

Zdzisław ADAMCZYK\*, Barbara BIAŁECKA\*\*

\* Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

\*\*Główny Instytut Górnictwa, Katowice

## OCENA MOŻLIWOŚCI LOKOWANIA ODPADÓW FOSFOGIPSOWYCH W PODZIEMIACH KOPALŃ

**Streszczenie.** W pracy rozważono możliwość zagospodarowania odpadów fosfogipsowych w podziemiach kopalń. Wyniki badań jednoznacznie wskazują, iż analizowany odpad z uwagi na swoje własności nie może być lokowany w podziemiach kopalń bez odpowiedniej modyfikacji. Przemawia za tym skład mineralny i chemiczny fosfogipsów, jak również wyniki testu wymywalności.

## ASSESSMENT OF POSSIBILITY FOR PHOSPHOGYPSUM WASTE UTILISATION

**Summary.** The paper presents the possibility of managing of phosphogypsum waste in subterranean parts of mines. Results of the investigation unequivocally indicate that the analysed waste, for the sake of its properties, can not be stored in subterranean parts of mines without any modifications. The chemical constitution and mineralogical composition of phosphogypsum testify it. It is also confirmed by the leaching test.

### Wstęp

Fosforyty i apatyty są surowcami w procesie produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych. Odpadem z przeróbki tych surowców są fosfogipsy, będące mieszaniną uwodnionego siarczanu wapnia i minerałów, które podczas procesu nie uległy rozkładowi. Czynniki kształtującymi jakość fosfogipsów jest rodzaj i geneza surowca, metody produkcji i zastosowane rozwiązania aparaturowe. Stąd też fosfogipsy nie są materiałem tożsamym pod względem chemicznym oraz fazowym i konieczne jest indywidualne podejście do każdego wyprodukowanego odpadu. Od wielu lat prowadzone są badania mające na celu rozwiązanie problemu zagospodarowania fosfogipsów, a dotyczące:

- mikrobiologicznej transformacji fosfogipsów w celu uzyskania koncentracji lantanowców, nawozów i kwasu siarkowodorowego [1],
- wykorzystania fosfogipsów w gaszeniu wybuchów pyłu węglowego [2, 3],
- zastosowania fosfogipsów do oczyszczania wód kopalnianych z radu i baru [4],
- wykorzystania fosfogipsów do produkcji tworzyw sztucznych oraz na potrzeby budownictwa inżynierskiego [5].

Jednakże znaczna ilość fosfogipsów zdeponowana na składowiskach w Polsce ok. 12.5 mln Mg, jak również ich roczna produkcja ok. 2,0 mln Mg powodują, iż technologie te nie zapewniają pełnego zagospodarowania tego odpadu, który nadal głównie jest składowany.

Niniejsza praca zawiera badania, które pozwoliły na identyfikację chemiczną i fazową fosfogipsów z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych pod kątem możliwości ich zagospodarowania, głównie lokowania w podziemiach kopalń. Szczególnie istotne jest określenie obecności szkodliwych składników w odpadzie, w tym głównie formy ich związania (substancja mineralna) oraz możliwości ługowania. Określenie formy występowania lub związania zanieczyszczeń w odpadzie może stworzyć możliwość przeprowadzenia modyfikacji odpadu dla ograniczenia negatywnego oddziaływania w środowisku.

## Opróbowanie i metodyka badań

Została pobrana próbka w ilości ok. 50 kg, z której do badań przeznaczono materiał w ilości 1 kg. Dla odpadu wykonano: obserwacje mikroskopowe (mikroskop Axioskop firmy ZEISS), fazową analizę rentgenowską (dyfraktometr DRON, lampa miedziowa), termiczną analizę różnicową (derywatograf firmy PAULIK-PAULIK-ERDEY produkcji węgierskiej), analizę chemiczną (metodą klasyczną) oraz test wymywalności (oznaczenia zanieczyszczeń metodą ICP).

## Wyniki badań

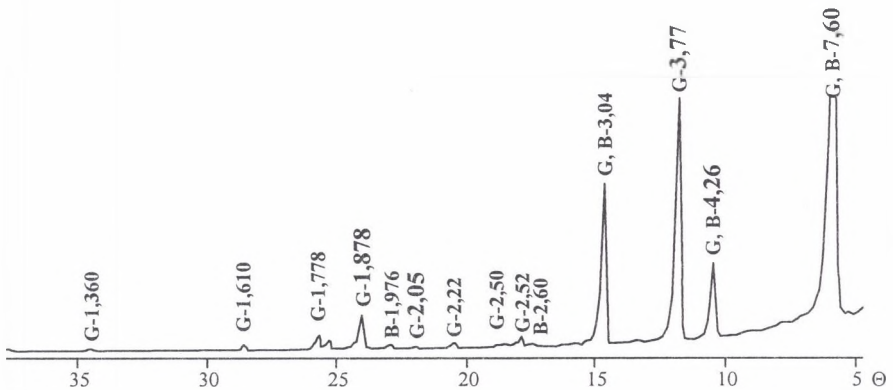
Analizowana próbka jest barwy białej z odcieniem kremowym, lokalnie jasnoszarym. Pod względem strukturalnym odpad jest drobnokrystaliczny, teksturalnie luźny. Pojedyncze ziarna

odpadu stanowią kryształy o pokroju pręcików, niekiedy słupków. Próbka jest silnie zawilgocona z tendencją do aglomeracji.

Mikroskopowo stwierdzono obecność kryształów o wielkości do 0,10 mm, które pod względem morfologicznym są idiomorficzne o charakterze fibrolitycznym. Własności optyczne obserwowanych kryształów (barwa, względny współczynnik załamania światła, brak pleochroizmu, łupliwość, dwójłomność, kąt ściemniania światła i in.), jak również często występujące zbliżnienia przypominające jaskółcze ogony lub typu krzyżowego są charakterystyczne dla kryształów gipsu.

Ponadto obserwowano pojedyncze ziarna idiomorficzne, wykształcone regularnie, o wielkości 0,011 mm. Są one bezbarwne, nie wykazują pleochroizmu, posiadają ujemny relief, a cechy te wskazują na fluoryt. Dość często obserwowano konglomeraty zbudowane z bardzo drobnych ziarenek, których jednoznaczna identyfikacja mikroskopowa jest niemożliwa.

Analiza rentgenowska wykazała obecność charakterystycznych refleksów pochodzących od gipsu (rys. 1), tj.: 7.38, 4.23, 3.77, 3.04, 2.50, 2.22, 2.05, 1.878, 1.778, 1.610, 1.360 Å. Ponadto stwierdzono obecność brushytu, minerału będącego dwuwodnym fosforanem wapnia.

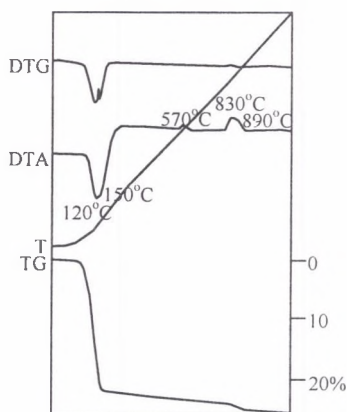


Rys. 1. Dyfraktogram fosfogipsu. Oznaczenia: G – gips, B-bruszyt  
Fig. 1. X-ray diffraction of phosphogypsum waste. Symbols: G-gypsum, B-bruschte

Krzywe termiczne (rys. 2) wskazują na obecność charakterystycznych dla gipsu efektów termicznych w temperaturach 120 i 150°C, związanych z dehydratacją tego minerału. Ponadto na krzywej DTA w temperaturach 570 oraz ok. 850°C obserwuje się efekty egzotermiczne, najprawdopodobniej związane z obecnością minerałów fosforanowych.

Analiza chemiczna ujawniła dominującą rolę  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ , jak również obecność wilgoci oraz straty prażenia (tab. 1). Jak widać z powyższego zestawienia, dominującym składnikiem w odpadach jest gips, który w przeliczeniu na suchą masę stanowi ok 98%.

W celu określenia składników mogących ulegać ługowaniu z odpadów wykonano test wymywalności (tab. 2). Jak wynika z tego zestawienia, ługowaniu może ulegać wiele składników, przy czym oznaczone wartości  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{P}_{\text{og}}$  oraz  $\text{F}$  przekraczają wartości dopuszczalne. Na szczególną uwagę zasługuje oznaczona wartość pH, która wynosi 2,71 i zdecydowanie przekracza zakres wartości dopuszczalnych.



Rys. 2. Analiza termiczna fosfogipsu  
Fig. 2. Thermal curves of phosphogypsum waste

Tabela 1

Charakterystyka chemiczna fosfogipsów

Składnik chemiczny	% wag.
$\text{SiO}_2$	śl.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	śl.
$\text{CaO}$	26,43
$\text{SO}_3$	37,24
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,85
$\text{F}_{\text{og}}$	0,60
Wilgoć	20,00
Str. praż.	15,73
Suma	100,87

Objaśnienia: Str.praż. - straty prażenia, śl.-śląd.

Tabela 2

Test wymywalności jonów

Oznaczony jon	Wartość dopuszczalna [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Wartość oznaczona [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]
$\text{SO}_4^{2-}$	500	1568,6
$\text{Cl}^-$	1000	32,67
$\text{Na}^+$	800	10,59
$\text{K}^+$	80	2,6
$\text{N}_{\text{NH}_4}$	6	0,97
$\text{Cd}$	0,1	0,17
$\text{Cr}$	0,7	0,34

cd. tabeli 2

Cu	0.5	0.07
Fe	10.0	2.09
Mn	0.8**	0.21
Ni	2.0	0.06
Pb	0.5	<0.05
Zn	2.0	0.6
P <sub>org</sub>	5.0	576.6
F	20	109
ChZT <sub>Mn</sub>	30**	6.43
pH	6-9	2.71

Wartość dopuszczalna w rozumieniu najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi

\*\* - III klasa czystości wód

## Podsumowanie

Wykonane badania wskazują na dominujący udział gipsu oraz fosforanu wapnia i fluorytu w analizowanych odpadach. Są to składniki mobilne, które w lekko kwaśnym środowisku mogą ulegać rozkładowi, co spowoduje uwalnianie zanieczyszczeń. W przypadku kontaktu suchego odpadu z wodą środowisko ulegnie zakwaszeniu, nastąpi również ługowanie zanieczyszczeń.

Rozważając możliwości depozycji odpadów w podziemiach kopalń, przeprowadzone badania wskazują, że bezpośrednie ich lokowanie może powodować negatywne skutki w docelowym środowisku depozycji. Kontakt odpadu z wodą, który nastąpi w przypadku hydraulicznego transportu materiału, może powodować stopniowe rozpuszczanie gipsu, fosforanów wapnia i fluorytu. Spowoduje to wzrost zawartości w wodach kopalnianych jonów siarczanowych, fosforanów i fluoru z równoczesnym wzrostem zawartości niektórych metali. Jednocześnie będzie następować korozja rurociągu przesyłowego (z uwagi na pH transportowanego emulgatu).

Podsumowując, odpad pochodzący z Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych nie może być bezpośrednio składowany w podziemiach kopalń. Jednakże wyniki badań nie wykluczają możliwości modyfikacji fosfogipsów (płukanie, dodatki stabilizujące itp.) w celu ich neutralizacji, a w konsekwencji bezpiecznego lokowania.

## LITERATURA

1. Błaszczak M., Przytocka-Jusiak M.: Kinetyka procesów mikrobiologicznych i mineralotwórczych w utylizacji fosfogipsów. Pr. UW., Wydział Geologii, Warszawa 1995.
2. Praca zbiorowa: Zastosowanie fosfogipsów jako zabezpieczenia przeciw przenoszeniu wybuchy pyłu węglowego w kopalniach. Dok. GIG, Katowice 1990.
3. Lebecki K.: Neutralizacja osiadłego pyłu węglowego jako zabezpieczenia przed przenoszeniem wybuchu. Pr. Nauk. GIG, Nr 784, Katowice 1994.
4. Lebecka J.: Oczyszczanie z radu wód typu A - perspektywy wykorzystania fosfogipsów. Dok. GIG, Katowice 1990.
5. Ginalski S.: Raport pt. „Fosfogips, powstawanie, zagospodarowanie i składowanie w aspekcie ochrony środowiska i konkurencyjności polskiego przemysłu fosforowego”. Warszawa 1998.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

**Abstract**

In the paper the possibility of managing of phosphogypsum waste in subterranean parts of mines was taken into account.

The researches reveal the presence of gypsum, calcium phosphate and fluorite in the waste. These components can decay in lightly acid environment and this may cause leaching of impurities into the environment. That is why its direct localisation can cause adverse environmental effects in the place of deposition.

Results of the investigation unequivocally indicate that the analysed waste, for the sake of its properties, can not be stored in subterranean parts of mines without any modifications.