]. Próbki, alkalizowano do $pH = 12-13$. W celu całkowitego wytrącenia jonów magnezowych a następnie miareczkowano 0,025M roztworem wersenianu sodu wobec kalcesu jako wskaźnika. Określenie zawartości

rozpuszczalnych jonów wapnia znajdujących się w próbkach stałych zostało oznaczone w odcieku przygotowanym zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006 [166].

Po wykonanym oznaczeniu zawartość wapnia w próbce obliczano według wzoru:

$$m_{Ca \text{ w próbce}} = \frac{a \cdot 0,001 \cdot 1000}{V_p}$$

gdzie:

$m_{Ca \text{ w próbce}}$ – masa wapnia w analizowanej próbce [g],

a - objętość 0,025M roztworu wersenianu sodu użyta do zmiareczkowania badanej próbki [cm³],

0,001 – współczynnik przeliczeniowy, określający ilość wapnia odpowiadającą 1 cm³ 0,025 M roztworu wersenianu sodu [g],

V_p – objętość próbki użyta do oznaczenia [cm³].

Następnie z wartości ilości wapnia w badanej próbce obliczono zawartość tego w pierwiastka w przeliczeniu na kg badanego materiału, według następującego wzoru:

$$m_{Ca \text{ w materiale}} = \frac{\frac{m_{Ca \text{ w próbce}} \cdot V_{\text{wyciągu wodnego}}}{V_{\text{próbki}}} \cdot 1000}{m_{\text{osadu}}}$$

gdzie:

$m_{Ca \text{ w próbce}}$ – masa wapnia w analizowanej próbce podczas miareczkowania [g],

$V_{\text{wyciągu wodnego}}$ - objętość wody użyta do sporządzenia wyciągu wodnego [cm³],

$V_{\text{próbki}}$ – objętość próbki pobrana do miareczkowania [cm³],

m_{osadu} – masa osadu, pobrana do sporządzenia wyciągu wodnego [g].

4.2.7 Analiza ilościowa stężenia jonów fluorkowych w próbkach

Przed analizą przygotowano roztwór wzorcowy – o stężeniu 10⁻¹ mol F - dm⁻³, natomiast wzorce o niższych stężeniach jonów F - tj. 10⁻² – 10⁻⁶ mol F - dm⁻³) zostały przygotowane metodą rozcieńczeń seryjnych. Przygotowanie próbek do analizy i

roztworów wzorcowych do przygotowania krzywej wzorcowej prowadzono w identyczny sposób. Pobierano 25 cm³ próbki lub roztworu wzorcowego do polipropylenowej zlewki. Następnie do każdej zlewki dodano 25 cm³ buforu siły jonowej TISAB. Bufor siły jonowej przygotowano w zlewce o objętości 1 dm³ przez dodanie ok. 500 cm³ wody destylowanej i rozpuszczenie 4,6 g octanu amonu, 58,0 g chlorku sodu oraz 174,0 g cytrynianu sodu. Do tak przygotowanej mieszaniny dodano kwas octowy lodowaty w celu doprowadzenia pH roztworu do wartości 6 i uzupełniono zlewkę do objętości 1 dm³, cały czas mieszając.

Przed pomiarami potencjometrycznymi elektrody kondycjonowano przez 24 godziny w odpowiednich roztworach wzorcowych. W tak przygotowanych próbkach przeprowadzono pomiar siły elektromotorycznej ogniów pomiarowych w trzech powtórzeniach. Siłę elektromotoryczną odczytano po ustabilizowaniu się jej wartości z dokładnością ± 1 mV (czas ok. 60 – 90 s). Między pomiarami kolejnych próbek, elektroda została przemyta wodą destylowaną oraz osuszona. Na podstawie wartości siły elektromotorycznej wykreślono krzywą kalibracyjną w układzie współrzędnych siły elektromotorycznej - SEM = f(pCf), gdzie pCf jest ujemnym logarytmem dziesiętnym z stężenia jonów fluorkowych. Współczynnik regresji dla krzywej wzorcowej SEM = f(pCf) wyniósł 0,99 ($p < 0,05$).

4.2.8 Analiza powierzchni ciała stałego

Próbki o masie 0,2-0,3g poddano odgazowaniu, w temp. 150°C. Następnie za pomocą urządzenia Autosorb iQ dokonano pomiaru objętościowego adsorpcji i desorpcji gazu przy ciśnieniu względnym w zakresie od 0,001 do wartości nieznacznie poniżej 1,0. Uzyskane dane objętościowo-ciśnieniowe zostały opracowane przy użyciu oprogramowania Autosorb iQ do powierzchni właściwej BET.

4.2.9 Analiza jakościowa techniką dyfrakcji rentgenowskiej

Analiza próbek za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD – ang. X-ray diffraction) była przeprowadzana w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Próbki przed analizą zostały wysuszone do stałej masy i utarte w moździerzu agatowym. Pomiar próbek był dokonywany przy kącie $6 - 60^\circ 2\theta$ (krok $0,05^\circ 2\theta$, 1 s na krok). Otrzymane refleksy na

dyfraktogramach zostały porównane z refleksami dyfraktogramów substancji wzorcowych znajdujących się w bazie Crystallography Open Database, z pomocą oprogramowania DIFFRAC.EVA.

4.2.10 Obrazowanie za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej

Obrazy uzyskane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu. Pomiar SEM zostały wykonane mikroskopem Quanta 250 FEG w trybie niskiej próżni. Próbki zostały przyklejone do aluminiowego nośnika próbek przy użyciu taśmy węglowej. Podczas pomiaru ciśnienie w komorze mikroskopu wynosiło 70 Pa. Użyto napięcia przyspieszającego 5 kV.

5. Badania laboratoryjne i identyfikacja frakcji wapna posodowego

Produkty uboczne oraz odpady, których podstawowym składnikiem są związki wapnia, często ogólnie określane jako „wapno posodowe”, powstają na kilku etapach procesu produkcyjnego – od przygotowania surowców aż do samego wytworzenia sody kalcynowanej. W związku z tym mogą w sposób istotny różnić się właściwościami.

Jak wynika z informacji literaturowych, wapno posodowe składa się głównie z węglanu wapnia, wodorotlenku wapnia i magnezu, siarczanu wapnia, węglanu magnezu, krzemionki, związków siarki oraz glinu, a także nieodmytego chlorku wapnia oraz sodu [169], [170]. Stosunek poszczególnych składników zależy jest od czasu deponowania (tlenek wapnia z czasem ulega konwersji do węglanu wapnia, przez reakcję z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu) oraz procesu, w którym powstało. Inny skład ma wapno posodowe powstałe podczas procesu oczyszczania solanki, inny wapno posodowe z procesu destylacji, przy czym znaczące różnice występują między wapnem posodowym z pras filtracyjnych, lagun czy klarowników.

Szczegółowa analiza procesu produkcyjnego sody metodą Solvaya pozwoliła na określenie etapów produkcji, w których powstaje wapno posodowe. Określenie źródła pochodzenia danego rodzaju wapna jest istotne ze względu na różnice w składzie oraz właściwościach danej frakcji. Schemat procesu produkcyjnego ze wskazaniem miejsc powstawania „wapna posodowego” przedstawiono na prezentowanym już wcześniej schemacie (Rysunek 4).

Największe ilości wapna posodowego powstają podczas oddzielania fazy stałej obecnej w płynie podestylacyjnym z procesu regeneracji amoniaku. Zagospodarowanie tej frakcji stanowi największy problem, głównie ze względu na wytwarzane ilości.

W nowoczesnych instalacjach, do wydzielania wapna posodowego z płynu podestylacyjnego są stosowane coraz częściej prasy filtracyjne, które dzięki możliwości wypłukania nadmiaru chlorków, pozwalają na uzyskanie pełnowartościowego wapna nawozowego. Pozostała część, określana jako szlamy podestylacyjne, jest kierowana do stawów osadowych (lagun) w celu odwodnienia i osuszenia. Do laguny zazwyczaj

są kierowane także inne, powstające w procesie osady zawierające wapń, w tym wapno posodowe, powstałe w procesie otrzymywania mleka wapiennego czy z oczyszczania solanki, gdzie są mieszane z wapnem posodowym z procesu regeneracji amoniaku. Takie wapno posodowe nie ma stałego i ustalonego składu. Jest on zmienny w pewnym zakresie, w zależności od czystości surowców wykorzystywanych do produkcji sody. Jednakże podstawowym składnikiem (w przeliczeniu na suchą masę) jest strącony węglan wapnia (CaCO_3) – 25–35%, nieprzereagowany wodorotlenek wapnia – 3–10% oraz chlorki w ilości 5 – 20% w postaci chlorku wapnia i/lub sodu. Ponadto występują siarczany w postaci siarczanu wapnia 1–5%, wodorotlenek magnezu 2–8% oraz krzemionka związki (tlenki) glinu i żelaza, w ilościach zazwyczaj poniżej 1%.

Odcieki z lagun oraz z pras filtracyjnych, przed skierowaniem do cieków wodnych, przepływają przez tzw. klarowniki, w których sedymentują najdrobniejsze cząstki wapna posodowego. Wapno posodowe z klarowników charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem – ok. 2 μm [9] i stosunkowo wysoką zawartością chlorków - sięgającą do 15% zawartości w suchej masie.

Obecnie poszczególne strumienie odpadów zawierających wapń są wyodrębniane, co sprawia, że mogą być zagospodarowane w optymalny sposób, uwzględniający ich specyficzne właściwości. Dlatego przy ocenie możliwości wykorzystania „wapna posodowego” należy zawsze brać pod uwagę etap produkcyjny, z którego dana partia wapna pochodzi.

Jak wynika z prezentowanego wcześniej schematu produkcji sody (Rysunek 4), można wyodrębnić trzy podstawowe strumienie wapna posodowego, w istotny sposób różniące się właściwościami. Są one opisane poniżej:

- 1) Z odpadów powstających na etapie oczyszczania solanki, otrzymywanej przez ługowanie wodą pokładów soli kamiennej, usuwa się zanieczyszczenia w postaci związków wapnia, magnezu, żelaza, siarczanów i krzemionki przez strącanie wodorotlenkiem sodu i wapnia oraz węglanem sodu. Z uwagi na wysoką zawartość wapnia, powstające osady też są określane jako wapno posodowe. Ze względu na bardzo duże zasolenie pozostałością solanki (zawartość chlorków często przekracza 10 %), są zbierane

oddzielnie lub łączone z innymi strumieniami wapna posodowego, kierowanego do składowania.

2) Odpady zawierające wapń powstają na etapie wypalania kamienia wapiennego i otrzymywania mleka wapiennego – zawiesiny koloidalnej wodorotlenku wapnia w wodzie, otrzymywanej w wyniku reakcji wody z wapnem palonym. Odpadem jest ta część wapienia, która się nie wypaliła (skała płonna) lub wypaliła nieprawidłowo (niedopały), i która nie tworzy mleka wapiennego. Jest to rodzaj wapna posodowego o stosunkowo dużym uziarnieniu i zawierający duże ilości wodorotlenku wapnia.

3) Faza stała, oddzielona z płynu podestylacyjnego powstałego podczas regeneracji amoniaku, stanowi największy strumień wapna posodowego, w którym można wyodrębnić trzy podstawowe rodzaje:

a. wapno posodowe mokre – spełniające wszystkie wymogi wapna nawozowego. Powstaje podczas wydzielania części stałych na prasie filtracyjnej, spełniające wymagania określone przepisami o nawozach, wykorzystywane jest głównie do celów rolniczych, pod warunkiem spełnienia wymagań przepisów o nawozach. Jednak rolnicze zastosowanie wapna posodowego jest związane z jego sezonową sprzedażą, powodując problemy z zagospodarowaniem całej ilości wytwarzanego wapna;

b. wapno posodowe pozaklasowe - pochodzące z prasy filtracyjnej, jednakże niespełniające parametrów dla wapna nawozowego. Jest ono składowane w stawach osadowych. Intensywnie są poszukiwane alternatywne sposoby zagospodarowania tej frakcji. W stawach osadowych jest również deponowany nadmiar wapna nawozowego (Rysunek 9);

c. wapno posodowe z klarownika – osad z odcieków po prasie filtracyjnej, powstający w klarowniku. Jest to rodzaj wapna posodowego charakteryzujący się najwyższym uwodnieniem, wysoką zawartością związków rozpuszczalnych oraz najmniejszą średnicą cząstek. Właściwości te powodują wiele trudności technicznych związanych z zagospodarowaniem tego materiału (Rysunek 9).



**Rysunek 9. Zdjęcie wapna posodowego pozaklasowego (z lewej) oraz klarownika (z prawej).
Źródło: wykonanie własne**

Omówione w części literaturowej, współczesne metody stosowane przy produkcji sody, w szczególności zastosowanie pras filtracyjnych do wyodrębniania wapna posodowego z płynów podestylacyjnych, umożliwia wykorzystanie większości tak wyodrębnionego wapna posodowego do celów rolniczych. Przy prawidłowo realizowanym procesie, ilości wapna pozaklasowego, kierowanego na laguny, są stosunkowo niewielkie. Nadal jednak pozostają niezagospodarowane znaczne ilości wapna posodowego z innych etapów procesu produkcyjnego i to właśnie one zostały przedmiotem dalszych, szczegółowych badań.

Do badań wykorzystano trzy różne rodzaje wapna posodowego, powstającego na różnych etapach produkcji sody kalcynowanej w zakładach w Inowrocławiu (Rysunek 10).



Rysunek 10. Badane rodzaje wapna posodowego, powstającego podczas produkcji sody kalcynowanej Źródło: wykonanie własne

Określenie podstawowych parametrów fizykochemicznych, m.in. takich, jak: pH, przewodność elektrolityczna, zawartość suchej masy, skład granulometryczny, czy zawartość wapnia, pozwoliło określić podstawowe różnice we właściwościach, a co za tym idzie, planowanie potencjalnych zastosowań dla poszczególnych frakcji.

5.1 Charakterystyka fizykochemiczna wapna posodowego

5.1.1 Sucha masa i pH

Sucha masa surowca w kontekście prowadzonych badań jest istotnym parametrem wpływającym na konsystencję, urabialność oraz możliwość łączenia z innymi składnikami. Ponadto jest ona jednym z parametrów stawianych wapnom nawozowym oraz istotnym czynnikiem mogącym wpływać na właściwości mechaniczne. W przypadku wielu innych zastosowań, decyduje ona także o jego przydatności użytkowej i możliwościach dalszej obróbki i wykorzystania. Ze względu na dużą zawartość wody, wykorzystanie wapna posodowego, w szczególności pochodzącego z klarownika, stanowi istotny problem w jego zagospodarowaniu. Wapno posodowe, które zostało odwodnione na prasach filtracyjnych, charakteryzuje się lepszą stabilnością tego parametru. Zawartość suchej masy oznaczono metodą wagowo-suszarkową. Parametr ten jest określany jako pozostałość badanego produktu po usunięciu z niego wody. Pojęcie to jest umowne, gdyż przy typowym oznaczaniu suchej substancji przez metodę suszenia termicznego, usunięte zostają wraz z wodą również inne substancje, będące substancjami lotnymi (alkohole, estry, kwasy itp.). Związki wrażliwe na podwyższoną temperaturę zostają rozłożone do związków prostych, a woda i tak nie jest usuwana w całości [168]. Jednak dla uproszczenia przyjmuje się, że cały ubytek masy w badanej próbce stanowi woda.

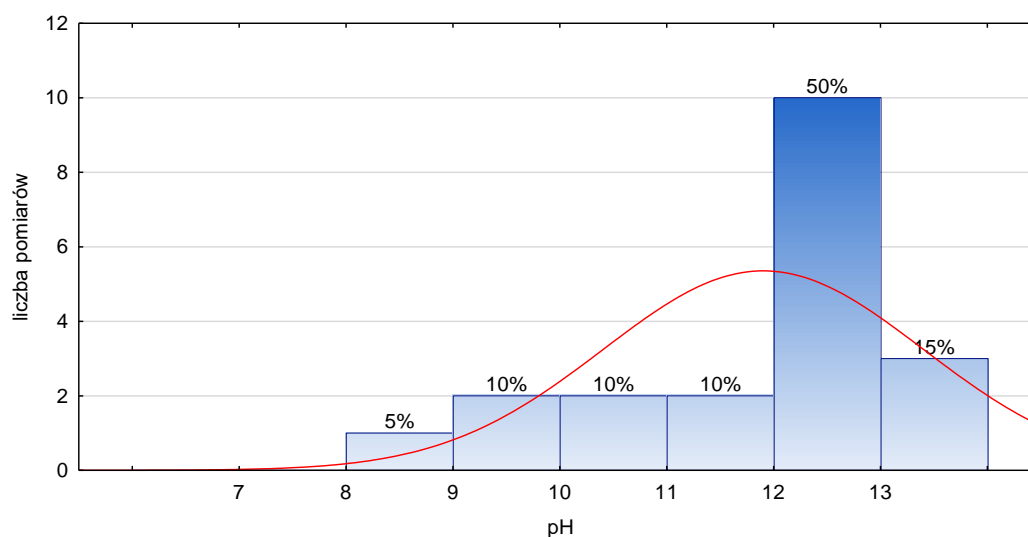
Zestawienie procentowej zawartości suchej masy w zależności od rodzaju wapna powstałego na różnych etapach procesu produkcyjnego (Tabela 2), pokazuje zmienność badanego parametru dla różnych frakcji WP. Największą zmiennością charakteryzuje się WP otrzymywane podczas produkcji mleka wapiennego, natomiast WP z oczyszczania solanki oraz WP z klarownika charakteryzuje się znacznie mniejszą zmiennością tego parametru. Zawartość suchej masy w WP z oczyszczania solanki waha się od 73 do 78 %. Niska zmienność tego parametru wynika z faktu, że ten rodzaj wapna jest odwadniany na prasach filtracyjnych. Wapno posodowe z klarownika również charakteryzuje się niską zmiennością suchej masy, mimo, że zawartość wody to 66 ± 4 %. Związane jest to z tym, że klarownik jest odstojnikiem, gdzie sedimentują najdrobniejsze cząstki wapna i ich wysycenie wodą jest maksymalne. Wapno posodowe z otrzymywania mleka wapiennego wykazuje największą zmienność w zawartości suchej masy - min 50%, max 77%. Na

zawartość wody istotny wpływ ma okres przechowywania, gdyż “świeże” wapno podczas składowania odkrywkowego szybko ulega wysuszeniu na skutek działania warunków atmosferycznych.

Tabela 2. Zawartość suchej masy w poszczególnych rodzajach wapna posodowego

Rodzaj wapna	średnia zawartość suchej masy [%]	min	max	SD
z oczyszczania solanki	75,4	73,2	78,1	1,7
z produkcji mleka wapiennego	70,4	50,3	77,2	8,1
z klarownika	34,7	32,1	37,4	1,7

Wszystkie rodzaje wapna posodowego mają alkaiczny odczyn mieszczący się w przedziale od 8 do nawet 13. Z pośród 20 badanych próbek, 10 z nich posiadano pH = 12, co stanowi 50 % wszystkich pomiarów (Rysunek 11).



Rysunek 11. Rozkład pH wyciągów wodnych wapna posodowego

5.1.2 Zawartość wapnia

Zawartość wapnia jest jednym z kluczowych parametrów, który ma wpływ na możliwości aplikacyjne wapna posodowego. Zupełnie innych zastosowań można się doszukiwać w wapnie, które charakteryzuje się zawartością związków wapnia, głównie w formie trudno rozpuszczalnych osadów, np. w postaci węglanu wapnia, a zupełnie innych, gdy wapń występuje –ako mieszanina różnych związków - zarówno rozpuszczalnych jak i trudno rozpuszczalnych, np. CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 . Wapno posodowe z oczyszczania

solanki charakteryzuje się głównie zawartością związków wapnia w formie trudno rozpuszczalnej. Zawartość wapnia całkowitego w tym wapie plasuje się na poziomie ok. 350 gCa²⁺/kg materiału, natomiast zawartość wapnia rozpuszczalnego wynosi ok 0,4 gCa²⁺/kg. Porównując te wyniki do WP otrzymywanego z mleka wapiennego, gdzie zawartość wapnia całkowitego wynosi 317±12 gCa²⁺/kg, co można uznać za wynik dość zbliżony, to wapń w formie rozpuszczalnej jest znacznie bardziej zmiennym parametrem i jego zawartość waha się od 14,9 do 28,0 gCa²⁺/kg. Odpowiedzialny za to jest obecny w tej frakcji wodorotlenek wapnia, który powstaje podczas otrzymywania mleka wapiennego. Okres składowania tego wapna ma istotny wpływ na zawartość rozpuszczalnych form wapnia, z uwagi na fakt, że podczas przechowywania, ditlenek węgla, zawarty w powietrzu atmosferycznym, ulega reakcji z wodorotlenkiem wapnia, przechodząc w formę węglanową. W przypadku WP z klarownika zawartość wapnia całkowitego jest podobna jak w dwóch poprzednich przypadkach i waha się w przedziale od 265,1 do 293,3 gCa²⁺/kg, również zawartość wapnia rozpuszczalnego charakteryzuje się mniejszą zmiennością niż w WP otrzymywanego z mleka wapiennego i wynosi od 35,7 do 39,2 gCa²⁺/kg. W Tabeli 3 przedstawiono wyniki średnich zawartości wapnia rozpuszczalnego oraz całkowitego w próbkach różnych frakcji wapna posodowego.

Tabela 3. Średnie zawartości wapnia w różnych rodzajach wapna posodowego

rodzaj próbki	WP z klarownika	WP z oczyszczenia solanki	WP z otrzymywania mleka wapiennego
zawartość rozpuszczalnego wapnia [gCa ²⁺ /kg]	35,7	0,3	13,7
	39,1	0,2	14,9
	38,4	0,6	28,1
	39,2	0,4	15,6
	35,9	0,4	21,1
	37,1	0,5	22,4
	36,8	0,2	16,2
<i>SD</i>	1,5	0,1	5,2
<i>średnia arytmetyczna</i>	37,5	0,4	18,9
zawartość wapnia całkowitego [gCa ²⁺ /kgg]	265,1	349,1	277,1
	293,3	353,3	307,2
	287,4	349,3	306,4
	277,1	349,8	329,4
	269,7	357,2	311,5
	278,2	362,8	298,7
	281,4	341,1	301,5
<i>SD</i>	9,7	6,90	15,7
<i>średnia arytmetyczna</i>	27,89	35,18	30,45

Zróznicowanie zawartości wapnia w różnych strumieniach WP sugeruje, że należy poszukiwać różnych zastosowań dla poszczególnych frakcji.

5.1.3 Zawartość jonów chlorkowych

Jony chlorkowe obecne w wapnie posodowym są jednym z głównych, dobrze rozpuszczalnych zanieczyszczeń obecnych w wapnie posodowym. Stanowią one parametr, który często w wyniku zbyt wysokich stężeń jest przeszkodą do wykorzystania WP w rolnictwie. Określenie zawartości chlorków jest więc niezbędne, przy planowaniu potencjalnego zastosowania wapna posodowego. Tabela 4 przedstawia zawartość jonów chlorkowych w poszczególnych rodzajach wapna posodowego.

Tabela 4. Średnie zawartości chlorków w różnych rodzajach wapna posodowego

rodzaj próbki	WP z klarownika	WP z oczyszczania solanki	WP z otrzymywania mleka wapiennego
zawartość jonów chlorkowych gCl ⁻ /kg	113	77,1	6,7
	108	105	6,4
	137	44,6	13,2
	168	67,2	8,2
	157	59,1	7,4
	121	84,3	8,5
	119	101	6,9
<i>SD</i>	23	22	2,3
<i>max</i>	168	105	13
<i>min</i>	108	45	6

Podobnie jak w przypadku wapnia, jony chlorkowe wykazują charakterystyczne poziomy stężenie dla każdego rodzaju wapna. WP z produkcji mleka wapiennego charakteryzują się największym rozrzutem zawartości chlorków. Średnia zawartość tego pierwiastka w tym materiale wynosi $8,2 \pm 2,3$ gCl⁻/kg suchej masy próbki, podczas gdy w WP z klarownika jest to aż 138 ± 23 gCl⁻/kg.

5.1.4 Zawartość rozpuszczalnych soli

Zawartość składników rozpuszczalnych jest istotnym parametrem w określaniu materiałów mających potencjalne zastosowanie do deponowania w gruncie. Istotne jest określenie składników, zarówno ilościowe, jak i jakościowe, które mogą się dostać do wód gruntowych. W wapnie posodowym, podobnie jak dla innych parametrów, zawartość składników rozpuszczalnych jest zależna od etapu produkcji, z którego dana partia wapna pochodzi. Na przykład, w wapnie posodowym pochodzącym z oczyszczania solanki głównym składnikiem rozpuszczalnym jest chlorek sodu, natomiast w WP z klarownika jest to chlorek sodu. Przedziały zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie przedstawia Tabela 5.

Tabela 5. Zawartość rozpuszczalnych soli w suchej masie wapna posodowego

parametr	WP z oczyszczania solanki	WP z produkcji mleka wapiennego	WP z klarownika
Zawartość części rozpuszczalnych [%]	16,1-19,3	3,3-11,3	3,9-15,1
Przewodność elektrolityczna wyciągu wodnego [mS]	15,44 – 16,85	6,30 – 13,13	8,17 – 21,07

Wapno posodowe z oczyszczania solanki wykazuje niewielkie zróżnicowanie w zawartości soli rozpuszczalnych. Podobnie jak w przypadku zawartości wapnia, ta frakcja wapna posodowego wykazuje małą zmienność składu. W przypadku dwóch pozostałych rodzajów WP okres składowania istotnie wpływa na zawartość soli rozpuszczalnych.

5.1.5 Wielkość cząstek

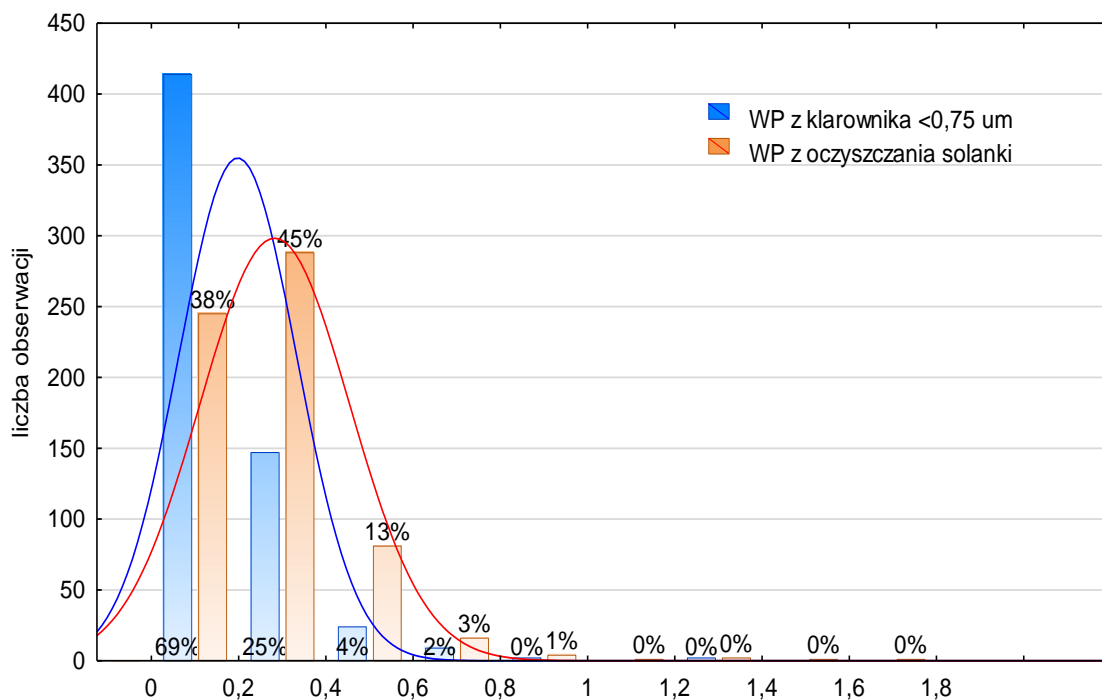
Poza określeniem właściwości chemicznych badanych próbek, istotne jest zbadanie rozdrobnienia materiału, gdyż ma ono istotny wpływ na właściwości mechaniczne badanych osadów. WP z produkcji mleka wapiennego wykazuje zdecydowanie większe rozdrobnienie w porównaniu z pozostałymi frakcjami. Związane jest to z procesem, w jakim ten rodzaj materiału powstaje. Stanowi go ta część wapienia, która się nie wypaliła (skała płonna) lub wypaliła nieprawidłowo (niedopały), i która nie tworzy mleka

wapiennego. Skład granulometryczny WP z otrzymywania mleka wapiennego przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Skład granulometryczny WP z produkcji mleka wapiennego

wielkość frakcji [mm]	procentowy udział [%]
>2	22,8
2-1	30,7
1-0,5	27,3
0,5-0,25	12,6
0,25-0,1	4,3
<0,1	2,2

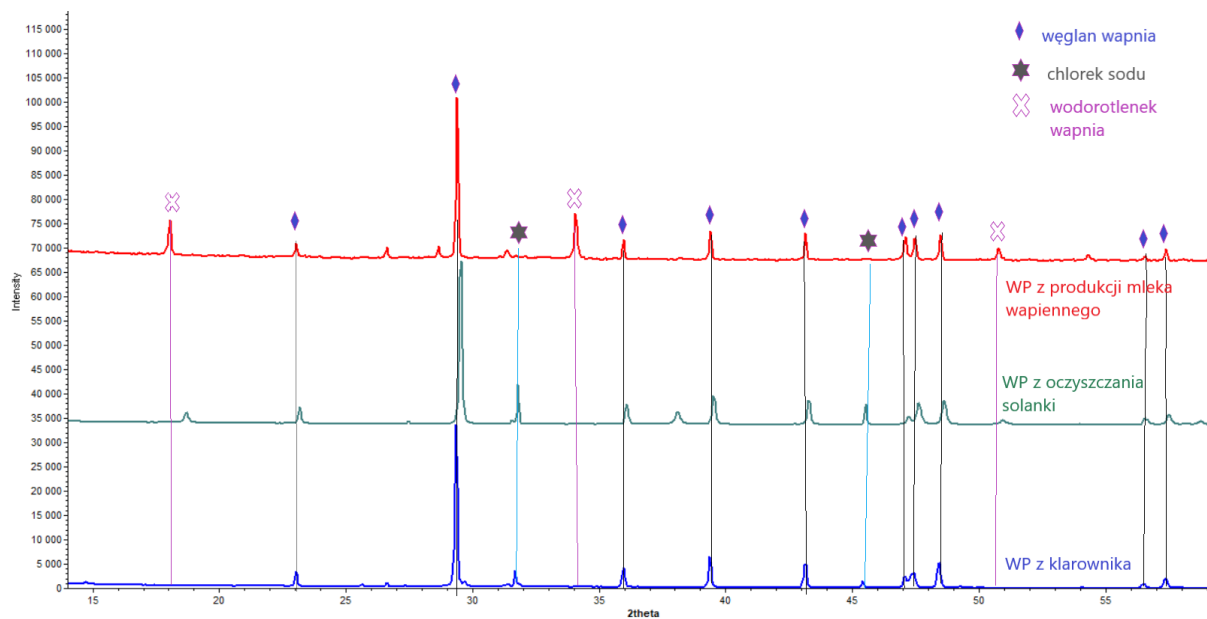
Zarówno wapno posodowe z klarownika, jak i z oczyszczania solanki charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem. Analizę sitową wyżej wspomnianych rodzajów wapna wykonano na mokro z uwagi na duże rozdrobnienie. Badanie wykazało, że WP z klarownika posiada 99% cząstek poniżej 0,075 mm, natomiast w przypadku WP z oczyszczania solanki, było to 100%. Aby dokładniej określić wielkość cząstek w tych materiałach, wykonano analizę mikroskopową, podczas której stosowano głównie obiektyw z powiększeniem 10-krotnym i rzadziej 40-krotnym. Zdjęcia wykonywano, wykorzystując oprogramowanie MOTIC IMAGES PLUS 3.0. Próbkę przed pomiarami wysuszono do stałej masy, następnie do postaci $0,5 \pm 0,1$ g homogenicznych i reprezentatywnych próbek. Zawieszono je w $1,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej i mieszano ich zawartość. Pobrano $0,02 \text{ cm}^3$ zawiesiny i umieszczono na szkiełkach podstawowych o wymiarach 26 x 76 mm i grubości 1 mm, które przykryto szkiełkami nakrywkowymi o wymiarach 24 x 36 mm. Przed pomiarami wykonano kalibrację skali mikroskopu za pomocą szkiełka kalibracyjnego (PZO Warszawa – PP-1/100). Dla każdej próbki wykonano zdjęcia minimum dziesięciu losowo wybranych obszarów, na których w dalszym etapie mierzono wielkość cząstek widocznych na zdjęciach mikroskopowych. Rozkład wielkości cząstek WP z klarownika oraz WP z oczyszczania solanki przedstawiono na Rysunku 12.



Rysunek 12. Histogram rozkładu wielkości cząstek WP z klarownika i WP z oczyszczania solanki

5.1.6 Badanie dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Przeprowadzono badania dyfraktometryczne dla próbek wapna posodowego. Zaprezentowane dyfraktogramy na Rysunku 13 przesunięto ku górze w stosunku do poprzedniego dyfraktogramu, aby zachować przejrzystość, umożliwiającą porównanie i obserwację różnic w sygnałach dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych rodzajów WP. Na dyfraktogramach wszystkich rodzajów próbek wapna posodowego obserwuje się silne sygnały dyfrakcyjne węgla wapnia (kalcytu). Ponadto w wapnie z oczyszczania solanki zauważyć można sygnały pochodzące od chlorku sodu, a w przypadku wapna z oczyszczania mleka wapiennego obserwuje się sygnały pochodzące od wodorotlenku wapnia.



Rysunek 13. Dyfraktogram próbek wapna posodowego

Brak występowania sygnałów charakterystycznych np. dla chlorku sodu obecnego w wapnie posodowym z klarownika może wynikać z faktu, że jest on substancją higroskopijną, a pomiar takich substancji za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej jest bardzo trudny, a często nawet niemożliwy. Ponadto występuje wysoki poziom tła, znacznie utrudniający identyfikację. Mimo to, można zaobserwować duże podobieństwo w obrazach dyfrakcyjnych poszczególnych partii wapna posodowego, a niewielkie różnice w sygnałach dyfrakcyjnych pokazują zmienność materiału z zależności od etapu produkcyjnego, w którym powstały.

6. Propozycje zastosowania wapna posodowego

Po scharakteryzowaniu poszczególnych frakcji wapna posodowego powstającego w różnych etapach procesu produkcyjnego, podjęto próby wzmocnienia ich potencjału aplikacyjnego, przez sporządzenie nowych materiałów na bazie wapna posodowego, wykorzystując również inne materiały odpadowe (Rysunek 14)

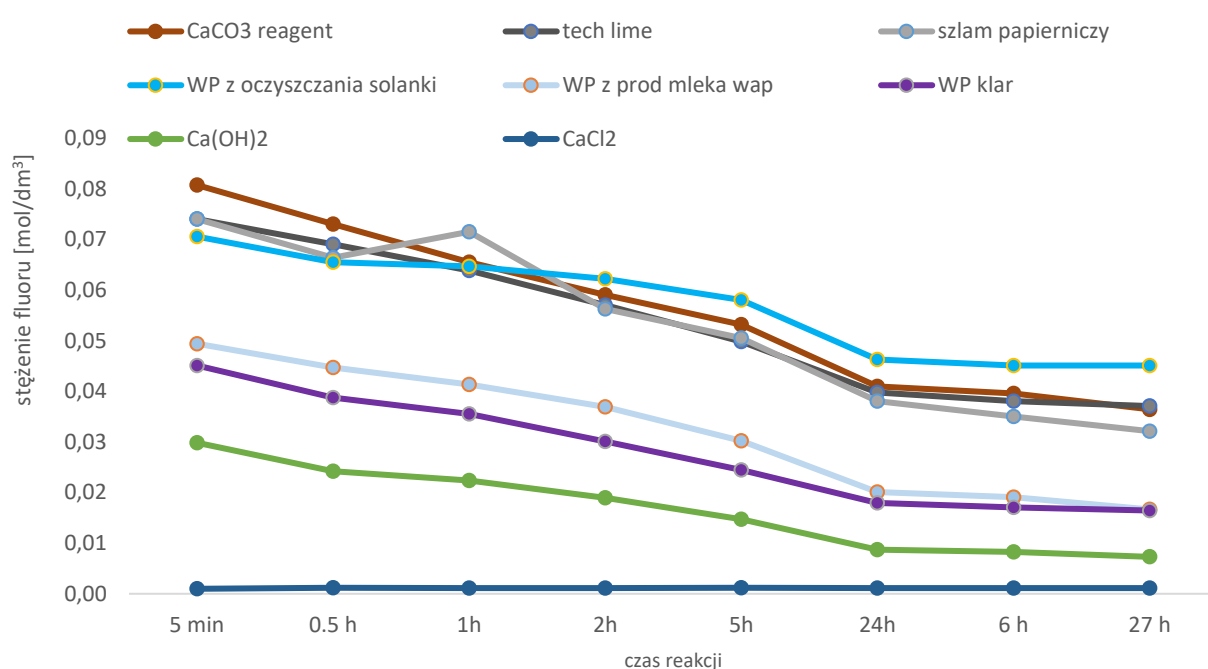
- szlamy papiernicze – stanowiące odpad z mechanicznej obróbki makulatury, posiadające w swoim składzie włókna celulozowe, które stanowią dobry, potencjalny nośnik dla wapna posodowego (Zakłady Papiernicze w Kwidzynie),
- pył z bypass/pył piecowy wytwarzany podczas produkcji cementu, posiadający duży potencjał do zastosowań drogowych (Cemex, Cementownia Chełm,
- popiół z biomasy – pochodzący z zakładów energetycznych ENERGA Kogeneracja Spółka z.o.o.,
- szlam fluorkowy – powstający w procesie przetwarzania kwasu fluorokrzemowego na fluorek glinu (odpady z Zakładów Chemicznych w Luboniu). Jest on kwalifikowany jako odpad niebezpieczny ze względu na wysokie stężenia jonów fluorowych, jednakże założono, że właściwości wapna posodowego pozwolą na unieszkodliwienie toksycznego fluoru, jednocześnie wykorzystując duży potencjał szlamu jako syntetycznego kruszywa, ze względu na wysoką zawartość krzemionki.



Rysunek 14. Materiały/produkty uboczne wykorzystane do badań w celu otrzymania nowych materiałów

6.1 Zastosowanie wapna posodowego z klarownika

Z uwagi na fakt, że WP z klarownika charakteryzuje się wysoką zawartością związków wapnia, w tym wapnia rozpuszczalnego, wykonano eksperyment mający na celu ocenę reaktywności WP w porównaniu do innych związków wapnia. Zbadano również wapno techniczne, które jest używane do wytrącania fluoru w skali przemysłowej, traktując je jako materiał odniesienia. Badanie przeprowadzono w zlewkach z polipropylenu. Do roztworu fluorku sodu o stężeniu $0,9 \text{ mol/dm}^3$ dodano próbki zawierające różne związki wapnia. Były to: chlorek wapnia, wodorotlenek wapnia, odczynnikowy węglan wapnia, techniczny węglan wapnia, szlam papierniczy (zawierający węglan wapnia jako wypełniacz), wapno posodowe z klarownika, z produkcji mleka wapiennego oraz z oczyszczania solanki. Naważkę próbki dobrano tak, aby ilość wapnia w takiej próbce odpowiadała dwukrotnemu molowemu nadmiarowi wapnia w stosunku do fluorku zawartego w badanym roztworze. Następnie prowadzono pomiar zmiany stężenia fluorku w zależności od czasu. Wynik tego eksperymentu został przedstawiony na Rysunku 15.



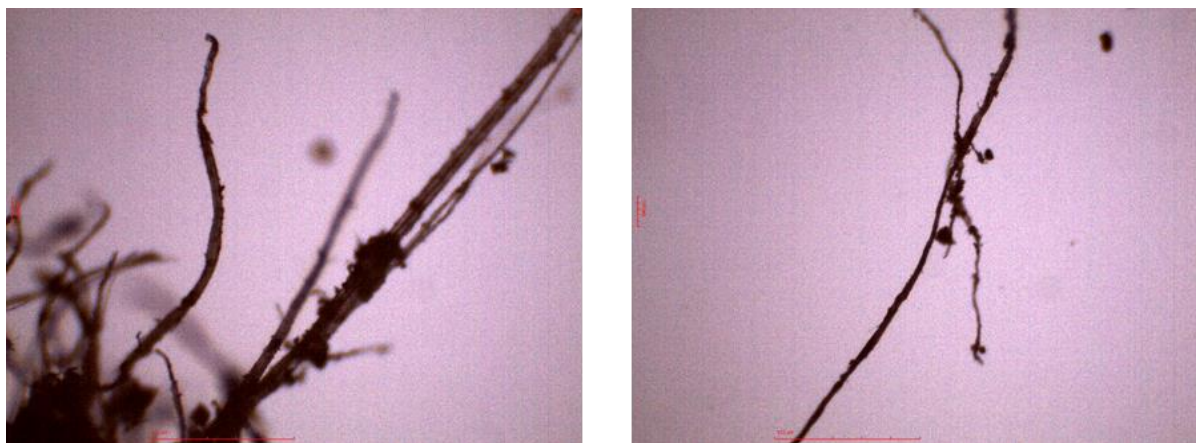
Rysunek 15. Wykres zależności zmiany stężenia fluorku od czasu w reakcji z różnymi próbkami zawierającymi wapń

Wapno posodowe z klarownika jest dobrym materiałem do unieszkodliwiania jonów fluorkowych. Wysoka zawartość chlorku wapnia, a także drobnoziarnisty charakter pozytywnie wpływają na proces wytrącania jonów fluorkowych. Jednakże wysoka

zawartość wody, przy tak drobnym uziarnieniu, powoduje wiele problemów technicznych. Materiał o takich właściwościach ma niską wodoprzepuszczalność, przez co w niemodyfikowanej postaci nie nadaje się do zastosowania jako bariery oczyszczające odcieki, ze składowisk odpadów zawierających wysokie stężenia zanieczyszczeń jonami fluorkowymi. W niniejszej pracy zaproponowano sorbent do unieszkodliwiania jonów fluorkowych, który rozwiązuje problem przepływu wody przez naniesienie WP na włóknisty nośnik, co znacznie ułatwia przepływ cieczy przez materiał zawierający wapno posodowe, będące czynnikiem reakcyjnym w procesie wytrącania nieorganicznych związków fluoru.

6.2 Opis sorbentu wykonanego na bazie wapna posodowego z klarownika

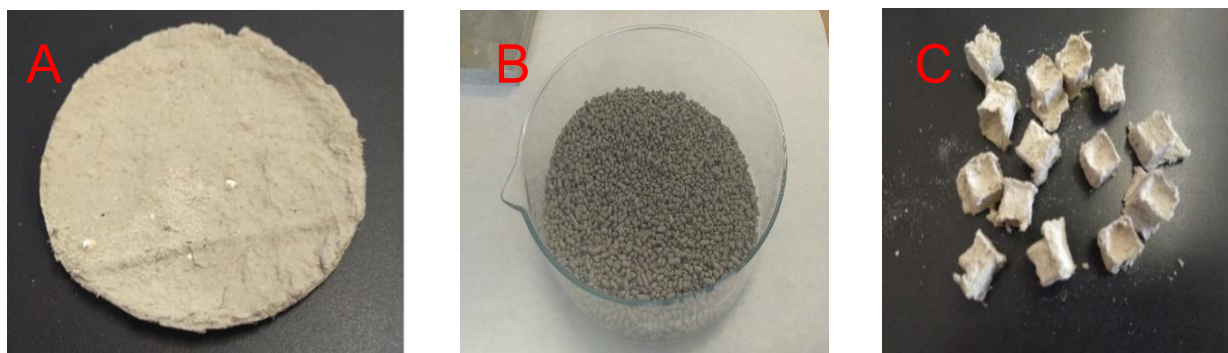
W toku badań nad zagospodarowaniem wapna posodowego opracowano sorbent do neutralizacji jonów fluorkowych. Składa się on z wapna posodowego (z czego najlepsze działanie wykazuje wapno posodowe z klarownika), naniesionego na włóknisty nośnik w postaci szlamów papierniczych, będących materiałem odpadowym klasyfikowanym według Europejskiego Katalogu Odpadów [169] jako odpad o kodzie 03 03 10 - *odpady z włókna, szlamy z włókien, wypełniaczy i powłok*, pochodzące z mechanicznej separacji makulatury. Powstaje on podczas procesu przerobu makulatury w zakładach papierniczych. Główne składniki szlamu –apierniczego to mineralne napełniacze - kalcyt, kaolinit itp. w niewielkich ilościach mika, talk itp.– oraz duża zawartość materii organicznej - na poziomie 50–60%, składającej się głównie z włókien celulozowych (Rysunek 16). Naniesienie wapna posodowego na taki materiał, pozwala uzyskać, dobre jego rozproszczenie na powierzchni włókien celulozowych. Dzięki czemu powierzchnia ziaren wapna jest łatwo dostępna dla jonów fluorkowych, a jednocześnie zapobiega to zatykaniu/zaklejaniu się powierzchni złoża i hamowania przepływu oczyszczanych cieczy.



Rysunek 16. Zdjęcia mikroskopowe włókien celulozowych obecnych w szlamie papierniczym (powiększenie X5)

Sorbent został przygotowany przez obróbkę mechaniczną. Mieszania wyżej wymienionych materiałów dokonano w automatycznej mieszarce do zapraw, uzyskując konsystencję pasty. W przypadkach, gdy szlam papierniczy posiadał dużo zbitych aglomeratów włóknistych w postaci twardych grudek, najpierw dokonywano

rozdrobienia. Spośród wielu badanych metod rozdrobnienia szlamu papierniczego, najskuteczniejszą metodą okazało się mieszanie mechaniczne, z jednoczesnym rozcieraniem, stosując obroty 125 obr/min, z dodatkiem takiej ilości wody, aby zapewnić dobre zwilżenie całej masy wsadu. Po uzyskaniu papierowej pulpy, do mieszalnika dodano wapna posodowego i kontynuowano mieszanie. Po uzyskaniu konsystencji pasty, uzyskaną mieszaninę można dowolnie formować. Rozprowadzenie materiału w postaci cienkiej warstwy i wysuszenie pozwala na uzyskanie materiału typu kartonu. Gotowy materiał można również poddać granulacji. Zdjęcia różnych kształtów otrzymanych z sorbentu przedstawiono na Rysunku 17.

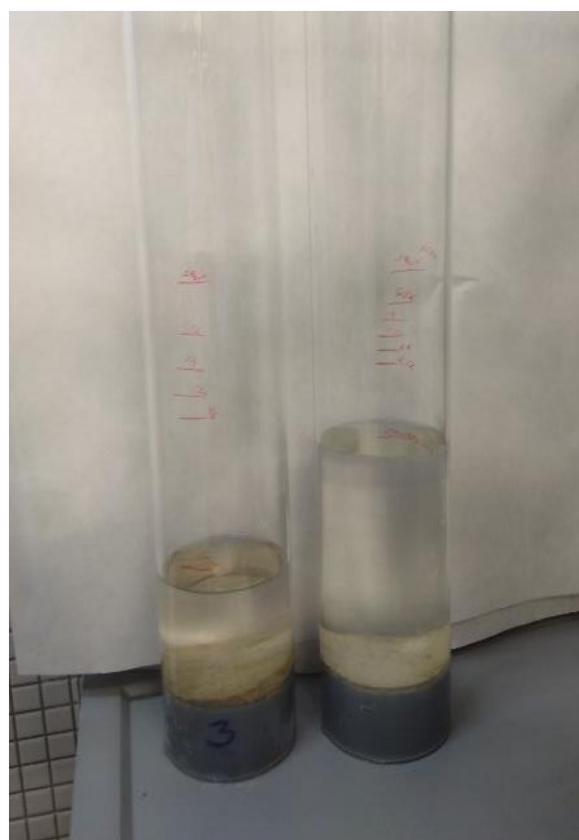


Rysunek 17. Zdjęcia różnych form sorbentu do neutralizacji jonów fluorkowych, na bazie wapna posodowego; A- cienka płyta o grubości ok 5 mm, B- granulat, C- kostki

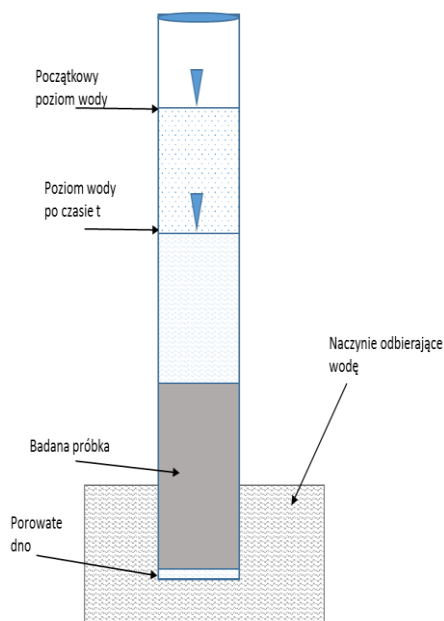
Podczas prowadzonych badań ustalono, że optymalnym stosunkiem masy wapna posodowego do szlamu papierniczego jest wartość 1:1. Pozwala on na zachowanie dobrej wodoprzepuszczalności materiału, zachowując jednocześnie zadowalającą odporność mechaniczną. Mieszanki, w których zawartość wapna była większa, charakteryzowały się znacznie większą łamliwością i kruchością, przez co nie zachowywały pierwotnie nadanego im kształtu podczas dalszych badań.

6.2.1 Wodoprzepuszczalność

Próbki do badania wodoprzepuszczalności przygotowano przez mieszanie badanego materiału z dodatkiem wody w automatycznej mieszarce do zapraw. Mieszanie prowadzono do uzyskania konsystencji pasty (w przypadku szlamu papierniczego do uzyskania jak najbardziej jednorodnej mieszaniny). Następnie badany materiał umieszczono w przezroczystej kolumnie wykonanej z plexiglasu, w postaci walca o wysokości 4 cm i średnicy całkowicie wypełniającej dostępną powierzchnię w kolumnie. Wymiary kolumny do badania wodoprzepuszczalności były następujące: promień 3,5 cm, wysokość 50 cm. Dno kolumny było zakończone porowatą przegrodą (Rysunek 18). Po zaaplikowaniu materiału i zagęszczeniu go tak, aby jak najlepiej wypełniał całą dostępną przestrzeń w kolumnie oraz nie posiadał pęcherzyków powietrza, wierzch zabezpieczono krążkiem z włókna szklanego, który zapobiegał przemieszczeniu się badanego materiału podczas wlewania wody do kolumny. Po wykonaniu wszystkich tych czynności, kolumnę zalewano wodą i mierzono spadek wysokości słupa cieczy w czasie. Zdjęcie poglądowe tego eksperymentu zostało zaprezentowane na Rysunku 18, natomiast schemat wykonania badania prezentuje Rysunek 19.



Rysunek 18. Zdjęcie kolumn do badania wodoprzepuszczalności. Źródło: wykonanie własne



Rysunek 19. Schemat badania wodoprzepuszczalności.
Źródło: opracowanie własne

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wodoprzepuszczalność, zgodnie ze wzorem:

$$K = \frac{\pi r^2 (h_0 - h_t)}{t}$$

K – wodoprzepuszczalność [cm^3/h],

π – liczba pi,

r – promień kolumny [cm],

h_0 – początkowa wysokość słupa wody [cm],

h_t – wysokość słupa wody po czasie t [cm],

t – czas [h].

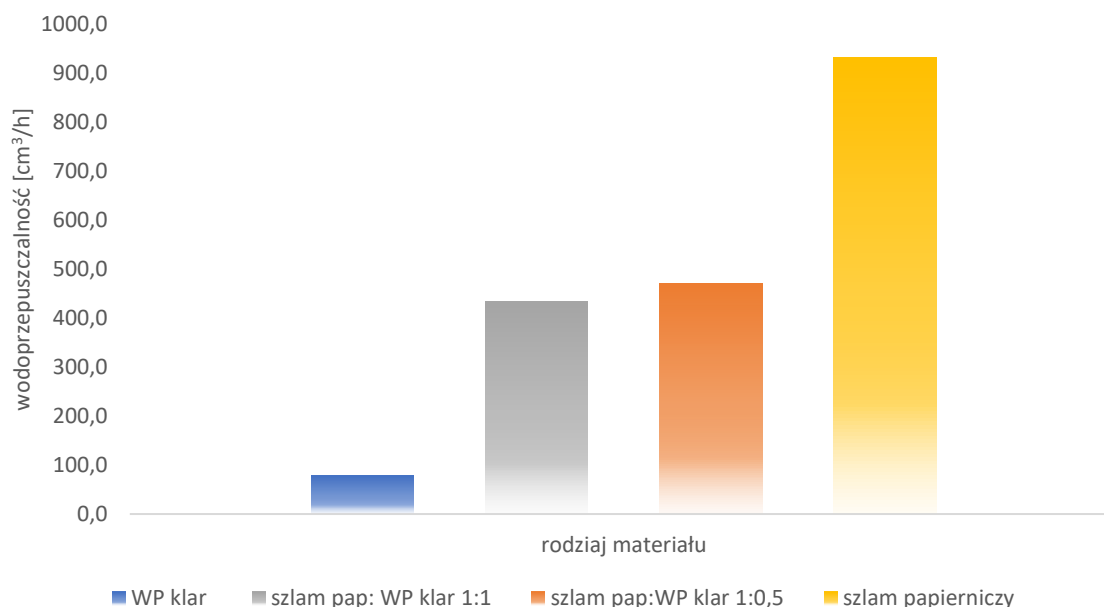
Przeprowadzone badanie wodoprzepuszczalności wykazało, że nałożenie wapna posodowego z klarownika na włóknisty materiał w postaci szlamu papierniczego wpływa pozytywnie na jego wodoprzepuszczalność. Ustalono również, że najkorzystniejszym stosunkiem masowym wapna do szlamu papierniczego jest wartość 1:1. Wyniki badania wodoprzepuszczalności przedstawiono w Tabeli 7, natomiast na Rysunku 20 przedstawiono wartości średnie uzyskanych wyników.

Tabela 7. Wodoprzepuszczalność badanych materiałów

nazwa próbki	przepuszczalność wody [cm^3/h]	SD	CV [%]
Wapno z klarownika	79,0	19,6	0,25
Wapno : szlam papierniczy 0,5:1	471,0	13,0	0,03
Wapno klarownik : szlam papierniczy 1:1	433,0	51,9	0,11
Szlam papierniczy	932,0	141,0	0,15

Szlam papierniczy jest materiałem, który składa się głównie z włókiem celulozowych. Naniesienie na nie wapna posodowego znacznie zwiększa drożność materiału. Dzięki oblepieniu się cząstek WP na powierzchni włókiem celulozowych, uzyskujemy lepsze efekty odprowadzania wody, jednocześnie rozwijając dostępną

powierzchnie reakcyjną. Aglomeraty włókniste zawarte w szlamie papierniczym, które mimo mieszania powodującego ujednorodnienie materiału, powodowały miejscowe zgrubienia, wpływając na niejednorodny przepływ, przez całą powierzchnię badanego materiału. Z tego względu badanie powtórzono dwudziestokrotnie dla każdej z próbek.

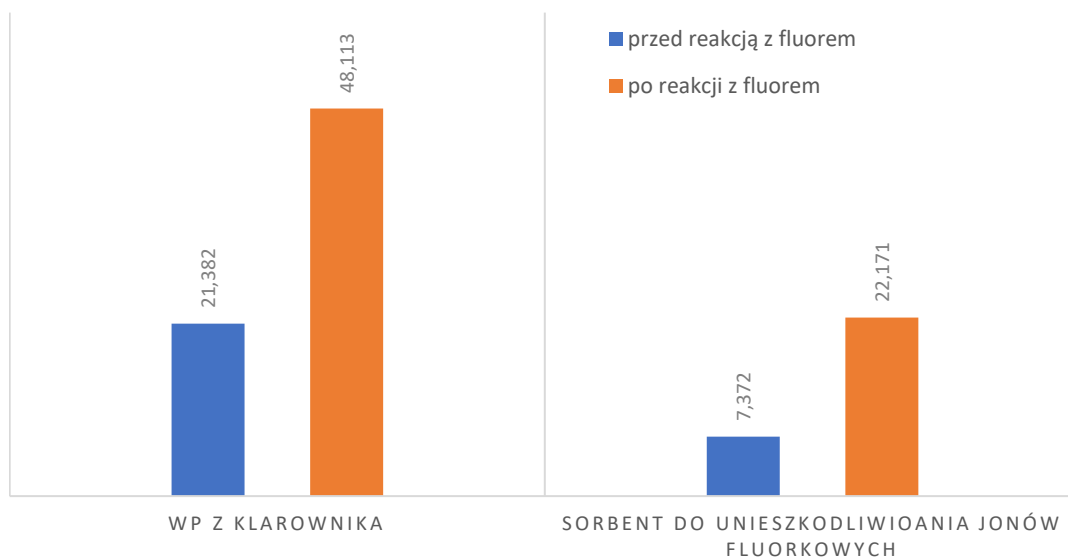


Rysunek 20. Wykres wodoprzepuszczalności badanych materiałów

Mimo tak dużych różnic między pojedynczymi oznaczeniami, obserwuje się istotny wpływ dodatku materiału włóknistego na poprawę przepływu cieczy.

6.2.2 Powierzchnia właściwa

Porównano powierzchnię właściwą WP z klarownika oraz wyżej wspomnianego sorbentu na bazie WP z klarownika za pomocą techniki BET (izotermy Brunauera-Emmetta-Tellera). Zbadano powierzchnię niemodyfikowanych materiałów, a także po ich reakcji z jonami fluorkowymi. W przypadku WP z klarownika powierzchnia właściwa cząstek wzrosła ponad dwukrotnie. Natomiast w badanym sorbencie reakcja z fluorem spowodowała trzykrotny wzrost powierzchni właściwej. Wynik pomiaru zaprezentowano na Rysunku 21.



Rysunek 21. Wykres wielkości powierzchni właściwej WP z klarownika oraz sorbentu do neutralizacji fluorków przed i po reakcji z fluorem wyrażona w m²/g

Wzrost powierzchni właściwej badanych materiałów jest spowodowany wytrawianiem węgla wapnia przez jony fluorkowe. W literaturze szeroko zostało opisane zaklejenie się powierzchni węgla wapnia podczas strącania fluorku wapnia, przez co kolejne warstwy wapienia są niedostępne dla jonów fluorkowych. Trzykrotny wzrost powierzchni właściwej podczas reakcji fluorku z wapnem posodowym naniesionym na włókna celulozowe w porównaniu z dwukrotnym wzrostem w przypadku niemodyfikowanego WP świadczy o tym, że potencjał reakcyjny WP z klarownika został lepiej wykorzystany po zastosowaniu szlamu papierniczego jako nośnika.

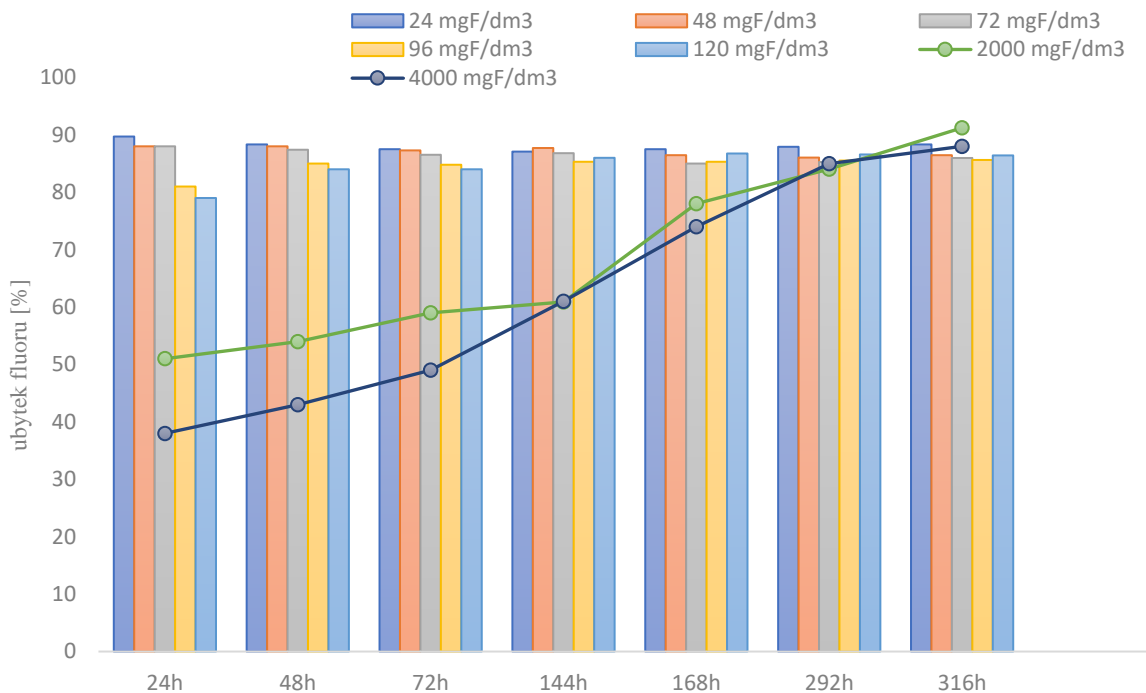
6.2.3 Pojemność sorpcyjna

Wpływ stężenia na zdolność sorpcyjną badanego materiału zbadano przez umieszczenie 7 g badanego sorbentu w naczyniach polipropylenowych, a następnie dodano 100 mL roztworu fluorku sodu o znanych stężeniach: 24, 48, 72, 96, 120, 2000, 4000 mg/dm³. Następnie prowadzono pomiar zmian stężenia jonów fluorkowych w odstępach czasu 24, 48, 72, 144, 168, 292, 316 h. Zmiany stężeń w badanych próbkach przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Zmiany stężenia jonów fluorkowych z zależności od czasu po zastosowaniu sorbentu fluorkowego

nr próbki	stężenie początkowe jonów fluorkowych [mg/dm ³]	masa sorbentu [g]	24h	48h	72h	144h	168h	292h	316h
			stężenie jonów fluorkowych [mg/dm ³]						
1	24	7,6295	12,4	14,0	15,0	15,5	15,0	14,5	14,0
2	48	7,0139	14,4	14,4	15,3	14,8	16,3	16,8	16,3
3	72	6,9971	14,4	15,1	16,2	15,8	18,0	17,7	16,8
4	96	7,0277	22,8	18,0	18,3	17,6	17,6	17,4	17,3
5	120	7,0079	25,2	19,2	19,2	16,8	15,9	16,1	16,3
6	2000	7,0153	980,0	920,0	820,0	782,6	440,0	318,8	175,5
7	4000	7,0074	2480	2280	2040	1560	1040	600,0	480,0

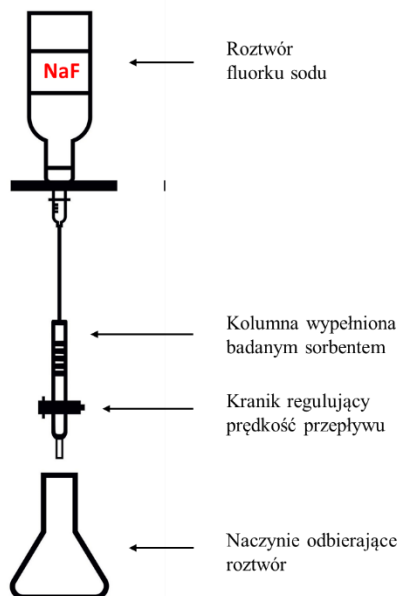
Badanie wykazało, że przy zastosowaniu niskich stężeń fluorku 24 - 72 mg/dm³, już po 24 h ustala się równowaga na poziomie stężenia równego rozpuszczalności fluorku wapnia w wodzie (16 mg/dm³). W przypadku stężeń 96 oraz 120 mg równowaga została osiągnięta w przeciągu 48 h. Natomiast w przypadku bardzo wysokich stężeń tj. 2 i 4 g/dm³ w przeciągu 316 h osiągnięto sprawność sorbentu na poziomie ok. 90%. Ubytek jonów fluorkowych z roztworu został przedstawiony na Rysunku 22. W przypadku wszystkich badanych stężeń sprawność sorbentu mieści się w zakresie od 88 do 93 % w przeciągu 316 h.



Rysunek 22. Wykres wpływu stężenia fluorku na zdolność sorpcyjną badanego sorbentu w zależności od czasu

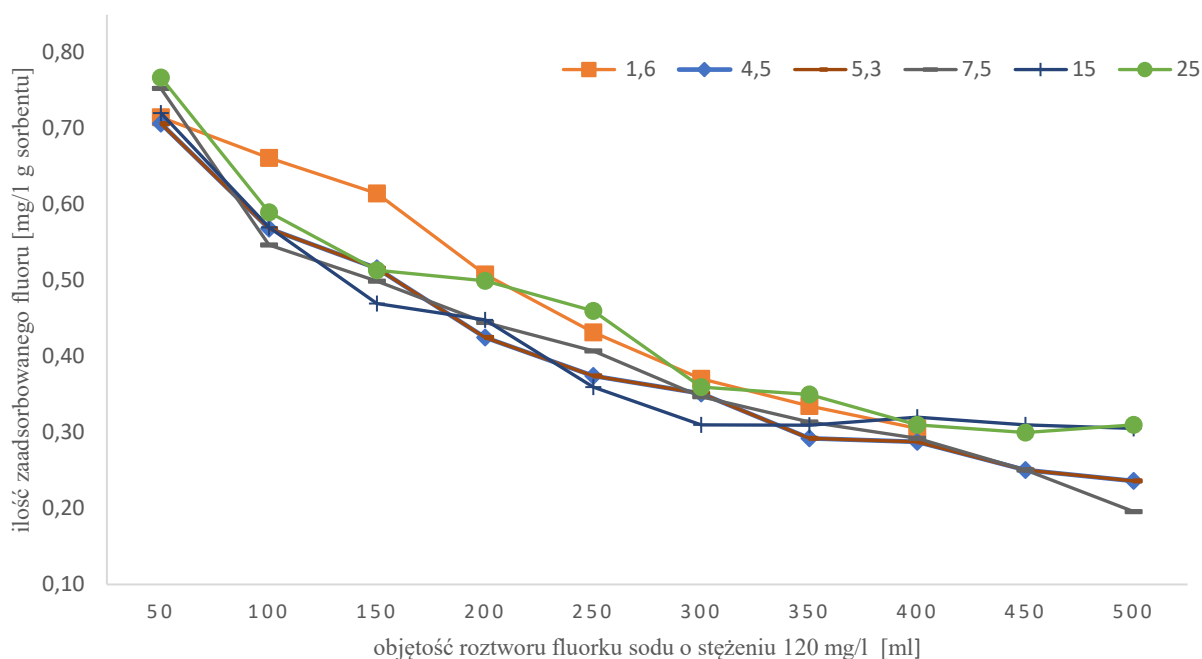
6.2.4 Badanie przepływowe

Efektywność działania sorbentu w warunkach przepływu cieczy zbadano przez zastosowanie kolumn chromatograficznych, w których umieszczono granulaty badanego sorbentu. Następnie roztwór fluorku sodu ze stałą prędkością dozowano do kolumny. Odciek z kolumny odbierano w porcjach po 50 mL i oznaczano zmianę stężenia fluorku w stosunku do stężenia początkowego. Schemat wykonanego badania pokazano na Rysunku 23.



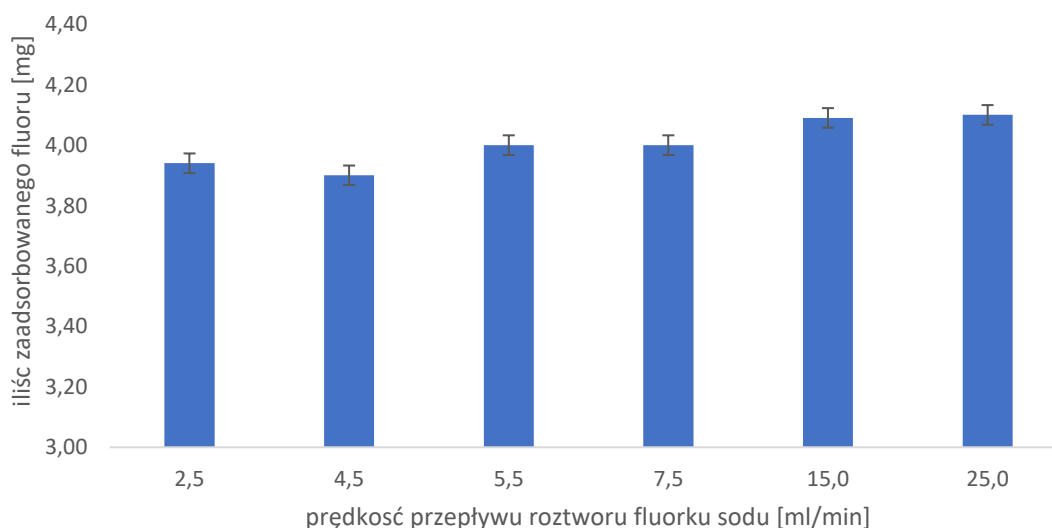
Rysunek 23. Schemat badania neutralizacji fluorku sodu podczas przepływu cieczy

Podczas badania użyto roztworu fluorku sodu o stężeniu 120 mg/dm^3 . Stężenie to odpowiadało stężeniu jakie uzyskuje się podczas wymywania jonów fluorkowych z odpadu przemysłowego, jakim jest szlam fluorkowy. Łącznie w każdej z kolumn (zastosowano 6 różnych prędkości przepływu) sorbent przemyto $0,5 \text{ dm}^3$ roztworu fluorku. Badanie wykazało, że podczas przepływu cieczy nie dochodzi do zapychania sorbentu, oraz nie doszło do destrukcji sorbentu. Po zakończonym badaniu granulat nadal zachowywał swoją pierwotną formę. Prędkość przepływu cieczy przez złożę nie miała istotnego wpływu na efektywność neutralizacji jonów fluorkowych. Rezultat tego eksperymentu został przedstawiony na Rysunku 24.



Rysunek 24. Wykres neutralizacji fluorku w zależności od ilości roztworu fluorku sodu przypadająca na 1 gram sorbentu

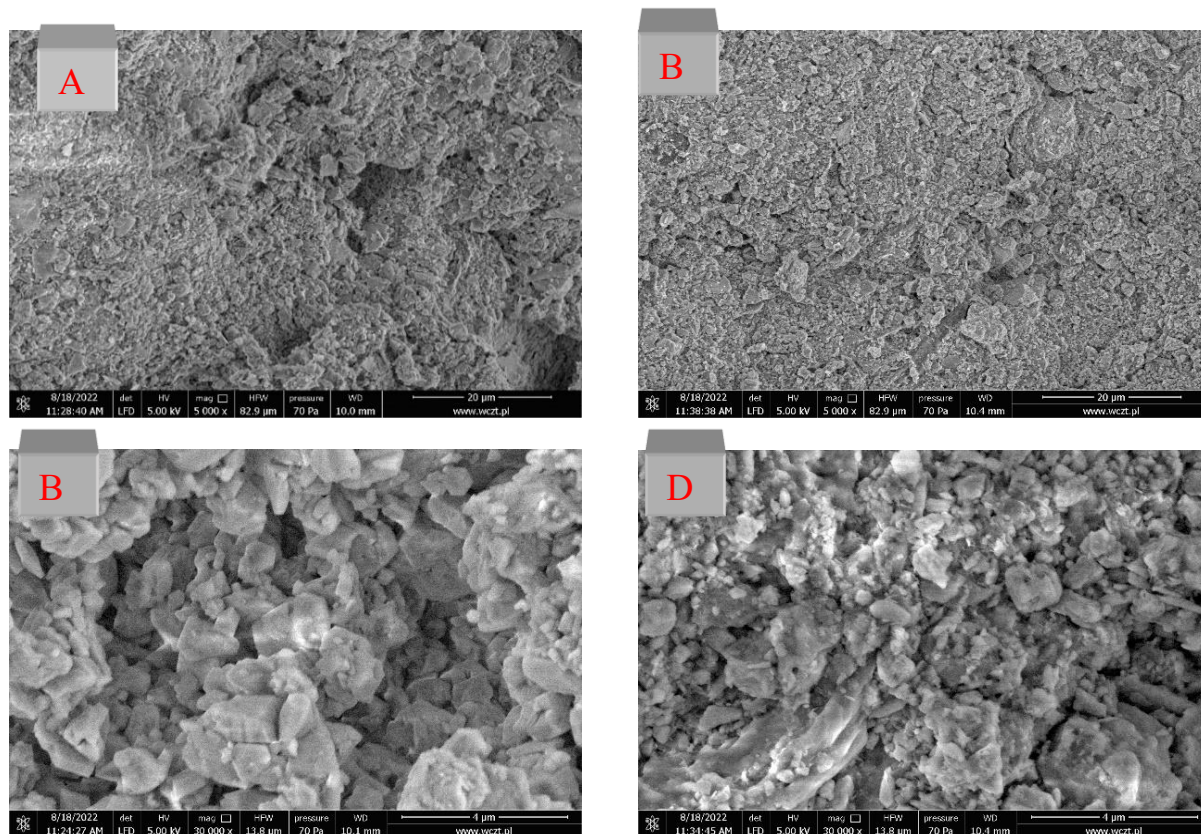
Również całkowita ilość jonów fluorkowych usuniętych z roztworu nie wykazała znaczących różnic między pomiarami w najszybszym i najwolniejszym zastosowanym przepływie (Rysunek 25). Podczas badania zastosowano 6 różnych prędkości przepływu: 2,5; 4,5; 5,5; 7,5; 15 oraz 25 mL/min.



Rysunek 25. Wykres masy zaadsorbowanego fluorku w zależności od prędkości przepływu roztworu fluorku sodu.

6.2.5 Analiza morfologii sorbentu przy użyciu techniki SEM EDS

Analiza techniką skaningowej mikroskopii elektronowej pozwoliła na obserwację morfologii powierzchni granulatu wykonanego z kompozytu WP z klarownika i szlamu papierniczego. Analizie poddano surowy materiał, a także ten po reakcji z fluorem. Zdjęcia z mikroskopu SEM przedstawiono na Rysunku 26. Rysunek A przedstawia zdjęcie „świeżej” granuli, niepoddanej jeszcze reakcji z jonami fluorków, w powiększeniu 5000 x. Rysunek B przedstawia zdjęcie tej samej granuli w powiększeniu 30000 x. Analogicznie zdjęcia C i D posiadają takie same powiększenia jak A i B, z tą różnicą, że przedstawiają morfologię granuli po reakcji z fluorem.



Rysunek 26. Zdjęcia wykonane za pomocą SEM sorbentu na bazie wapna posodowego z klarownika: A i B sorbent przed reakcją C i D sorbent po reakcji z fluorem

Analiza zdjęć SEM badanego materiału nie wykazała istotnych różnic w morfologii przed i po reakcji. Może to świadczyć o tym, że puste przestrzenie, które mogłyby się tworzyć podczas „wytrawiania” węgla wapnia przez fluor, są zajmowane przez strącający się fluorek wapnia. Obecność włókien celulozowych zapewnia swobodny przepływ cieczy, a wytracający się fluorek wapnia pozostaje w sorbencie, dzięki czemu

można wyeliminować problem usuwania osadu, który pojawia się przy stosowaniu konwencjonalnej metody strącania. Ponadto, pozostanie wytrąconego fluorku wapnia w materiale pozytywnie wpływa na jego odporność mechaniczną, co może mieć pozytywne znaczenie przy ewentualnym dalszym wykorzystaniu, gdyż zużyty sorbent może być zastosowany na przykład jako dodatek/napelniacz, do materiałów budowlanych, podobnie jak szlamy papiernicze [170].

6.3 Zastosowanie wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego

Podczas określania charakterystyki różnych rodzajów wapna posodowego zaobserwowano, że WP z produkcji mleka wapiennego w połączeniu z drobnoziarnistymi materiałami krzemionkowymi, wykazuje lekkie właściwości pucolanowe (pucolan to materiał krzemionkowy lub krzemionkowo-glinowy, który w postaci drobnoziarnistej i w obecności wilgoci reaguje chemicznie z wodorotlenkiem wapnia, tworząc związki o właściwościach wiążących). W związku z tym, podjęto próby wykorzystania go jako składnik syntetycznych kruszyw budowlanych. Naturalnym kierunkiem poszukiwań było budownictwo drogowe. Od wielu lat prowadzi się badania nad możliwością zastosowania różnego rodzaju materiałów odpadowych, pochodzących z różnych procesów technologicznych, przy prowadzeniu prac towarzyszących budowie dróg.

6.3.1 Komponenty stosowane do opracowania nowych mieszanek spoiw

6.3.1.1 Charakterystyka pyłu z bypass/pyłu piecowego

Pył z bypass/ pył piecowy jest produktem ubocznym powstającym podczas wypalania klinkieru w cementowniach. Powstaje on w wyniku utworzenia wewnętrznego obiegu składników lotnych, który polega na wyprowadzeniu części składników lotnych z instalacji poza piec za pomocą bypass, którego celem jest utrzymywanie chloru na poziomie poniżej 1,3% i SO_3 poniżej 2% [171].

Popiół z bypass uzyskał status produktu ubocznego oraz został zarejestrowany w systemie REACH (System REACH, czyli Rozporządzenie (WE) Nr 1907/2006, to pakiet legislacyjny obowiązujący na terenie Europejskiego Obszaru Gospodarczego którego celem jest zwiększenie bezpieczeństwa zarządzania chemikaliami [172]). Obecnie jest przekazywany odbiorcom do dalszego wykorzystania w branży budowlanej i wydobywczej. Zgodnie z normą PN-EN 197-1 [173]. Jednym z możliwych sposobów zagospodarowania pyłów bypassowych, jest ich wykorzystanie w budownictwie.

Ogólnie biorąc pył z bypass można opisać jako złożoną kombinację bardzo drobnych cząstek nieorganicznych, oddzielonych od gazów wylotowych powstałych podczas wytwarzania klinkieru cementowego, który produkuje się przez przetwarzanie w procesie termicznym surowców.

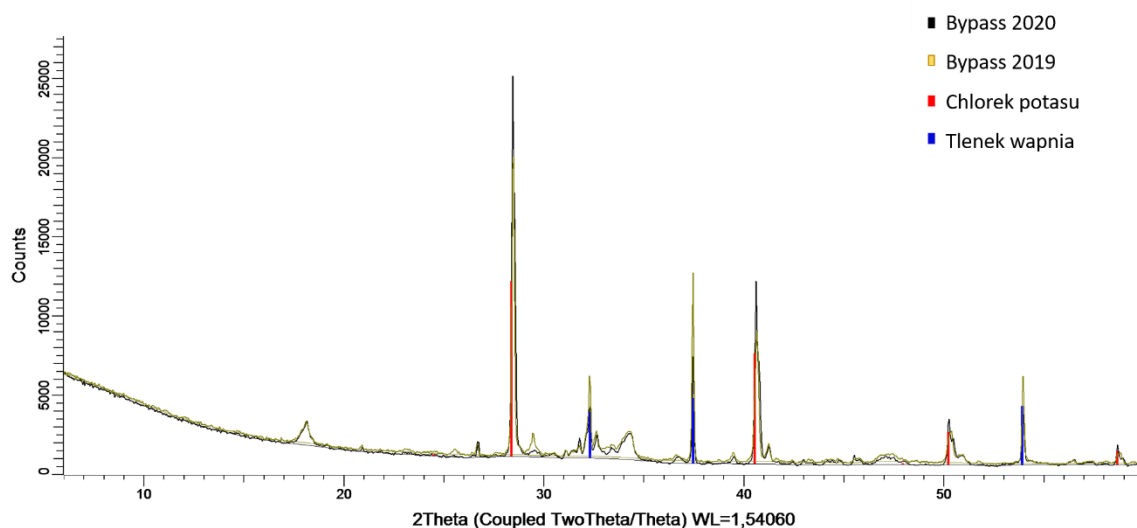
Z karty charakterystyki produktu wynika, że główne składniki tego pyłu występujące w stężeniach powyżej 10% to:

- alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ lub Ca_3SiO_5),
- belit ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ lub Ca_2SiO_4),
- glinian ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ lub $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$),
- ferryt ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ lub $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$),
- inne fazy klinkierowe: CaO , CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaAl}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_{32}$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_{32}$, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Fe}_2\text{O}_{15}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ oraz inne pośrednie gliniany wapniowe i krzemiany wapniowe,
- surowce (np. CaCO_3 , SiO_2 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$): 1-100%,
- chlorki alkaiczne (np. KCl , NaCl , CaCl_2): 0-55%,
- siarczany alkaiczne (np. CaSO_4 , K_2SO_4): 0-55%,
- inne minerały (MgO , $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)\text{CO}_3$): 0-40%.

W badanych próbkach pyłu z bypass obejścia oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne, które były kluczowe dla potencjalnych przyszłych zastosowań:

- pH = 12,83 - 12,97,
- sucha masa = 99,7 – 99,9 %,
- TDS = 27,6 – 33,2 [g soli/ 100 g osadu],
- jony Cl^- = 11,4 – 15,7 [g/100g osadu],
- jony Ca^{2+} rozpuszczalne w wodzie = 1,2 – 1,5 [g/100g osadu].

Za pomocą techniki dyfrakcji rentgenowskiej XRD określono obecność podstawowych związków krystalicznych w próbce. Na Rysunku 27 zaprezentowano dyfraktogram dwóch różnych próbek pyłu z bypass. Kolorem czerwonym oznaczono sygnały dyfrakcyjne pochodzące od chlorku potasu, natomiast kolorem niebieskim - sygnały pochodzące od tlenku wapnia.



Rysunek 27. Dyfraktogramy 2 różnych próbek pyłu z bypassu. Kolor czarny- bypass 2020, kolor żółty – bypass 2019 (pozostałymi kolorami zaznaczono refleksy dyfrakcyjne poszczególnych związków)

Wysoka zawartość związków rozpuszczalnych $TDS=30\pm 3\%$ występuje głównie w postaci soli chlorkowych, co również potwierdza badanie dyfrakcji rentgenowskiej i sugeruje, że materiał ten posiada duży potencjał aplikacyjny do stabilizacji dróg [174], [175].

6.3.1.2 Popiół z biomasy

Spalanie biomasy, tak jak paliw konwencjonalnych, powoduje powstawanie stałych ubocznych produktów. Szacuje się, że około 480 milionów ton popiołu ze spalania i współspalania biomasy może zostać wygenerowane na całym świecie co roku, przy założeniu, że ilość spalanej biomasy wnosi 7 miliardów ton/rok [176], [177]. Wpływ na wykorzystanie odpadów ze spalania i współspalania biomasy mają ich właściwości fizykochemiczne, które z kolei zależą przede wszystkim od rodzaju biomasy oraz technologii spalania. Wszystkie te czynniki sprawiają, że odpady powstałe po spalaniu biomasy posiadają bardzo różnorodne i zmienne właściwości. Znaczną część tych odpadów stanowią popioły lotne, których zmienne składy chemiczne i fazowe czynią je trudnymi do zagospodarowania [178-179].

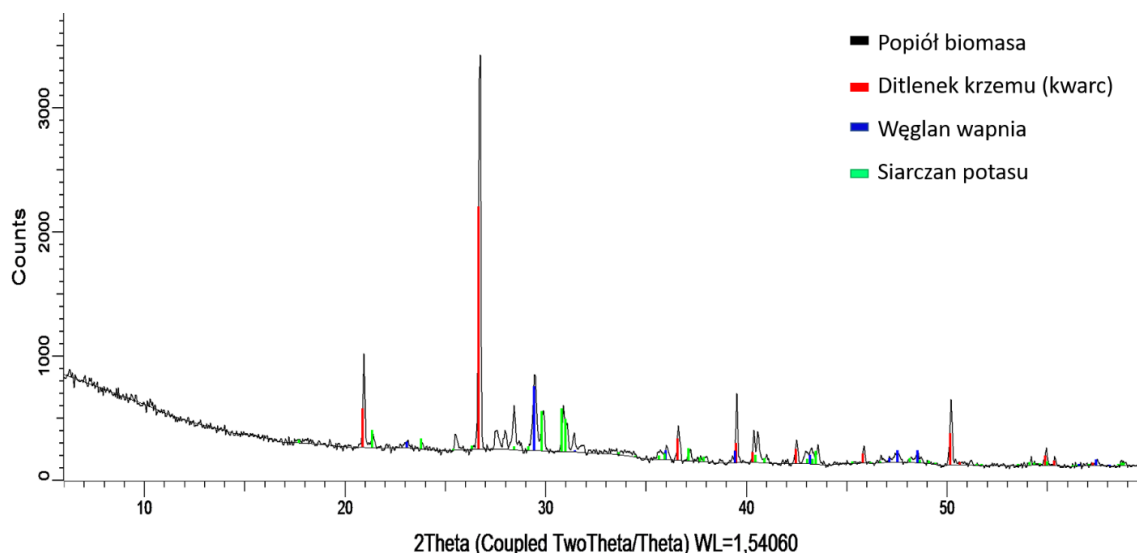
Próbka popiołu z biomasy charakteryzowała się alkalicznym $pH=12,66$ oraz zawartością rozpuszczalnych soli na poziomie 9,2 [g soli / 100 g osadu]. W celu określenia toksyczności badanego popiołu wykonano analizę zawartości metali ciężkich w wyciągu wodnym z badanej próbki. Oznaczono również pierwiastki mniej toksyczne, które są

pożądane w przypadku zastosowania popiołów z biomasy w rolnictwie, a także ich zawartość ma wpływ na wysokoalkaliczny odczyn popiołu. Pomiaru zawartości pierwiastków dokonano w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu, za pomocą spektrometru mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS NexION 300d. Zawartość poszczególnych pierwiastków podano w Tabeli 9.

Tabela 9. Pomiar składu pierwiastkowego wykonany techniką ICP próbki popiołu z biomasy dla wyciągu wodnego (stosunek osadu do wody 1:10)

Symbol pierwiastka		Jednostka
Pb	[ppb]	<1
As		24
Ni		<1
Cu		11
Cr		369
Al.		93
Mn		<1
Mg		86
Ca	[ppm]	207,8
K		274,26
P		0,815

Dyfraktogram próbki popiołu przedstawiony na Rysunku 28 wskazuje na dużą zawartość krystalicznej krzemionki (kwarc), oraz niewielkie ilości węgla wapnia, oznaczone na dyfraktogramie kolorem niebieskim, i siarczanu potasu, oznaczonego kolorem zielonym.



Rysunek 28. Dyfraktogram próbki popiołu z biomasy. Kolorem czarnym oznaczono refleksy dyfrakcyjne popiołu, kolorem czerwonym –refleksy pochodzące od krzemionki, niebieskim - węglanu wapnia, zielonym- siarczan potasu

6.3.1.3 Charakterystyka ługu pokryształacyjnego powstającego w procesie przetwarzania kwasu fluorokrzemowego (szlam fluorkowy)

Ług pokryształacyjny jest odpadem, który powstał w wyniku produkcji fluorku glinu, przeznaczonego jako surowiec do produkcji aluminium. W latach 1970-1991 ówczesne Poznańskie Zakłady Chemiczne im dr. R. May’a w Luboniu, później Zakłady Chemiczne LUBOŃ Sp. z o.o., a obecnie LUVENA SA, były jego jedynym producentem w Polsce. Przy produkcji tego związku utylizowano kwas fluorokrzemowy pochodzący z produkcji nawozów fosforowych w czterech innych fabrykach. Odpad z tej produkcji stanowi mieszaninę fluorku glinowego i krzemionki wraz ze związkami wapnia i kwasu fluorokrzemowego. Od 1972 r. do roku 1991 odpad był gromadzony w zbiorniku bezodpływowym na terenie firmy [180].

Obecnie odpad występuje w postaci stałego, lekko zbrylonego osadu. Według informacji wytwórcy odpadu ogólny skład jest następujący:

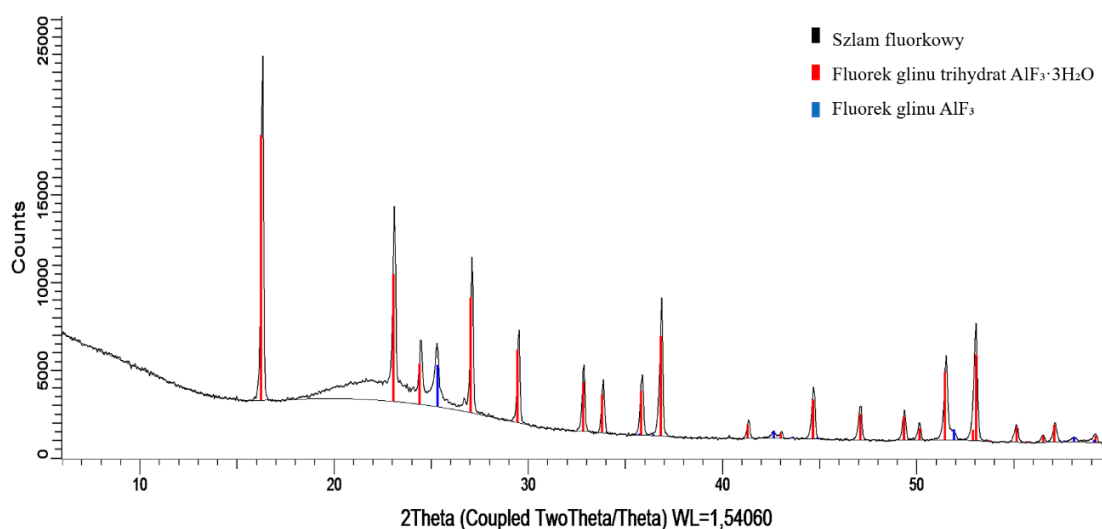
- Krzemionka 30-35 %,
- Tlenek glinu 5-10 %,
- Kwas heksafluorokrzemowy 2-2,2 %,
- Fluorek glinu 8-10 %,
- Fluorek wapnia do 5%,

- Woda w formie związanej oraz wilgoci - ok 45-55%.

Bieżąco wykonywane analizy odpadu wykazały, że obecne stężenie fluorków w standardowym wyciągu wodnym (L:S = 10:1), w zależności od miejsca pobrania próbki, wynosi od 1000 do ponad 3000 mg/L, natomiast wartość pH waha się w zakresie 2,8-4,5.

W ustawie o odpadach (Dz. U. 2013 r., poz. 21), w załączniku 4 punkt 20, nieorganiczne związki fluoru, z wyjątkiem fluorku wapnia, są wymieniane jako składniki, które mogą powodować, że odpady są odpadami niebezpiecznymi.

Na Rysunku 29 umieszczono dyfraktogram próbki szlamu fluorkowego. Materiał ten charakteryzuje się silnymi sygnałami dyfrakcyjnymi fluorku glinu. Nie stwierdzono obecności innych związków.



Rysunek 29. Dyfraktogram próbki szlamu fluorkowego. Kolorem czarnym oznaczono pasma dyfrakcyjne szlamu fluorkowego, kolorami czerwonym i niebieskim oznaczono pasam należące do fluorku glinu

6.4 Opracowanie nowych mieszanek spoiw

Na podstawie wstępnych badań wytypowano składniki do przygotowania mieszanek mogących mieć zastosowanie jako nowe spoiwa hydrauliczne, a następnie wykonano mieszanki z ich udziałem. Właściwości przerobowe mieszanek zestawiono w Tabeli 10. Wszystkie otrzymane mieszanki, po wysuszeniu wykazywały wzrost twardości. Po zanurzeniu w wodzie nie rozpadały się lub rozpadały się w niewielkim stopniu.

Wykonano mieszanki o następującym składzie (Tabela 10).

Tabela 10. Skład badanych mieszanek spoiw

Nr mieszanki	Skład	Stosunek masowy	Uwagi własne
I	WP z produkcji mleka wapiennego :szlam fluorkowy	1:1	masa bardzo szybko tężeje
II	WP z oczyszczania solanki : szlam fluorkowy	1:1	po 3 dniach, konsystencja „mazista”, bardzo wolno schnie
III	WP z produkcji mleka wapiennego: popiół z biomasy	1:1	konsystencja płynnej pasty, mieszanina zastygła po 4 dniach
IV	WP z produkcji mleka wapiennego: pył z bypassu	1:1	mieszanina silnie się ogrzewa, półpłynna konsystencja, rozplývająca się w naczyniu do formowania. Masa zastygła po 5 dniach
V	WP z oczyszczania solanki: mechaniczny odrzut z makulatury	1:0,5	mieszanina daje się formować w określony kształt
VI	WP z oczyszczania solanki : mechaniczny odrzut z makulatury: cement	1:0,5:0,07	po dodaniu cementu masa uległa zbryleniu, dodano więc dodatkowe 100 ml wody na 2 kg gotowej mieszanki.
VII	WP z oczyszczania solanki : mechaniczny odrzut z makulatury : bypass	1:0,5:0,18	po dodaniu popiołu z bypassu mieszanka przestała być urabialna, konieczne było dodanie wody
VIII	WP z oczyszczania solanki : piasek : cement	1:1:0,15	zwięzła masa dająca się formować w określony kształt

Z mieszanek wskazanych w tabeli powyżej wykonano kształtki cylindryczne, które po okresie pielęgnacji (28 dni) zostały poddane dalszej ocenie.

Mieszanki były następujące:

- I** WP z produkcji mleka wapiennego: szlam fluorkowy - wykazuje dużą twardość, nie rozpada się po zanurzeniu w wodzie (Rysunek 30),
- II** WP z oczyszczania solanki: szlam fluorkowy - posiada zwięzłą strukturę, jednak bardzo kruche, rozpada się po zanurzeniu w wodzie, sprawia wrażenie „puchu”,
- III** WP z produkcji mleka wapiennego: popiół z biomasy – duża twardość, nie rozpada się po zanurzeniu w wodzie, na powierzchni pojawiają się wykwity solne,
- IV** WP z produkcji mleka wapiennego: pył z bypassu duża twardość oraz kruchość, stabilne po zanurzeniu w wodzie (Rysunek 30),
- V** WP z oczyszczania solanki: mechaniczny odrzut z makulatury - duży skurcz podczas suszenia, nie zachowuje litej struktury, posiada duże przestrzenie powietrza wewnątrz swojej struktury, boki walca przykleiły się do ściany kształtki, utrudnione wyciąganie, odporny na złamania (Rysunek 30),
- VI** WP z oczyszczania solanki: mechaniczny odrzut z makulatury, cement – struktura dużo gładsza niż w przypadku próbki nr V, wyjęcie walca z cylindrycznej kształtki dużo łatwiejsze,
- VII** WP z oczyszczania solanki: mechaniczny odrzut z makulatury: bypass – gładka powierzchnia ścian walca, duża odporność na złamania,
- VIII** WP z oczyszczania solanki: piasek: cement - próbka bardzo krucha, o gładkich ścianach (Rysunek 30).



Rysunek 30. Przykładowe zdjęcia próbek kompozytów wykonanych z I - WP z produkcji mleka wapiennego I- szlamu fluorkowego, IV - WP z produkcji mleka wapiennego i pyłu z bypassu, V - WP z oczyszczania solanki i szlamu papierniczego, VII- WP z oczyszczania solanki oraz piasku i cementu

Badania wytrzymałościowe wykonane w laboratorium badawczym Przedsiębiorstwa Budowlanego „Waciński” wykazały, że sporządzone mieszanki nie spełniają norm określających spoiwa drogowe, jednakże posiadają inne interesujące właściwości. Dodatek szlamów papierniczych powodował osiągnięcie wytrzymałości mechanicznej równoważnej typowym próbkom gruntu z dodatkiem 10% cementu, próbki zawierające pył z baypassu oraz popiół z biomasy osiągnęły dobrą wytrzymałość na ściskanie, natomiast próby wodoprzepuszczalności nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Najbardziej obiecująca okazała się mieszanka wykonana z WP z otrzymywania mleka wapiennego oraz szlamu fluorkowego. Posiadała ona dobrą odporność mechaniczną, zachowywała stabilność po zanurzeniu w wodzie, jednakże posiada zbyt małą gęstość nasypową równą $1,1 \text{ g/cm}^3$. Gęstość nasypowa wymagana dla kruszyw drogowych wynosi $1,4 \text{ g/cm}^3$.

Jednakże, na podstawie wyżej opisanych obserwacji do dalszych badań wytypowano mieszankę nr I, składającą się z WP z produkcji mleka wapiennego oraz szlamu fluorkowego, jako mieszankę do unieszkodliwienia odpadu zawierającego wysokie stężenie fluoru, jakim niewątpliwie jest wyżej wspomniany szlam fluorkowy.

6.4.1 Kompozyt z wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego i szlamu fluorkowego

Szlam fluorkowy, powstający w procesie przetwarzania kwasu fluorokrzemowego, jest kwalifikowany jako odpad niebezpieczny ze względu na wysokie stężenia jonów fluorowych. Mieszanka tego materiału z WP z produkcji mleka wapiennego w pełni wykorzystuje właściwości i reaktywność wapna posodowego.

W literaturze można spotkać określenia zestalanie, kondycjonowanie, stabilizacja, wiązanie, immobilizacja, utrwalanie, przy czym zasadniczo nie określa się szczegółowo znaczenia poszczególnych pojęć. Stabilizowanie, zgodnie z definicją zawartą w Katalogu odpadów (Dz. U. z 2020 roku, poz. 10, przypis 1 pkt 4) [169], to proces, który zmienia cechy niebezpieczne składników w odpadach i przekształca odpady niebezpieczne w odpady inne niż niebezpieczne.

Podstawowym problemem, związanym z unieszkodliwieniem odpadowego szlamu fluorkowego, jest obniżenie zawartości rozpuszczalnych, nieorganicznych związków fluoru do wartości dopuszczalnych przepisami oraz podwyższenie pH do wartości ok. 6,5-9, co umożliwia jego dalsze przetworzenie i wykorzystanie (recykling), np. jako kruszywo lub materiał rekultywacyjny.

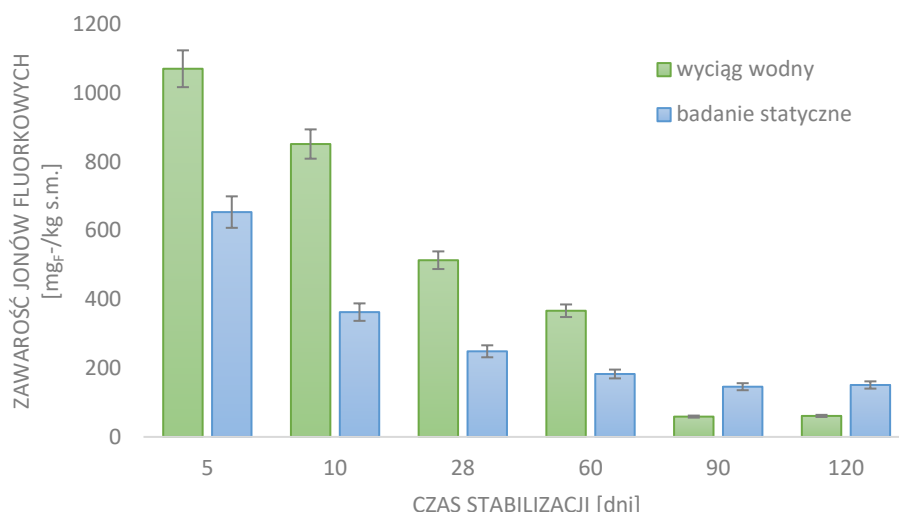
W przypadku wykorzystania przetworzonego odpadu jako materiał rekultywacyjny, przepisy dotyczące oceny zanieczyszczenia gleby nie określają dopuszczalnych stężeń fluorków [181]. Jednakże stosowanie takich materiałów nie może prowadzić do zanieczyszczenia żadnego z elementów środowiska naturalnego, w szczególności wód gruntowych, a fluorki są zaliczane do substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, których obecność powinna być ograniczana.

W celu sprawdzenia wymywalności jonów fluorkowy ze zestabilizowanego szlamu fluorkowego wykonano wyciągi wodne (L:S 1:10) zestalonego produktu w różnych odstępach czasu od stabilizacji. Zestalone próbki pozostawiono zanurzone w wodzie destylowanej, mierząc stężenie fluoru w odstępach czasu. Wyniki przedstawionego eksperymentu przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Zmiana stężenia jonów fluorkowych wymytych ze zestabilizowanego szlamu fluorkowego

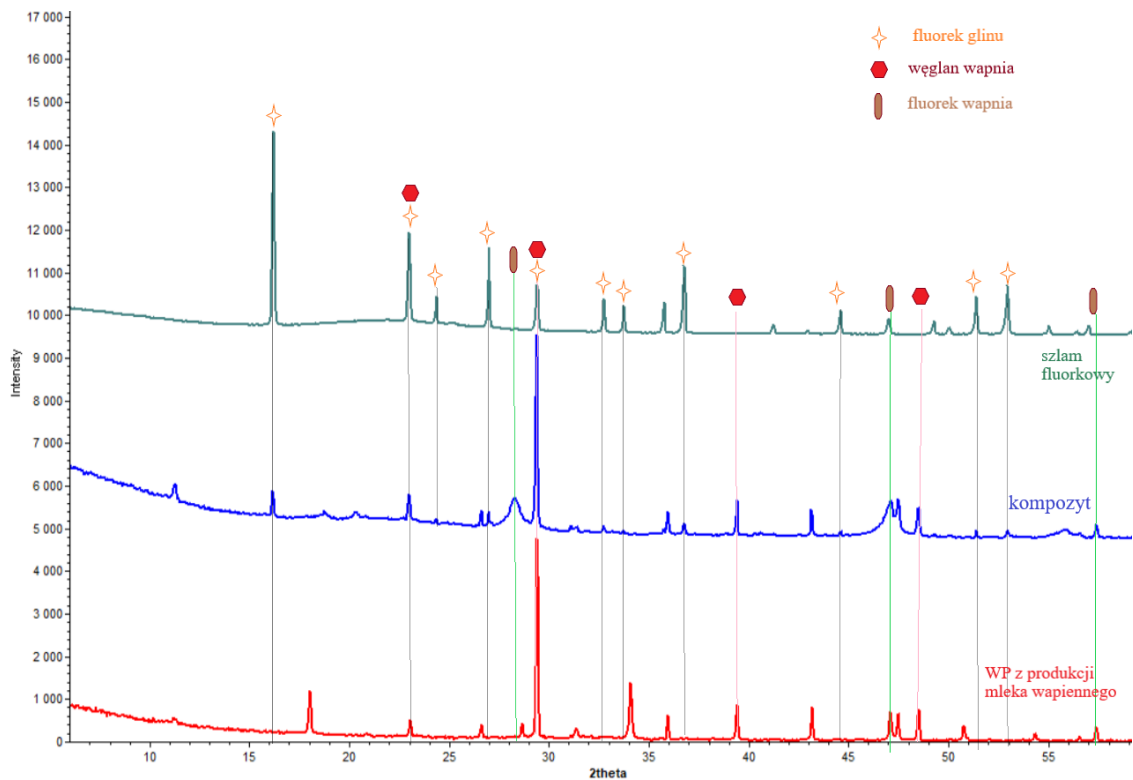
Czas stabilizacji	Stężenie jonów fluorkowych w odcieku wodnym	Zawartość rozpuszczalnych jonów fluorkowych w zastabilizowanym szlamie fluorkowym	Zawartość rozpuszczalnych jonów fluorkowych w zastabilizowanym szlamie fluorkowym, moczonym w wodzie
	[mg/dm ³]	[mgF ⁻ /kg s.m.]	[mgF ⁻ /kg s.m.]
Tego samego dnia	799,7	7997	-
5 dni	107,1	1071	654
10 dni	85,2	852	363
28 dni	51,4	514	249
60 dni	36,7	367	183
90 dni	5,9	59	146
120 dni	6,1	61	151

Różnice w zawartości ilości rozpuszczalnych jonów fluoru w badanych roztworach przedstawionych w Tabeli 11, oraz zaprezentowanych na Rysunku 31, wynikają z szybkości wymiany jonowej, na którą największy wpływ w badanym materiale ma współczynnik dyfuzji jonów w cieczy, różnicy stężeń jonów w cieczy i na powierzchni ziarna, oraz współczynnik dyfuzji w ziarnach materiału, który jest 5-10 razy mniejszy od współczynnika dyfuzji w cieczy. Im większe usieciwienie ciała stałego, tym współczynnik dyfuzji jest mniejszy [182].



Rysunek 31. Wykres zmiany stężenia jonów fluorkowych [mg_F-/kg s.m.] wymytych ze zestabilizowanego szlamu fluorkowego w zależności od czasu stabilizacji

Badanie wpływu dodatku wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego na unieszkodliwienie jonów fluorkowych w szlamie fluorkowym (Rysunek 31) pokazuje, że WP z produkcji mleka wapiennego jest dobrym materiałem do unieszkodliwiania jonów fluorkowych. Ponadto, nawet w przypadku długotrwałego namaczania powstałego kompozytu w wodzie, stężenie jonów fluorkowych po 60 dniach utrzymywało się na poziomie zbliżonym do rozpuszczalności fluorku wapnia (16 mg/dm³ w 20°C). Na Rysunku 32 przedstawiono dyfraktogramy próbek WP z produkcji mleka wapiennego, szlamu fluorkowego oraz kompozytu wykonanego z tych dwóch materiałów. Sygnały dyfrakcyjne potwierdzają, że fluor w postaci fluorku glinu, obecny w szlamie fluorkowym po reakcji z wapnem posodowym prawie całkowicie przekształcił się w fluorek wapnia. Oznacza to, że wytworzenie kompozytu na bazie WP z mleka wapiennego jest dobrą metodą neutralizacji jonów fluorkowych w szlamie fluorkowym.



Rysunek 32. Dyfraktogram próbki szlamu fluorkowego- kolor zielony, kompozytu – niebieski, WP z produkcji mleka wapiennego- czerwony

Wyodrębnienie wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego jako osobnej frakcji pozwala na wykorzystanie jego specyficznych właściwości do tworzenia nowych kompozytów, a nawet pozwala na użycie jako jeden z komponentów innego materiału odpadowego o znamionach odpadu niebezpiecznego co może mieć pozytywny wpływ na środowisko.

6.5. Zastosowanie wapna posodowego z oczyszczania solanki

Ten rodzaj wapna posodowego powstaje na etapie oczyszczania solanki otrzymywanej przez ługowanie wodą pokładów soli kamiennej. Zanieczyszczenia w postaci związków wapnia, magnezu, żelaza, siarczanów i krzemionki usuwa się przez ich wytrącanie wodorotlenkiem wapnia oraz węglanem sodu. Powstające osady, z uwagi na wysoką zawartość wapnia, też są określane jako wapno posodowe i zazwyczaj były odprowadzane z innymi strumieniami wapna posodowego, na laguny. Obecnie są zazwyczaj oddzielane na prasach filtracyjnych. Charakteryzują się bardzo wysokim zasoleniem, i jak wykazały badania, zawartość chlorków często dochodzi do 20 % w suchej masie.

Jak wynika z przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy badań, ten rodzaj wapna posodowego nie nadaje się do wykorzystania w sposób wskazany dla wapna z klarowników czy wapna z procesu otrzymywania mleka wapiennego. Jednakże badania dotyczące wykorzystania wapna posodowego do stabilizacji gruntów w drogownictwie wskazują, że ten kierunek wykorzystania, szczególnie w przypadku gruntów spoistych (iły i gliny), jest bardzo obiecujący, właśnie ze względu na dużą zawartość elektrolitów. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych, szeroko zakrojonych badań, ze szczególnym uwzględnieniem prac w warunkach rzeczywistych, poligonowych.

Podsumowanie i wnioski

Otrzymywanie sody metodą Solvaya jest znane od prawie 150 lat. Nadal jednak wprowadzane są modyfikacje zwiększające efektywność procesu. Jedną z takich modyfikacji było wprowadzenie pras filtracyjnych do odwadniania osadów podestylacyjnych, zamiast odwadniania ich, wraz z innymi strumieniami odpadów zawierających wapń, na tzw. lagunach. W efekcie możliwe stało się wyodrębnienie poszczególnych strumieni wapna posodowego, tzn. produktów ubocznych oraz odpadów, których podstawowym składnikiem są związki wapnia. Identyfikacja właściwości wyodrębnionych strumieni umożliwia opracowanie dla nich nowych zastosowań uwzględniających ich specyfikę. Konsekwencją takich działań jest zmniejszenie ilości powstających odpadów, a nawet całkowita ich eliminacja, co jest celem koncepcji Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ).

W trakcie realizacji niniejszej pracy doktorskiej, przeprowadzono szczegółową analizę procesu produkcyjnego sody metodą Solvaya, realizowanego w zakładach należących do Ciech Soda Polska, co umożliwiło wskazanie konkretnych etapów produkcji, w których powstają różne rodzaje wapna posodowego. Określenie źródła pochodzenia danego rodzaju wapna jest istotne ze względu na różnice w składzie oraz właściwościach danej frakcji.

Na podstawie przeprowadzonych badań, wyodrębniono trzy podstawowe strumienie wapna posodowego, w istotny sposób różniące się właściwościami:

1. odpady powstających na etapie oczyszczania solanki,
2. odpady powstające na etapie wypalania kamienia wapiennego i otrzymywania mleka wapiennego
3. odpady powstające na etapie oddzielania z płynu podestylacyjnego fazy stałej tworzącej się podczas regeneracji amoniaku, gdzie można wyodrębnić następujące frakcje :
 - wapno posodowe mokre – spełniające wszystkie wymogi wapna nawozowego;
 - wapno posodowe pozaklasowe - pochodzące z prasy filtracyjnej, jednakże niespełniające parametrów dla wapna nawozowego i składowane w stawach osadowych;

- wapno posodowe z klarownika – osad z odcieków po prasie filtracyjnej oraz ze stawów osadowych.

Do badań w ramach niniejszej pracy wytypowano trzy różne rodzaje wapna posodowego, powstającego na różnych etapach produkcji sody kalcynowanej:

- wapno posodowe z oczyszczania solanki,
- wapno posodowe z produkcji mleka wapiennego
- wapno posodowe z klarownika.

Na podstawie analizy stanu techniki, a także na podstawie wstępnego rozeznania potencjalnych możliwości zastosowania uznano, że jednym z najbardziej obiecujących kierunków wykorzystania wskazanych frakcji wapna posodowego, może być zastosowanie w nowych materiałach stosowanych do unieszkodliwiania i usuwania zanieczyszczeń fluorkowych ze środowiska.

W celu wzmocnienia potencjału aplikacyjnego takich materiałów, zastosowano również inne materiały odpadowe, takie jak szlasy papiernicze, pył z by-passów, popiół z biomasy oraz szlam fluorkowy z procesu przetwarzania kwasu fluorokrzemowego.

Badania wykazały, że wapno posodowe z klarownika jest bardzo dobrym materiałem do unieszkodliwiania jonów fluorkowych. Wysoka zawartość chlorku wapnia, a także drobnoziarnisty charakter pozytywnie wpływają na proces wytrącania jonów fluorkowych. Podstawową wadą jest niska wodoprzepuszczalność takiego materiału. W wyniku przeprowadzonych badań, zaproponowano sorbent do unieszkodliwiania jonów fluorkowych, który eliminuje problem przepływu wody.

Okazało się, że naniesienie wapna posodowego na włóknisty materiał w postaci szlamów papierniczych, umożliwia dobre jego rozprowadzenie na powierzchni włókien celulozowych. Dzięki temu powierzchnia ziaren wapna jest łatwo dostępna dla jonów fluorkowych, a jednocześnie wytracający się fluorek wapnia pozostaje w sorbencie, co ogranicza zatykanie/zaklejenie powierzchni złoża i hamowanie przepływu oczyszczanych cieczy.

Wskazano także, że zużyty kompozyt wapna posodowego i szlamów papierniczych może być zastosowany jako materiał budowlany.

W przypadku wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego zaobserwowano, że w połączeniu z drobnoziarnistymi materiałami krzemionkowymi wykazuje właściwości

pucolanowe (pucolan to materiał krzemionkowy lub krzemionkowo-glinowy, który w postaci drobnoziarnistej i w obecności wilgoci reaguje chemicznie z wodorotlenkiem wapnia, tworząc związki o właściwościach wiążących). Na tej podstawie opracowano nowe syntetyczne kruszywo budowlane, szczególnie do stosowania w budownictwie drogowym.

Jako materiał krzemionkowy wykorzystano odpadowy szlam fluorkowy. Otrzymany kompozyt charakteryzuje się dobrymi właściwościami użytkowymi a jednocześnie bardzo skutecznie unieszkodliwia jony fluorkowe, co oznacza, że wytworzenie kompozytu na bazie wapna posodowego z procesu otrzymywania mleka wapiennego jest dobrą metodą neutralizacji jonów fluorkowych zawartych w szlamie fluorkowym i umożliwia uzyskanie syntetycznego kruszywa o dobrych parametrach użytkowych.

Opracowany kompozyt, dzięki wykorzystaniu specyficznych właściwości wapna posodowego z produkcji mleka wapiennego umożliwia zagospodarowanie szlamów fluorkowych, klasyfikowanych jako odpad niebezpieczny, co może mieć pozytywny wpływ na środowisko.

Badania spoiw drogowych wykonane w laboratorium badawczym Przedsiębiorstwa Budowlanego „Waciński” wykazały, że mieszanki zawierające wapno posodowe nie spełniają norm określających spoiwa drogowe, jednakże posiadają inne interesujące właściwości. Dodatek szlamów papierniczych powodował osiągnięcie wytrzymałości mechanicznej równoważnej typowym próbkom gruntu z dodatkiem 10% cementu, a próbki zawierające pył z bypassu oraz popiół z biomasy osiągnęły dobrą wytrzymałość na ściskanie.

Na obecnym etapie badań, nie udało się wskazać jednoznacznie pozytywnych efektów wykorzystania wapna posodowego z procesów oczyszczania solanki. Jednakże badania dotyczące stabilizacji gruntów w drogownictwie wskazują, że ten kierunek wykorzystania, szczególnie w przypadku gruntów spoistych (iły i gliny), jest bardzo obiecujący, właśnie ze względu na dużą zawartość elektrolitów. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych, szeroko zakrojonych badań, ze szczególnym uwzględnieniem prac w warunkach rzeczywistych, poligonowych.

Reasumując, celem niniejszej pracy, który został w pełni osiągnięty, było wykorzystanie wapna posodowego do wytworzenia nowych materiałów mających duży potencjał aplikacyjny.

Wapno posodowe opisywane w literaturze fachowej, zazwyczaj jest traktowane jako ogólne pojęcie produktu ubocznego/odpadu, powstającego w procesie produkcji sody kalcynowanej, z pominięciem dokładnego źródła powstania w procesie technologicznym. W konsekwencji opis składu i właściwości takiego materiału jest niejednoznaczny.

Zróżnicowanie podejście do różnych frakcji wapna posodowego jako odmiennych, niezależnych materiałów pozwoliło na lepsze określenie właściwości i cech charakterystycznych poszczególnych frakcji, co z kolei przełożyło się na bardziej optymalne wskazanie nowych zastosowań, wykorzystujących cechy charakterystyczne poszczególnych frakcji.

W wyniku przeprowadzonych badań udało się uzyskać nowe materiały, które pozwalają na wykorzystanie frakcji wapna posodowego, dotychczas nie znajdujących optymalnego wykorzystania. Ich szerokie zastosowanie, poza wprowadzeniem do praktyki gospodarczej idei GOZ, może mieć pozytywny wpływ na środowisko.

Rezultatem prac wykonanych w ramach niniejszego doktoratu wdrożeniowego są m. in. 4 zgłoszenia patentowe dokonane na rzecz Przedsiębiorstwa Budowlanego „Waciński”

- Sorbent, zwłaszcza do usuwania z roztworów wodnych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych soli oraz sposób jego otrzymywania, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440956 (14.04.2022),
- Sposób usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440957(14.04.2022),
- Sposób zagospodarowania wapna posodowego, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440958 (14.04.2022),
- Sposób zagospodarowania szlamów papierniczych, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440959 (14.04.2022).

Spis rysunków

<i>Rysunek 1. Światowa produkcja sody 2019, w podziale na kraje; kolorem żółtym oznaczono kraje, które produkują sodę naturalną i syntetyczną, zielonym produkcję sody tylko naturalnej, niebieskim dane szacunkowe[8].....</i>	<i>- 9 -</i>
<i>Rysunek 2. Schemat otrzymywania węgla sodu metodą Solvaya[11].....</i>	<i>- 11 -</i>
<i>Rysunek 3. Schemat produktów powstających podczas produkcji sody i ich zastosowań....</i>	<i>12 -</i>
<i>Rysunek 4. Schemat produkcji sody metodą Solvaya (na podstawie [13]).....</i>	<i>- 16 -</i>
<i>Rysunek 5. Orientacja cząstek gruntu po wysyceniu jonami sodu oraz wapnia[29]....</i>	<i>- 21 -</i>
<i>Rysunek 6. . Szacunkowa liczba osób narażona na spożywanie wody o podwyższonym stężeniu fluorków (x 103) (na podstawie [60])</i>	<i>- 28 -</i>
<i>Rysunek 7. Wybrane rodzaje odpadów przemysłowych, które są wykorzystywane jako takie adsorbenty. Źródło: opracowanie własne.....</i>	<i>- 33 -</i>
<i>Rysunek 8. Różnica pomiędzy procesem adsorpcji fizycznej oraz adsorpcji chej[153] .</i>	<i>- 36 -</i>
<i>Rysunek 9. Zdjęcie wapna posodowego pozaklasowego (z lewej) oraz klarownika (z prawej). Źródło: wykonanie własne.....</i>	<i>- 56 -</i>
<i>Rysunek 10. Badane rodzaje wapna posodowego, powstającego podczas produkcji sody kalcynowanej.....</i>	<i>- 57 -</i>
<i>Rysunek 11. Rozkład pH wyciągów wodnych wapna posodowego.....</i>	<i>- 60 -</i>
<i>Rysunek 12. Histogram rozkładu wielkości cząstek WP z klarownika i WP z oczyszczania solanki.....</i>	<i>- 65 -</i>
<i>Rysunek 13. Dyfraktogram próbek wapna posodowego.....</i>	<i>- 66 -</i>
<i>Rysunek 14. Materiały/produkty uboczne wykorzystane do badań w celu otrzymania nowych materiałów</i>	<i>- 68 -</i>
<i>Rysunek 15. Wykres zależności zmiany stężenia fluorków od czasu w reakcji z różnymi próbkami zawierającymi wapń</i>	<i>- 69 -</i>
<i>Rysunek 16. Zdjęcia mikroskopowe włókien celulozowych obecnych w szlamie papierniczym (powiększenie X5).....</i>	<i>- 71 -</i>
<i>Rysunek 17. Zdjęcia różnych form sorbentu do neutralizacji jonów fluorkowych, na bazie wapna posodowego;A- cienka płyta o grubości ok 5 mm, B- granulata, C- kostki.....</i>	<i>- 72 -</i>

Rysunek 18. Zdjęcie kolumn do badania wodoprzepuszczalności. Źródło: wykonanie własne	Błąd! Nie zdefiniowano zakładki.
Rysunek 19. Schemat badania wodoprzepuszczalności. Źródło: opracowanie własne. -	74
-	
Rysunek 20. Wykres wodoprzepuszczalności badanych materiałów	75 -
Rysunek 21. Wykres wielkości powierzchni właściwej WP z klarownika oraz sorbentu do neutralizacji fluorków przed i po reakcji z fluorem wyrażona w m^2/g	76 -
Rysunek 22. Wykres wpływu stężenia fluoru na zdolność sorpcyjną badanego sorbentu w zależności od czasu	78 -
Rysunek 23. Schemat badania neutralizacji fluoru podczas przepływu cieczy	79 -
Rysunek 24. Wykres neutralizacji fluoru w zależności od ilości roztworu fluorku sodu przypadająca na 1 gram sorbentu	80 -
Rysunek 25. Wykres masy zaadsorbowanego fluorku w zależności od prędkości przepływu roztworu fluorku sodu.....	80 -
Rysunek 26. Zdjęcia wykonane za pomocą SEM sorbentu na bazie wapna posodowego z klarownika: A i B sorbent przed reakcją C i D sorbent po reakcji z fluorem.....	81 -
Rysunek 27. Dyfraktogramy 2 różnych próbek pyłu z bypassu. Kolor czarny- bypass 2020, kolor żółty – bypass 2019 (pozostałymi kolorami zaznaczono refleksy dyfrakcyjne poszczególnych związków).....	85 -
Rysunek 28. Dyfraktogram próbki popiołu z biomasy. Kolorem czarnym oznaczono refleksy dyfrakcyjne popiołu, kolorem czerwonym –refleksy pochodzące od krzemionki, niebieskim -węglanu wapnia, zielonym- siarczan potasu.....	87 -
Rysunek 29. Dyfraktogram próbki szlamu fluorkowego. Kolorem czarnym oznaczono pasma dyfrakcyjne szlamu fluorkowego, kolorami czerwonym i niebieskim oznaczono pasam należące do fluorku glinu	88 -
Rysunek 30. Przykładowe zdjęcia próbek kompozytów wykonanych z I - WP z produkcji mleka wapiennego I- szlamu fluorkowego, IV - WP z produkcji mleka wapiennego i pyłu z bypassu, V - WP z oczyszczania solanki i szlamu papierniczego, VII- WP z oczyszczania solanki oraz piasku i cementu.....	91 -
Rysunek 31. Wykres zmiany stężenia jonów fluorkowych [mg_F/kg s.m.] wymytych ze zestabilizowanego szlamu fluorkowego w zależności od czasu stabilizacji.....	94 -
Rysunek 32. Dyfraktogram próbki szlamu fluorkowego- kolor zielony, kompozytu – niebieski, WP z produkcji mleka wapiennego- czerwony	95 -

Spis tabel

<i>Tabela 1. Przykładowe stężenia fluorków w wodzie na terenie Polski [63].....</i>	<i>- 28 -</i>
<i>Tabela 2. Zawartość suchej masy w poszczególnych rodzajach wapna posodowego..</i>	<i>- 60 -</i>
<i>Tabela 3. Średnie zawartości wapnia w różnych rodzajach wapna posodowego</i>	<i>- 61 -</i>
<i>Tabela 4. Średnie zawartości chlorków w różnych rodzajach wapna posodowego</i>	<i>- 62 -</i>
<i>Tabela 5. Zawartość rozpuszczalnych soli w suchej masie wapna posodowego.....</i>	<i>- 63 -</i>
<i>Tabela 6. Skład granulometryczny WP z produkcji mleka wapiennego</i>	<i>- 64 -</i>
<i>Tabela 7. Wodoprzepuszczalność badanych materiałów.....</i>	<i>- 74 -</i>
<i>Tabela 8. Zmiany stężenia jonów fluorkowych z zależności od czasu po zastosowaniu sorbentu fluorkowego.....</i>	<i>- 77 -</i>
<i>Tabela 9. Pomiar składu pierwiastkowego wykonany techniką ICP próbki popiołu z biomasy dla wyciągu wodnego (stosunek osadu do wody 1:10).....</i>	<i>- 86 -</i>
<i>Tabela 10. Skład badanych mieszanek spoiw</i>	<i>- 89 -</i>
<i>Tabela 11. Zmiana stężenia jonów fluorkowych wymytych ze zestabilizowanego szlamu fluorkowego.....</i>	<i>- 93 -</i>

Literatura

- [1] „What is soda ash - Kazan Soda Elektrik”. <https://www.kazansoda.com/en/what-is-soda-ash/> (dostęp 07.02.2022).
- [2] Cichy, „Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego - foresight technologiczny" - podsumowanie badań”, *Chemik*, t. 66, nr 3, 2012.
- [3] „CIECH S.A.: Soda kalcynowana” Pobrane z: <https://ciechgroup.com/relacje-inwestorskie/o-ciech/biznes/segment-sodowy/soda-kalcynowana/> (dostęp 03.02.2022).
- [4] „Mineral commodity summaries 2011”. Pobrane z: <http://www.usgs.gov/pubprod> (dostęp: 17.11.2022)
- [5] Kostick, U. Geological Survey, „soda ash”, 2011.
- [6] „Leblanca metoda, Encyklopedia PWN: źródło wiarygodnej i rzetelnej wiedzy”. Pobrane z: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/Leblanca-metoda;3931124.html> (dostęp 31.07.2022).
- [7] „Hous Process for producing Sodium Carbonate - International Baccalaureate Chemistry - Marked by Teachers.com”. Pobrane z: <https://www.markedbyteachers.com/international-baccalaureate/chemistry/hou-a-a-s-process-for-producing-sodium-carbonate.html> (dostęp 17.11. 2022).
- [8] „Soda Ash Statistics and Information | U.S. Geological Survey”. Pobrane z: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/soda-ash-statistics-and-information> (dostęp 07.02.2022).
- [9] Kowalkiewicz, „Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych Poznań 2017”, Poznań, 2017.
- [10] „Powstała największa na świecie instalacja do produkcji sody kalcynowanej”. Pobrane z: <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/powstala-najwieksza-na-swiecie-instalacja-do-produkcji-sody-kalcynowanej> (dostęp 03.02.2022).
- [11] „Metoda Solvaya – Wikipedia, wolna encyklopedia”. Pobrane z: https://pl.wikipedia.org/wiki/Metoda_Solvaya (dostęp 07.11.2022).
- [12] Cichy, „Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego - foresight technologiczny" - podsumowanie badań - *Chemik* - Tom Vol. 66, nr 3, 2012.
- [13] Schmidt-Szałowski, Szafran, Sentek, *Technologia chemiczna*, Wydanie I. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [14] „Kalcynowanie – Wikipedia, wolna encyklopedia”. Pobrane z: <https://pl.wikipedia.org/wiki/Kalcynowanie> (dostęp 31.07.2022).
- [15] Molenda, *Technologia chemiczna*. Warszawa: WSiP, 1993.
- [16] Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765 Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. .

- [17] Dz.U. 2010 nr 183 poz. 1229 Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego.
- [18] Dombek, „Doświadczenia Grupy CIECH S.A. w ochronie środowiska”, lis. 2017. Pobrane z : <https://powermeetings.eu/konferencja/forum-ochrony-srodowiska/wp-content/uploads/sites/18/2017/12/11-Jacek-Dombek-CIECH.pdf>. (dostęp: 27.09.2021)
- [19] Siuta, „Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na składowisku odpadów posodowych w janikowie”, *Inżynieria Ekologiczna*, t. Nr 36, 2014, doi: 10.12912/2081139X.07.
- [20] Nowacki, „Badania nad zastosowaniem wapna posodowego do wytwarzania asfaltobetonu”, *Drogownictwo*, t. 5, s. 155–157, 1975.
- [21] Konik i in., „Sposób otrzymywania kompozytu wiążącego”, Zgłoszenie patentowe nr P.334174, 1991
- [22] Piesik, „Eko-rozwiązania na jutro w sektorze budownictwa”, 2021. Pobrane z: www.min-pan.krakow.pl (dostęp: 07.07.2022)
- [23] Dębska, „Materiały budowlane produkowane z wykorzystaniem odpadów”, *Izolacje*, 2010.
- [24] Bell, „Stabilisation and treatment of clay soils with lime: part 1 - basic principles.”, *Ground Engineering*, t. 21, nr 1, sty. 1988, doi: 10.1016/0148-9062(88)90321-x.
- [25] Indiramma, Sudharani, Needhidasan, „Utilization of fly ash and lime to stabilize the expansive soil and to sustain pollution free environment - An experimental study”, w *Materials Today: Proceedings*, sty. 2020, t. 22, s. 694–700. doi: 10.1016/j.matpr.2019.09.147.
- [26] „Reaction of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization”, Pobrane z: <https://trid.trb.org/view/118473> (dostęp 27.02.2022).
- [27] Little, „Evaluation of structural properties of lime stabilized soils and aggregates” volume 1: summary of findings prepared for the national lime association. 1999.
- [28] Eades, Ponury, „A quick test to determine lime requirements for lime stabilization”, Pobrane z <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrr/1966/139/139-005.pdf> (dostęp 27.02.2022).
- [29] Gąsiorowski, „Ulepszanie i stabilizacja gruntów spoiwem wapiennym”, *Buduj z Głową*, 2011, Pobrane z: <https://bzg.pl/poradnik/artykul/ulepszanie-i-stabilizacja-gruntow-spoiwem-wapiennym/id/14135> (dostęp 26.07.2022)
- [30] Indiramma, Sudharani, „Scanning Electron Microscope Analysis of Fly Ash, Quarry Dust Stabilized Soil”, *Sustainable Civil Infrastructures*, s. 284–296, lip. 2017, doi: 10.1007/978-3-319-61902-6_22.
- [31] Gücek, Şener, Bilgen, Mazmanci, „Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions”, *J Colloid Interface Sci*, t. 286, nr 1, s. 53–60, cze. 2005, doi: 10.1016/J.JCIS.2005.01.012.

- [32] Şener, „Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies”, *Chemical Engineering Journal*, t. 138, nr 1–3, s. 207–214, maj 2008, doi: 10.1016/J.CEJ.2007.06.035.
- [33] Ziółkowska, Shyichuk, Libner, Welerowicz, „Zastosowanie odpadów z produkcji sody metodą Solvay’a do usuwania jonów fosforanowych”, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, t. 11, nr 3, s. 95–104, 2009, Pobrane z: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BSL7-0055-0008> (dostęp 28.07.2022)
- [34] Ziółkowska, Shyichuk, Cichurska, „Odpadowy kalcynowany kamień wapienny z produkcji sody jako efektywny środek do usuwania jonów fosforanowych”, *Przemysł Chemiczny*, t. 92/11, s. 2076–2080, 2013
- [35] Wang i in., „Vertical distribution of fluorine in farmland soil profiles around phosphorous chemical industry factories”, *Environmental Science and Pollution Research*, t. 26, nr 1, s. 855–866, sty. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3647-x.
- [36] Yan i in., „Removal of phosphate from etching wastewater by calcined alkaline residue: Batch and column studies”, *J Taiwan Inst Chem Eng*, t. 45, nr 4, s. 1709–1716, lip. 2014, doi: 10.1016/J.JTICE.2013.12.023.
- [37] Waciński, Olejarczyk, Urbaniak, Rykowska, „Sposób usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków”, Zgłoszenie patentowe nr P.440957, 2022
- [38] Waciński, Olejarczyk, Urbaniak, Rykowska, „Sorbent, zwłaszcza do usuwania z roztworów wodnych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych soli oraz sposób jego otrzymywania”, Zgłoszenie patentowe nr P.440958, 2022
- [39] Urbaniak, Kowalkiewicz, „Fluoride flux and method of preparation thereof”, P.417577, 2020 Pobrane z: <https://patents.google.com/patent/WO2017217876A1/en> (dostęp 14.06.2022)
- [40] Kowalkiewicz, Urbaniak, „Sposób zagospodarowania wapna posodowego”, Polski patent nr PL 237455 B1, 2021
- [41] Nath, Dutta, „Significance of calcium containing materials for defluoridation of water: a review”, *New pub: Balaban*, t. 53, nr 8, s. 2070–2085, luty 2015, doi: 10.1080/19443994.2013.866056.
- [42] Iljina i in., „The stability of formed CaF₂ and its influence on the thermal behavior of C–S–H in CaO–silica gel waste-H₂O system”, *J Therm Anal Calorim*, t. 127, s. 221–228, 2017.
- [43] Tang, Kovalsky, He, Waite, „Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization”, *Water Res*, t. 84, s. 342–349, lis. 2015, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.08.012.
- [44] Lhassani, Rumeau, Benjelloun, Pontie, „Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water”, *Water Res*, t. 35, nr 13, s. 3260–3264, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00020-3.
- [45] Reardon, Wang, „A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters”, *Environ Sci Technol*, t. 34, nr 15, s. 3247–3253, sie. 2000, doi: 10.1021/es990542k/asset/images/large/es990542kf00008.jpeg.

- [46] Saha S., „Treatment of aqueous effluent for fluoride removal”, *Water Res*, t. 27, nr 8, s. 1347–1350, sie. 1993, doi: 10.1016/0043-1354(93)90222-4.
- [47] Nayak, Samant, Patel, Misra, „Comprehensive Understanding of the Kinetics and Mechanism of Fluoride Removal over a Potent Nanocrystalline Hydroxyapatite Surface”, *ACS Omega*, t. 2, nr 11, s. 8118–8128, lis. 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00370/suppl_file/ao7b00370_si_001.pdf.
- [48] Guan i in., „Simultaneous control of particle size and morphology of α -CaSO₄·1/2H₂O with organic additives”, *Journal of the American Ceramic Society*, t. 102, nr 5, s. 2440–2450, maj 2019, doi: 10.1111/jace.16177.
- [49] Thakur , Mondal, „Simultaneous arsenic and fluoride removal from synthetic and real groundwater by electrocoagulation process: Parametric and cost evaluation”, *J Environ Manage*, t. 190, s. 102–112, kwi. 2017, doi: 10.1016/J.jenvman.2016.12.053.
- [50] Tang, Kovalsky, He, Waite, „Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization”, *Water Res*, t. 84, s. 342–349, lis. 2015, doi: 10.1016/J.watres.2015.08.012.
- [51] Liu, Fan, Wang, Liu, Zhou, Fan, „Adsorptive removal of fluoride from aqueous solutions using Al-humic acid-La aerogel composites”, *Chemical Engineering Journal*, t. 306, s. 174–185, grudz. 2016, doi: 10.1016/J.CEJ.2016.07.036.
- [52] Wang i in., „Self-assembly of mixed dodecylamine–dodecanol molecules at the air/water interface based on large-scale molecular dynamics”, *J Mol Liq*, t. 276, s. 867–874, luty 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.12.076.
- [53] J. He i in., „Review of fluoride removal from water environment by adsorption”, *J Environ Chem Eng*, t. 8, nr 6, s. 104516, grudz. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104516.
- [54] Bodzek, Konieczny, „Open Access (CC BY-NC 4.0) Fluorki w środowisku wodnym-zagrozenia i metody usuwania Fluorine in the Water Environment-Hazards and Removal Methods”, *Engineering and Protection of Environment*, t. 21, nr 2, s. 113–141, 2018, doi: 10.17512/ios.2018.2.1.
- [55] Liu, Fan, Wang, Liu, Zhou, Fan, „Adsorptive removal of fluoride from aqueous solutions using Al-humic acid-La aerogel composites”, *Chemical Engineering Journal*, t. 306, s. 174–185, grudz. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.036.
- [56] Tang, Kovalsky, He, Waite, „Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization”, *Water Res*, t. 84, s. 342–349, lis. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.08.012.
- [57] Zeng, Ling, Li, Luo, Sui, Guan, „Fluorine removal and calcium fluoride recovery from rare-earth smelting wastewater using fluidized bed crystallization process”, *J Hazard Mater*, t. 373, s. 313–320, lip. 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.050.
- [58] Dz.U.2014.1800 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

- [59] Dz.U.2017.2294 Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi .
- [60] Jadhav, Bringas, Yadav, Rathod, Ortiz, Marathe, „Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal”, *J Environ Manage*, t. 162, s. 306–325, paź. 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.07.020.
- [61] Grzegorzek, „Usuwanie fluorków z roztworów wodnych w zintegrowanych układach elektromembranowych”, Rozprawa doktorska 2019.
- [62] Kłódka, Musik, Wójcik, Telesiński, „Zawartość fluoru w glebie i wybranych warzywach uprawianych w zasięgu emisji tego pierwiastka przez zakłady chemiczne «Police» S.A.”, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, t. 4, s. 964–969, 2008.
- [63] Chlebna-Sokół, „Wpływ ponadoptymalnych stężeń fluorków w wodzie pitnej na rozwój biologiczny i stan zdrowia dzieci w wieku szkolnym”, Łódź, 1995.
- [64] Tytz-Chojanowska, Strużyńska, Szaniawska, „Ocena wiedzy mieszkańców Malborka na temat stosowania fluorkowanej wody pitnej ”, *Nowa stomatologia*, t. 4, s. 152–157, 2010.
- [65] „Guidelines for Drinking-water Quality Third Edition Incorporating The First And Second Addenda Volume 1 Recommendations Geneva 2008 WHO Library Cataloguing-in-Publication Data”, 2008. Pobrane z: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241547611> (dostęp 27.07.2022)
- [66] Karthikeyan, „Isopleth mapping and in-situ fluoride dependence on water quality in the krishnagiri block of tamil nadu in south india”, *Research Report*, t. 33, nr 3, s. 121–127, 2000.
- [67] Subba Rao, „Groundwater quality: focus on fluoride concentration in rural parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India”, t. 48, nr 5, s. 835–847, paź. 2010, doi: 10.1623/hysj.48.5.835.51449.
- [68] Viswanathan, Jaswanth, Gopalakrishnan, Siva ilango, Aditya, „Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India”, *Sci Total Environ*, t. 407, nr 20, s. 5298–5307, paź. 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.06.028.
- [69] Abdelgawad, Watanabe, Takeuchi, Mizuno, „The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami area, Japan — Mineralogy and geochemistry implications”, *Eng Geol*, t. 108, nr 1–2, s. 76–85, wrz. 2009, doi: 10.1016/j.enggeo.2009.06.016.
- [70] Rafique, Naseem, Bhangar, Usmani, „Fluoride ion contamination in the groundwater of Mithi sub-district, the Thar Desert, Pakistan”, *Environmental Geology* 2008 56:2, t. 56, nr 2, s. 317–326, sty. 2008, doi: 10.1007/s00254-007-1167-y.
- [71] Meenakshi, Maheshwari, „Fluoride in drinking water and its removal”, *J Hazard Mater*, t. 137, nr 1, s. 456–463, wrz. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.024.

- [72] Habuda-Stanić, Ravančić, Flanagan, „A Review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution”, *Materials (Basel)*, t. 7, nr 9, s. 6317–6366, wrz. 2014, doi: 10.3390/ma7096317.
- [73] Arora, Chattopadhyaya, „A study on the effluent disposal of superphosphate fertilizer factory, ”, *Environmental Health*, t. 16, s. 140–150, 1994.
- [74] Mourad, Sharshar, Elnimr, Mousa, „Radioactivity and fluoride contamination derived from a phosphate fertilizer plant in Egypt”, *Appl Radiat Isot*, t. 67, nr 7–8, s. 1259–1268, lip. 2009, doi: 10.1016/j.apradiso.2009.02.025.
- [75] Shen, Schäfer, „Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review”, *Chemosphere*, t. 117, nr 1, s. 679–691, 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.090.
- [76] Fan, Li, „Production of insulating glass ceramics from thin film transistor-liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass and calcium fluoride sludge”, *J Clean Prod*, t. 57, s. 335–341, paź. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.06.002.
- [77] Ponsot, Falcone, Bernardo, „Stabilization of fluorine-containing industrial waste by production of sintered glass-ceramics”, *Ceram Int*, t. 39, nr 6, s. 6907–6915, sie. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.025.
- [78] Sujana, Mishra, Acharya, „Hydrous ferric oxide doped alginate beads for fluoride removal: Adsorption kinetics and equilibrium studies”, *Appl Surf Sci*, t. 270, s. 767–776, kwi. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.01.157.
- [79] Shen, Chen, Gao, Chen, „Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater”, *Chem Eng Sci*, t. 58, nr 3–6, s. 987–993, luty 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(02)00639-5.
- [80] Blagojević, Jakovljević, Radulović, „Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica”, *Journal of Agricultural Sciences, Belgrade*, t. 47, nr 1, s. 1–8, 2002, doi: 10.2298/JAS0201001B.
- [81] Paulson, „Reducing fluoride in industrial wastewater”, *Chemical Engineering*, s. 89–94, 1997.
- [82] Khatibikamal, Torabian, Janpoor, Hoshyaripour, „Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics”, *J Hazard Mater*, t. 179, nr 1–3, s. 276–280, lip. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.089.
- [83] Drouiche, Aoudj, Hecini, Ghaffour, Lounici, Mameri, „Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: fluoride removal with aluminium electrodes--characteristics of products”, *J Hazard Mater*, t. 169, nr 1–3, s. 65–69, wrz. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.073.
- [84] Bhatnagar, Kumar, Sillanpää, „Fluoride removal from water by adsorption—A review”, *Chemical Engineering Journal*, t. 171, nr 3, s. 811–840, lip. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.028.
- [85] Huang, Liu, „Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer”, *Water Res*, t. 33, nr 16, s. 3403–3412, sty. 1999, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00065-2.

- [86] Paudyal i in.: „Removal of Fluoride from Aqueous Solution by Using Porous Resins Containing Hydrated Oxide of Cerium(IV) and Zirconium(IV)”, *Journal of chemical engineering of Japan*, t. 45, nr 5, s. 331–336, 2012.
- [87] Hu, Lo, Kuan, Lee, „Removal of fluoride from semiconductor wastewater by electrocoagulation-flotation”, *Water Res*, t. 39, nr 5, s. 895–901, 2005, doi: 10.1016/J.watres.2004.11.034.
- [88] Warmadewanthi, Liu, „Selective separation of phosphate and fluoride from semiconductor wastewater”, *Water Science and Technology*, t. 59, nr 10, s. 2047–2053, maj 2009, doi: 10.2166/wst.2009.157.
- [89] „Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration”, Seville, Spain, 2006. Pobrane z: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2020-01/JRC118637_WI_Bref_2019_published_0.pdf (dostęp 13.10.2022)
- [90] Li, Zhang, Zhang, Shao, He, „Treatment and resource recovery from inorganic fluoride-containing waste produced by the pesticide industry”, *J Environ Sci (China)*, t. 31, s. 21–29, maj 2015, doi: 10.1016/j.jes.2014.10.016.
- [91] Ghosh, Mukherjee, Ghosh, Saha, „Sources and toxicity of fluoride in the environment”, *Research on Chemical Intermediates 2012 39:7*, t. 39, nr 7, s. 2881–2915, paź. 2012, doi: 10.1007/S11164-012-0841-1.
- [92] Dreveton, „Overview of the Fluorochemicals Industrial Sectors”, *Procedia Eng*, t. 138, s. 240–247, sty. 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.02.081.
- [93] Jayarathne, Stockwell, Yokelson, Nakao, Stone, „Emissions of fine particle fluoride from biomass burning”, *Environ Sci Technol*, t. 48, nr 21, s. 12636–12644, lis. 2014, doi: 10.1021/es502933j.
- [94] Raghav, Nehra, Kumar, „Adsorptive Removal Studies of Fluoride in Aqueous System by Bimetallic Oxide Incorporated in Cellulose”, *Process Saf Environ Prot*, t. 127, s. 211–225, paź. 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.05.028.
- [95] Venditti, Cuomo, Giansalvo, Giustini, Cinelli, Lopez, „Fluorides decontamination by means of Aluminum polychloride based commercial coagulant”, *Journal of Water Process Engineering*, t. 26, s. 182–186, grudz. 2018, doi: 10.1016/j.jwpe.2018.10.012.
- [96] Tolkou, Mitrakas, Katsoyiannis, Ernst, Zouboulis, „Fluoride removal from water by composite Al/Fe/Si/Mg pre-polymerized coagulants: Characterization and application”, *Chemosphere*, t. 231, s. 528–537, wrz. 2019, doi: 10.1016/J.chemosphere.2019.05.183.
- [97] Turner, Binning, Stipp, „Fluoride removal by calcite: Evidence for fluorite precipitation and surface adsorption”, *Environ Sci Technol*, t. 39, nr 24, s. 9561–9568, grudz. 2005, doi: 10.1021/es0505090/suppl_file/es0505090si20051004_031932.pdf.
- [98] El-Gohary, Tawfik, Mahmoud, „Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater”, *Desalination*, t. 252, nr 1–3, s. 106–112, mar. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2009.10.016.

- [99] Saha, „Treatment of aqueous effluent for fluoride removal”, *Water Res*, t. 27, nr 8, s. 1347–1350, sie. 1993, doi: 10.1016/0043-1354(93)90222-4.
- [100] „A Limestone Reactor for Fluoride Removal from Wastewaters”, 2000, doi: 10.1021/es990542k.
- [101] Gong, Qu, Liu, Lan, „Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, t. Complete, nr 395, s. 88–93, luty 2012, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.12.010.
- [102] Herath, Kawakami, Tafu, „Repeated Heat Regeneration of Bone Char for Sustainable Use in Fluoride Removal from Drinking Water”, *Healthcare (Basel)*, t. 6, nr 4, grudz. 2018, doi: 10.3390/healthcare6040143.
- [103] Sujana, Thakur, Das, Rao, „Defluorination of Waste Water”, *Asoian Journal of Chemistry*, t. 9, nr 4, s. 561–570, 1997.
- [104] Drouiche i in., „Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment”, *New pub: Balaban*, t. 51, nr 31–33, s. 5965–5973, 2013, doi: 10.1080/19443994.2012.763217.
- [105] Chigondo, Kamdem Paumo, Bhaumik, Pillay, Maity, „Hydrous CeO₂-Fe₃O₄ decorated polyaniline fibers nanocomposite for effective defluoridation of drinking water”, *J Colloid Interface Sci*, t. 532, s. 500–516, grudz. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.07.134.
- [106] Sarkar, Banerjee, Pramanick, Sarkar, „Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water”, *J Colloid Interface Sci*, t. 302, nr 2, s. 432–441, paź. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.001.
- [107] Oguz, „Equilibrium isotherms and kinetics studies for the sorption of fluoride on light weight concrete materials”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, t. 1–3, nr 295, s. 258–263, mar. 2007, doi: 10.1016/J.colsurfa.2006.09.009.
- [108] Alagumuthu, Rajan, „Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon”, *Chemical Engineering Journal*, t. 158, nr 3, s. 451–457, kwi. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.01.017.
- [109] Chaudhary, Maiti, „Defluoridation by highly efficient calcium hydroxide nanorods from synthetic and industrial wastewater”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, t. 561, s. 79–88, sty. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.052.
- [110] Mohapatra, Anand, Mishra, Giles, Singh, „Review of fluoride removal from drinking water”, *J Environ Manage*, t. 91, nr 1, s. 67–77, paź. 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2009.08.015.
- [111] Asimeng i in., „Preparation and characterization of hydroxyapatite from *Achatina achatina* snail shells: effect of carbonate substitution and trace elements on defluoridation of water”, t. 6, nr 3, s. 205–212, lip. 2018, doi: 10.1080/21870764.2018.1488570.
- [112] Kodama, Kabay, „Reactivity of inorganic anion exchanger BiPbO₂(NO₃) with fluoride ions in solution”, *Solid State Ion*, t. 141–142, s. 603–607, maj 2001, doi: 10.1016/S0167-2738(01)00775-5.

- [113] Chubar i in., „Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger”, *J Colloid Interface Sci*, t. 291, nr 1, s. 67–74, lis. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.04.086.
- [114] Hänninen, Kaukonen, Murtomäki, Hirvonen, „Mechanistic evaluation of factors affecting compound loading into ion-exchange fibers”, *Eur J Pharm Sci*, t. 31, nr 5, s. 306–317, sie. 2007, doi: 10.1016/j.ejps.2007.04.007.
- [115] Ruixia, Jinlong, Hongxiao, „Adsorption of fluoride, phosphate, and arsenate ions on a new type of ion exchange fiber”, *J Colloid Interface Sci*, t. 248, nr 2, s. 268–274, 2002, doi: 10.1006/JCIS.2002.8260.
- [116] Meenakshi, Viswanathan, „Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption”, *J Colloid Interface Sci*, t. 308, nr 2, s. 438–450, kwi. 2007, doi: 10.1016/j.jcis.2006.12.032.
- [117] Paudyal i in., „Preparation of novel alginate based anion exchanger from *Ulva japonica* and its application for the removal of trace concentrations of fluoride from water”, *Bioresour Technol*, t. 148, s. 221–227, lis. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.116.
- [118] Guo, Tian, „Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange”, *Chemical Engineering Journal*, t. 231, s. 121–131, wrz. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.07.025.
- [119] Hichour, Persin, Molénat, Sandeaux, Gavach, „Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes”, *Desalination*, t. 122, nr 1, s. 53–62, maj 1999, doi: 10.1016/S0011-9164(99)00027-2.
- [120] Amor, Malki, Taky, Bariou, Mameri, Elmidaoui, „Optimization of fluoride removal from brackish water by electro dialysis”, *Desalination*, t. 120, nr 3, s. 263–271, grudz. 1998, doi: 10.1016/S0011-9164(98)00223-9.
- [121] Uddin Ahamad i in., „Removal of Fluoride from Groundwater by Adsorption onto Brick Powder–Alum–Calcium-Infused Adsorbent”, *Advances in Waste Management*, s. 231–242, 2019, doi: 10.1007/978-981-13-0215-2_16.
- [122] Hashim i in., „Defluoridation of drinking water using a new flow column-electrocoagulation reactor (FCER) - Experimental, statistical, and economic approach”, *J Environ Manage*, t. 197, s. 80–88, lip. 2017, doi: 10.1016/j.jenvman.2017.03.048.
- [123] Cui i in., „Electrochemical removal of fluoride from water by PAOA-modified carbon felt electrodes in a continuous flow reactor”, *Water Res*, t. 46, nr 12, s. 3943–3950, 2012, doi: 10.1016/j.watres.2012.04.039.
- [124] Lin, Raharjo, Hsu, Shih, Huang, „Electrocoagulation of tetrafluoroborate (BF₄⁻) and the derived boron and fluorine using aluminum electrodes”, *Water Res*, t. 155, s. 362–371, maj 2019, doi: 10.1016/j.watres.2019.02.037.
- [125] Tahaikt i in., „Defluoridation of Moroccan groundwater by electro dialysis: continuous operation”, *Desalination*, t. 189, nr 1–3, s. 215–220, mar. 2006, doi: 10.1016/j.desal.2005.06.027.
- [126] Renuka, Pushpanjali, „Review on Defluoridation Techniques of Water”, 2013, Pobrane z: www.theijes.com 09.01.2022

- [127] Menkouchi Sahli, Annouar, Tahaikt, Mountadar, Soufiane, Elmidaoui, „Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis”, *Desalination*, t. 212, nr 1–3, s. 37–45, cze. 2007, doi: 10.1016/j.desal.2006.09.018.
- [128] Zuo, Chen, Li, Chen, „Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water”, *J Hazard Mater*, t. 159, nr 2–3, s. 452–457, lis. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.039.
- [129] Ergun, Tor, Cengeloglu, Kocak, „Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions”, *Sep Purif Technol*, t. 64, nr 2, s. 147–153, grudz. 2008, doi: 10.1016/j.seppur.2008.09.009.
- [130] Kabay, Arar, Samatya, Yüksel, Yüksel, „Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species”, *J Hazard Mater*, t. 153, nr 1–2, s. 107–113, maj 2008, doi: 10.1016/J.jhazmat.2007.08.024.
- [131] Mameri i in., „Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes”, *Sep Purif Technol*, t. 1–2, nr 24, s. 113–119, 2001
- [132] Arar, Yavuz, Yuksel, Kabay, „Separation of Low Concentration of Fluoride from Water by Electrodialysis (ED) in the Presence of Chloride and Sulfate Ions”, t. 44, nr 7, s. 1562–1573, maj 2009, doi: 10.1080/01496390902775943.
- [133] Tezcan Un, Koparal, Bakir Ogutveren, „Fluoride removal from water and wastewater with a bach cylindrical electrode using electrocoagulation”, *Chemical Engineering Journal*, t. 223, s. 110–115, maj 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.02.126.
- [134] Karabelas i in., „Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes”, *Desalination*, t. 138, nr 1–3, s. 93–102, wrz. 2001, doi: 10.1016/S0011-9164(01)00250-8.
- [135] Amalraj, Pius, „Health risk from fluoride exposure of a population in selected areas of Tamil Nadu South India”, *Food Science and Human Wellness*, t. 2, nr 2, s. 75–86, cze. 2013, doi: 10.1016/j.fshw.2013.03.005.
- [136] Sehn, „Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland”, *Desalination*, t. 223, nr 1–3, s. 73–84, mar. 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.02.077.
- [137] Guo, Hunt, Santschi, „Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO₄) in natural waters”, *Water Res*, t. 35, nr 6, s. 1500–1508, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00407-3.
- [138] Hu, Dickson, „Nanofiltration membrane performance on fluoride removal from water”, *J Memb Sci*, t. 279, nr 1–2, s. 529–538, sie. 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2005.12.047.
- [139] Malaisamy, Talla-Nwafo, Jones, „Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions”, *Sep Purif Technol*, t. 77, nr 3, s. 367–374, mar. 2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.01.005.

- [140] Ghosh, Sinha, Purkait, „A comparative analysis of low-cost ceramic membrane preparation for effective fluoride removal using hybrid technique”, *Desalination*, t. 327, s. 2–13, paź. 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.08.003.
- [141] Chakraborty, Roy, Pal, „Removal of fluoride from contaminated groundwater by cross flow nanofiltration: Transport modeling and economic evaluation”, *Desalination*, t. Complete, nr 313, s. 115–124, mar. 2013, doi: 10.1016/j.desal.2012.12.021.
- [142] Yadav i in., „Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review”, *Ecotoxicol Environ Saf*, t. 182, paź. 2019, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.06.045.
- [143] Jeihanipour, Shen, Abbt-Braun, Huber, Mkongo, Schäfer, „Seasonal variation of organic matter characteristics and fluoride concentration in the Maji ya Chai River (Tanzania): Impact on treatability by nanofiltration/reverse osmosis”, *Sci Total Environ*, t. 637–638, s. 1209–1220, paź. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.113.
- [144] M. Grzegorzek i K. Majewska-Nowak, „The use of micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) for fluoride removal from aqueous solutions”, *Sep Purif Technol*, t. 195, s. 1–11, kwi. 2018, doi: 10.1016/j.seppur.2017.11.022.
- [145] Saxena, Patel, „Role of Bioremediation as a Low-Cost Adsorbent for Excessive Fluoride Removal in Groundwater”, *Handbook of Environmental Materials Management*, s. 1–32, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-58538-3_139-1.
- [146] Waghmare, Arfin, „Fluoride removal by industrial, agricultural and biomass wastes as adsorbents: review”, t. 1, 2015, Pobrano z: www.ijariie.com628 (dostęp 09.01.2022)
- [147] Bodzek, Konieczny, „Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi”, 1. wyd. Warszawa: Seidel-Przywecki, 2011 Pobrane z: <https://seidel-przywecki.pl/usuwanie-zanieczyszczen-nieorganicznych-ze-srodowiska-wodnego-metodami-membranowymi> (dostęp 28.07.2022)
- [148] Kabay, Arar, Samatya, Yüksel, Yüksel, „Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species”, *J Hazard Mater*, t. 153, nr 1–2, s. 107–113, maj 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.024.
- [149] Mc Naught, Wilkinson, „Compendium of Chemical Terminology-Gold Book”, *Iupac*, s. 1670, 2012, doi: 10.1351/goldbook.
- [150] Kamiński, „Adsorpcja-desorpcja”, 2017. Pobrane z: <https://slideplayer.pl/slide/12209686/> (dostęp 27.07.2022)
- [151] Wei, Wang, Li, Yan, Feng, „Synergistic Fluoride Adsorption by Composite Adsorbents Synthesized From Different Types of Materials—A Review”, *Front Chem*, t. 0, s. 448, maj 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.900660.
- [152] Natkański, „Procesy sorpcyjne”, Kraków, 2010. Pobrane z: www.zamawiane.uj.edu.pl (dostęp 24.07.2022)
- [153] „Sorpcyjne Systemy Energetyczne”. Pobrane z: <https://docplayer.pl/42772439-Sorpcyjne-systemy-energetyczne.html> (dostęp lip. 28, 2022).

- [154] Olejarczyk, Rykowska, Urbaniak, „Management of Solid Waste Containing Fluoride—A Review”, *Materials* 2022, Vol. 15, Page 3461, t. 15, nr 10, s. 3461, maj 2022, doi: 10.3390/ma15103461.
- [155] Collivignarelli i in., „Treatment of high strength wastewater by thermophilic aerobic membrane reactor and possible valorisation of nutrients and organic carbon in its residues”, *J Clean Prod*, t. 280, s. 124404, sty. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124404.
- [156] Araga, Kali, Sharma, „Coconut-Shell-Derived Carbon/Carbon Nanotube Composite for Fluoride Adsorption from Aqueous Solution”, *Clean (Weinh)*, t. 47, nr 5, s. 1800286, maj 2019, doi: 10.1002/clen.201800286.
- [157] J. He i in., „Review of fluoride removal from water environment by adsorption”, *J Environ Chem Eng*, t. 8, nr 6, s. 104516, grudz. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104516.
- [158] Hafshejani i in., „Optimization of fluoride removal from aqueous solution by Al₂O₃ nanoparticles”, *J Mol Liq*, t. 238, s. 254–262, lip. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.104.
- [159] Araga, Sharma, „Amine Functionalized Electrospun Cellulose Nanofibers for Fluoride Adsorption from Drinking Water”, *Journal of Polymers and the Environment* 2019 27:4, t. 27, nr 4, s. 816–826, luty 2019, doi: 10.1007/S10924-019-01394-2.
- [160] Tor, Danaoglu, Arslan, Cengeloglu, „Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies”, *J Hazard Mater*, t. 164, nr 1, s. 271–278, maj 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.011.
- [161] Kemer, Ozdes, Gundogdu, Bulut, Duran, Soylak, „Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud.”, *J Hazard Mater*, t. 168, nr 2–3, s. 888–894, mar. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2009.02.109.
- [162] Çengeloğlu, Kir, Ersöz, „Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud”, *Sep Purif Technol*, t. 28, nr 1, s. 81–86, lip. 2002, doi: 10.1016/S1383-5866(02)00016-3.
- [163] Wajima, Rakovan, „Removal of fluoride ions using calcined paper sludge”, w *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, wrz. 2013, t. 113, nr 3, s. 1027–1035. doi: 10.1007/s10973-012-2897-y.
- [164] Sorboń-Kulibaba, „Odpady włókniste z produkcji wyrobów papierniczych ”, *Recykling*, t. 11, s. 8–8, 2007.
- [165] Muñoz, Letelier, Zamora, Morales, „Feasibility of using paper pulp residues into fired clay bricks”, *J Clean Prod*, t. 262, s. 121464, lip. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121464.
- [166] Norma Polska, Charakteryzowanie odpadów - Wymywanie - Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów - Cz. 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości) PN-EN 12457-2. Polski Komitet Normalizacyjny, 2006.

- [167] Hermanowicz, Dojlido, Dożańska, Koziorowski, Zerbe, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, 2. wyd. Warszawa: Arkady, 1999.
- [168] „Sucha masa – Wikipedia, wolna encyklopedia”. Pobrane z: https://pl.wikipedia.org/wiki/Sucha_masa (dostęp sie. 02, 2022).
- [169] *Dz.U. 2020 poz. 10 Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów*
- [170] Kizinievic, Kizinievic, Trambitski, Voisniene, „Application of paper sludge and clay in manufacture of composite materials: Properties and biological susceptibility”, *Journal of Building Engineering*, t. 48, s. 104003, maj 2022, doi: 10.1016/j.job.2022.104003.
- [171] Duda, Kołosowski, Tomasiak, „Sposób ograniczenia strat cieplnych bypassa”, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych nr 31, 2017.
- [172] „System REACH - Ministerstwo Rozwoju i Technologii - Portal Gov.pl”. Pobrane z: <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologie/system-reach> (dostęp: 19.09.2022).
- [173] Polska Norma, „Cement -- Część 1: Skład, wymagania i kryteria zgodności dotyczące cementów powszechnego użytku. PN-EN 197-1:2012”, 2012.
- [174] Rydygier, Sumionka, „Wykorzystanie pyłu z instalacji bypassa chlorowego jako składnika mieszanek związanych hydraulicznie projektowanych w oparciu o serię norm PN-EN 14227 i WT-5”. Pobrane z: https://www.dnibetonu.com/wp-content/pdfs/2021/Rydygier_Sumionka.pdf (dostęp 03.10.2022).
- [175] Tkaczewska, „The influence of cement bypass dust on the properties of cement curing under normal and autoclave conditions”, *Structure*, 2019, doi: 10.30540/sae-2019-001.
- [176] Vassilev, Baxter, Andersen, Vassileva, Morgan, „An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”, *Fuel*, t. 94, s. 1–33, kwi. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [177] Vassilev, Baxter, Andersen, Vassileva, „An Overview of the Chemical Composition of Biomass”, *Fuel*, t. 89, nr 5, s. 913–933, maj 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [178] Rajamma, Ball, Tarelho, Allen, Labrincha, Ferreira, „Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials”, *J Hazard Mater*, t. 172, nr 2–3, s. 1049–1060, grudz. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.109.
- [179] Uliasz-Bocheńczyk, Pawluk, Pyzalski, „Charakterystyka popiołów ze spalania biomasy w kotłach fluidalnych Wprowadzenie”, doi: 10.1515/gospo-2016-0029.
- [180] „Karty z historii polskiego przemysłu chemicznego” 20 Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Historia polskiego przemysłu chemicznego w latach 1980-2010 tom 20 ISBN 978-83-62851-01-0 Pobrane z : <https://sitpchem.org.pl/karty-z-historii/> (dostęp 13.10.2022)
- [181] *Dz.U. 2016 poz. 1395 „Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi”*.

[182] Zawadzki, „Wymiana Jonowa”. <https://docplayer.pl/34948369-Wyklad-10-wymiana-jonowa.html> (dostęp paź. 03, 2022).

Streszczenie pracy doktorskiej

Mgr Małgorzaty Olejarczyk

Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody. Nowe materiały z wapna posodowego

Praca doktorska była realizowana w programie Doktoraty Wdrożeniowe na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu we współpracy z Przedsiębiorstwem Budowlanym „Waciński”. Głównym celem badań niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie nowych materiałów wytworzonych na bazie wapna posodowego (odpadu powstającego podczas produkcji sody kalcynowanej), mogących znaleźć zastosowanie w wielu działach gospodarki, co umożliwiłoby ich wykorzystanie na masową skalę, w szczególności w ochronie środowiska, budownictwie i drogownictwie.

Produkcja sody kalcynowanej jest niezwykle istotna z punktu widzenia gospodarki, gdyż stanowi ona materiał bazowy w wielu gałęziach przemysłu. Wapno posodowe powstające w znacznych ilościach podczas jej produkcji jest interesującym materiałem badawczym. Opisywane w literaturze, jest traktowane zazwyczaj jako ogólne pojęcie produktu ubocznego/odpadu powstającego w procesie produkcji sody kalcynowanej, z pominięciem dokładnego źródła powstania w procesie technologicznym. Powoduje to, że opisy składu i właściwości takiego materiału są bardzo zmienne i niejednoznaczne. Zróżnicowanie podejścia do różnych frakcji wapna posodowego, jako odmiennych i niezależnych materiałów, pozwoliło na precyzyjniejszy opis właściwości i cech charakterystycznych

W ramach pracy zidentyfikowano i pogrupowano różne frakcje wapna posodowego powstające na różnych etapach procesu produkcyjnego, oraz wskazano zastosowania dla danego rodzaju wapna posodowego w zależności od jego specyficznych właściwości.

Aby wzmocnić potencjał aplikacyjny nowych materiałów na bazie wapna posodowego, w badaniach, jako środki pomocnicze, wykorzystano także inne materiały odpadowe, takie jak: szlasy papiernicze, szlasy fluorkowe, popioły z biomasy czy pyły z by-passów. Dzięki temu opracowano nowy, innowacyjny sorbent do usuwania jonów fluorkowych z wody i ścieków. Opracowany materiał poza wapnem posodowym

pozwała na jednoczesne zagospodarowanie także innego odpadu – szlamu papierniczego. Otrzymany materiał po wykorzystaniu jako sorbent, może znaleźć zastosowanie jako dodatek do materiałów budowlanych.

Uzyskano również inny kompozyt, do produkcji którego wykorzystuje się wapno posodowe i szlamy fluorkowe, które są odpadem powstałym przy produkcji fluorku glinu, przeznaczonego jako surowiec do produkcji aluminium. Opracowany kompozyt pozwala na unieszkodliwienie fluorków, które są czynnikiem powodującym, że szlam fluorkowy jest odpadem niebezpiecznym i nie może być stosowany w budownictwie. W przypadku tego kompozytu wykorzystano właściwości wiążące jednego z rodzajów wapna posodowego. Pozwala to na uzyskanie zwartej masy bez użycia cementu, którą można wykorzystać np. w drogownictwie.

Reasumując, otrzymano dwa nowe materiały wykorzystujące cechy poszczególnych frakcji wapna posodowego. Ich zastosowanie w skali przemysłowej charakteryzuje się dużym potencjałem aplikacyjnym. Zastosowanie, poza różnymi frakcjami wapna posodowego, także innych materiałów odpadowych, jest korzystne z punktu widzenia zielonej chemii oraz gospodarki obiegu zamkniętego.

Bezpośrednim rezultatem prac wykonanych w ramach niniejszego doktoratu wdrożeniowego są m. in. 4 zgłoszenia patentowe dokonane na rzecz Przedsiębiorstwa Budowlanego „Waciński”: nr P.440956, P.440957, P.440958, P.440959.

Abstract of the doctoral thesis

Małgorzata Olejarczyk

Development of a technology for comprehensive management of waste from the production and use of soda. New materials from post-sodium lime

The doctoral thesis was carried out in the Implementation Doctorate program at the Faculty of Chemistry of the Adam Mickiewicz University Adam Mickiewicz in Poznań in cooperation with the Construction Company "Waciński". The main purpose of this doctoral thesis was to develop new materials based on post-sodium lime (a waste generated during the production of soda ash), which could be used in many sectors of the industry, which in turn would enable their use on a massive scale, in particular in environmental protection, building construction, and road construction.

The production of soda ash is extremely important from the point of view of the economy, as it is the base material in many industries. The post-sodium lime formed during its production is an interesting research material. It is produced in significant quantities. Soda lime, widely described in the literature, is treated as a general term of a by-product/waste generated in the production of soda ash, excluding the exact source of production in the technological process. As a result, the composition and properties of such a material may vary and as such are difficult to predict. Diversification of the approach to different fractions of post-sodium lime, as different and independent materials, allowed for better unification of properties and characteristics.

As part of the work carried out, two new materials were obtained that use the characteristics of individual fractions of postsoda lime. Their use on an industrial scale has great potential, and the proposed materials are made of waste materials, which is beneficial from the point of view of green chemistry and modern economy. The results of the work, carried out as part of this implementation doctorate are, among others four patent applications filed for the Construction Company "Waciński": no. P.440956, P.440957, P.440958, P.440959.

Various fractions of post-sodium lime formed at different stages of the production process were identified and grouped, and applications for a given type of postsoda lime were selected depending on its specific properties. Subsequently, an innovative sorbent was developed to remove fluoride ions from water and wastewater. The developed material

allows for the simultaneous management of two different industrial wastes, giving them new features that enable their reuse.

Another composite was also developed, for the production of which sludge of post-sodium lime and fluoride is used, which is a waste from the production of aluminum fluoride, intended as a raw material for aluminum production. The developed compound allows for the neutralization of fluoride, which is the factor that makes fluoride sludge a hazardous waste and thus inhibits its usage in construction. In the case of this composite, the binding properties of one of the types of post-sodium lime were used. This allows to obtain a compact mass without the use of cement, which can be used, for example, in road construction.

Dorobek naukowy

Publikacje

1. Maciej Major, Mikołaj Majewski, Małgorzata Olejarczyk, Małgorzata Zięba, Stan i funkcjonowanie geosystemu zlewni Różanego Strumienia w Poznaniu w roku hydrologicznym 2016, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Vol. 19(1), s. 31-39.
2. Włodzimierz Urbaniak, Kamil Ziuziakowski, Małgorzata Olejarczyk Unieszkodliwianie stałych odpadów ze spalania paliw alternatywnych, *ABRYS Sp. z o.o.-Przegląd Komunalny*, nr 7/2020, 2020, ISSN 1232-9126, str. 26-28
3. Małgorzata Olejarczyk, Iwona Rykowska, Włodzimierz Urbaniak Management of Solid Waste Containing Fluoride—A Review, *Materials*, 2022, 15, 3461. <https://doi.org/10.3390/ma15103461>
4. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska, Materiały rekultywacyjne na bazie wapna posodowego, *Praktyczne aspekty remediacji, rekultywacji i rewitalizacji* pod red. Kołwzan, Bukowski, Wydawnictwo UKW, 2022

Zgłoszenia patentowe

1. Zdzisław Bik, Anna Bik, Andrzej Bik, Agnieszka Bik, Rafał Tomaszewski, Włodzimierz Urbaniak, Konrad Masłowski, Kamila Masłowska, Małgorzata Olejarczyk, 2020. Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.435482, 28.09.2020
2. Robert Paweł, Małgorzata Olejarczyk, Wojciech Hubert Bednarek, Dominik Pauksza, Włodzimierz Urbaniak Modyfikowany napełniacz do wysokonapełnionych kompozytów chemoutwardzalnych i sposób jego otrzymywania Polskie zgłoszenie Patentowe nr :P.438446, 12.07.2021
3. Robert Paweł, Małgorzata Olejarczyk, Wojciech Hubert Bednarek, Dominik Pauksza, Włodzimierz Urbaniak Chemoutwardzalny wysokonapełniony kompozyt lany oraz sposób jego otrzymywania Polskie zgłoszenie Patentowe nr :P.438448, 12.07.2021
4. Witold Waciński, Iwona Rykowska, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, 2022. Sorbent, zwłaszcza do usuwania z roztworów wodnych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych soli oraz sposób jego otrzymywania, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440956 14.04.2022
5. Witold Waciński, Iwona Rykowska, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Sposób usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440957
6. Witold Waciński, Iwona Rykowska, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, 2022. Sposób zagospodarowania wapna posodowego, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440958 14.04.2022

7. Witold Waciński, Iwona Rykowska, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, 2022. Sposób zagospodarowania szlamów papierniczych, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.440959 14.04.2022
8. Zdzisław Bik, Anna Bik, Andrzej Bik, Agnieszka Bik, Rafał Tomaszewski, Włodzimierz Urbaniak, Konrad Masłowski, Kamila Masłowska, Małgorzata Olejarczyk, 2022. Sposób otrzymywania produktów humusowych z węgla brunatnego, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.44125, 23.05.2022
9. Mateusz Cymański, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Kamil Ziuziakowski, 2022. Sposób odzyskiwania metali, zwłaszcza wanadu, z popiołów lotnych ze spalania produktów z ropy naftowej, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.441757, 18.07.2022
10. Mateusz Cymański, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Kamil Ziuziakowski, 2022. Sposób zagospodarowania popiołów lotnych ze spalania produktów z ropy naftowej, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.441758, 18.07.2022
11. Mateusz Cymański, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, 2022. Napelniacz, zwłaszcza do termoplastycznych tworzyw sztucznych i sposób jego otrzymywania, Polskie Zgłoszenie Patentowe nr P.441759, 18.07.2022
12. Mateusz Cymański, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Joanna Szymańska, Marek Szostak, Dominik Pauksza, 2022. Kompozyty termoplastycznych polimerów poliolefinowych z napelniaczami mineralnymi, P.441763, 18.07.2022

Konferencje międzynarodowe

Wystąpienia ustne

1. Małgorzata Olejarczyk, Zuzanna Kowalkiewicz, Włodzimierz Urbaniak *Możliwości kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody w aspekcie gospodarki obiegu zamkniętego*, XI Konferencja Technologie Bezodpadowe i Zagospodarowanie Odpadów w Przemśle i Rolnictwie, Międzyzdroje 11-14 czerwca 2019 r.
2. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska *Mineral-organic composites based on post-soda lime and paper sludge* 1st International Conference Strategies toward Green Deal Implementation - Water and Raw Materials, 14-16.12.2020, online
3. M. Olejarczyk, W. Urbaniak, I.Rykowska, *Post-Soda Lime – Formation, Properties, Application Possibilities*, Environmental Chemistry Towards Global Change – Chem2Change, 15-16.03.2022, online
4. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska, *A new sorbent for the removal of fluoride ions from aqueous solutions*, 48th International Conference of SSCHE & Membrane Conference PERMEA 2022, 23-26.05.22, Tatranskie Matliare, Słowacja

Konferencje krajowe

Wystąpienia ustne

1. Małgorzata Olejarczyk, Jagoda Sobotka, Włodzimierz Urbaniak, *Ocena zapylenia powietrza w Poznaniu w latach 2014-2018*, Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca Edycja II, 1-2.04.2020, online
2. Włodzimierz Urbaniak, Kamil Ziuziakowski, Małgorzata Olejarczyk, *Unieszkodliwianie stałych odpadów ze spalania paliw alternatywnych*, 10. Konferencja Paliwa z odpadów, 23-24 czerwca 2020 r.
3. Małgorzata Olejarczyk Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska *Wapno posodowe jako składnik sorbentów jonów fluorkowych*, II Ogólnopolska Przyrodnicza Konferencja Naukowa „Mater naturae” – osiągnięcia, wyzwania i problemy nauk przyrodniczych, 11.12.2021, online
4. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska *Kompozyty mineralno-organiczne na bazie wapna posodowego jako materiały rekultywacyjne*, Praktyczne aspekty remediacji, rekultywacji i rewitalizacji 20 – 23 czerwiec 2021, Stare Jabłonki
5. Małgorzata Olejarczyk, Justyna Ratajewska, Wiktoria Orpel, Włodzimierz Urbaniak, *Pyły zawieszane jako element oceny źródeł oraz poziomu zanieczyszczenia środowiska* Praktyczne aspekty remediacji, rekultywacji i rewitalizacji, 20 – 23 czerwiec 2021, Stare Jabłonki
6. Marek Zajac, Ksawery Kuligowski, Witold Waciński, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, *Wykorzystywanie materiałów pochodzenia odpadowego do poprawy jakości i zwiększenia współczynnika nośności gleby*, Praktyczne aspekty remediacji, rekultywacji i rewitalizacji, 20 – 23 czerwiec 2021, Stare Jabłonki
7. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska, *Wykorzystanie odpadów w budownictwie drogowym i rekultywacji*, I Kongres Gospodarki Odpadami, 15 – 18 maja 2022, Stare Jabłonki

Plakaty

1. Małgorzata Olejarczyk, Zuzanna Kowalkiewicz, Włodzimierz Urbaniak, *Gospodarka obiegu zamkniętego na przykładzie kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody*, X Poznańska Konferencja Naukowa “Chemia- Nauka i Przemysł, Poznań 30.11.2018
2. Kamila Masłowska, Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, *Badania właściwości węgla brunatnego z kopalni węgla brunatnego Sieniawa I jego przydatności do produkcji kwasu huminowego*, X Poznańska Konferencja Naukowa Chemia- Nauka I Przemysł, Poznań 30.11.2018
3. Iwona Rykowska, Małgorzata Olejarczyk, Małgorzata Guzowska, *Ocena stopnia zanieczyszczenia pyłu drogowego wielopierścieniowymi węglowodorami*

aromatycznymi, XXII Konferencja Naukowo – Techniczna z Cyklu: Gospodarka Odpadami Komunalnymi, Świnoujście – Kopenhaga – Oslo, 27 czerwiec – 2 lipiec 2019 roku

4. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, *Możliwości zastosowania wapna posodowego z produkcji sody kalcynowanej metodą Solvaya*, Analiza zagadnienia, analiza wyników – wystąpienie młodego naukowca Edycja II, 1-2.04.2020, online
5. Małgorzata Olejarczyk, Włodzimierz Urbaniak, Iwona Rykowska, *Wpływ rodzaju wapna posodowego na efektywność wiązania jonów fluorkowych*, XI Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej, 19-23 czerwca 2022, Łódź