Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Nawozy mineralno-organiczne na bazie osadów ściekowych

mgr inż. Halyna Kominko

Promotor: dr hab. inż. Katarzyna Gorazda, prof. PK

Kraków 2020

„…in an ideal chemical factory there is strictly speaking
no waste but only products. The better a real factory makes
use of its waste the closer it gets to its ideal, the bigger is the profit."

Hofman, pierwszy prezydent Królewskiego Stowarzyszenia Chemii, 1848

Składam serdeczne podziękowania dla:

Pani dr hab. inż. Katarzyny Gorazda, prof. PK
za poświęcony czas, nieocenioną pomoc w napisaniu pracy i wsparcie,

Pana dr hab. inż. Zbigniewa Wzorka, prof. PK
za cenne uwagi merytoryczne i okazaną życzliwość,

Zespołu badawczego Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej
za współpracę i miłą atmosferę.

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ 6
WSTĘP 8
CZĘŚĆ LITERATUROWA 10
1. Rozwój przemysłu nawozowego 10
2. Światowy rynek nawozów mineralnych i zasobów 11
3. Aspekty środowiskowe stosowania nawozów 16
4. Perspektywy zastosowania gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle nawozowym 19
5. Charakterystyka komunalnych osadów ściekowych 22
6. Główne kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w UE 28
6.1 Recykling organiczny 29
6.2 Przekształcanie termiczne 33
7. Zagospodarowanie osadów ściekowych w Europie i Polsce 37
8. Technologie produkcji nawozów na bazie osadów ściekowych 42
9. Osady ściekowe jako składniki nawozów – aspekty prawne 47
CEL I ZAKRES PRACY 51
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA 53
10. Metodyka przeprowadzenia badań 53
10.1. Przygotowanie próbek stałych do analizy pierwiastkowej 53
10.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości fosforu 53
10.3. Technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej 53
10.4. Analiza elementarna 54
10.5. Technika atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej 54
10.6. Analiza rentgenograficzna 55
10.7. Oznaczanie zawartości materii organicznej 55
10.8. Oznaczanie wartości pH wyciągów wodnych 56
10.9. Analiza sitowa 56
10.10. Gęstość nasypowa 56
10.11. Oznaczanie zawartości wilgoci 57
10.12. Badania zawartości toksycznych związków organicznych 57
10.13. Badania bakteriologiczne i parazytologiczne 57
10.14. Badania wytrzymałościowe granul nawozów 58
10.15. Ocena higroskopijności granul nawozów 58
10.16. Analiza nawozów w laboratorium akredytowanym 58
10.17. Testy fitotoksyczności 59
10.18. Badania wazonowe 60
10.19. Wytwarzanie nawozów w skali laboratoryjnej 61
10.20. Wytwarzanie nawozów w skali wielkolaboratoryjnej 62
10.21. Surowce konwencjonalne wykorzystane do wytwarzania nawozów 62
11. Charakterystyka surowców odpadowych 64

11.1. Osady ściekowe 64
11.1.1. Charakterystyka oczyszczalni ścieków 64
11.1.2. Ocena potencjału nawozowego osadów ściekowych 68
Podsumowanie 75
11.2. Surowce alternatywne 77
11.2.1. Właściwości fizyko-chemiczne surowców alternatywnych 78
Podsumowanie 85
12. Badania nad doborem receptury mieszanek nawozowych 85
12.1. Wytwarzania nawozów w skali laboratoryjnej 85
12.2. Wytwarzania nawozów w skali wielkolaboratoryjnej 94
Podsumowanie 99
13. Wytwarzanie formulacji nawozowych o dedykowanym składzie 99
13.1. Wyniki badań surowców odpadowych 100
13.2. Nawozy dedykowane w skali laboratoryjnej 102
13.2.1. Nawozy pod uprawę rzepaku 102
13.2.2. Nawozy pod uprawę kukurydzy 112
13.2.3. Nawozy pod uprawę słonecznika 121
13.3. Wytypowanie formulacji nawozowych do badań w skali wielkolaboratoryjnej 129
13.4. Wytwarzania nawozów w skali wielkolaboratoryjnej 134
13.5. Wyniki testu fitotoksyczności 142
13.6. Wyniki badań wazonowych 146
14. Koncepcja technologiczna 150
14.1. Podstawy procesu 150
14.2. Schemat ideowy procesu 150
14.3. Surowce i ich dostępność 151
14.4. Bilans masowy procesu 154
14.5. Opis technologiczny procesu 156
14.6. Uproszczona analiza ekonomiczna 158
15. Kryteria dla osadów ściekowych jako surowców do wytwarzania nawozów dedykowanych 160
WNIOSKI 163
SPIS RYSUNKÓW 166
SPIS TABELI 169
BIBLIOGRAFIA 172
STRESZCZENIE 192
SUMMARY 193

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AOX (ang. *Adsorbable Organically bound halogens*) – halogenowe związki organiczne

BAT (ang. *Best Available Techniques*) – najlepsze dostępne techniki

BREF (ang. *Best Available Techniques Reference Document*) – dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik

CV (ang. *Coefficient of Variation*) – współczynnik zmienności

DAP (ang. *Diammonium Phosphate*) – wodorofosforan(V) amonu

DEHP (ang. *Diethylhexyl Phthalate*)– ftalan bis-(2-etyloheksylu)

EBPR (ang. *Enhanced Biological Phosphorus Removal)* – proces wzmożonego biologicznego usuwania fosforu

EUROSTAT (ang. *European Statistical Office)* – Europejski Urząd Statystyczny

FAAS (ang. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) – płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa

FAOSTAT *(*ang. *Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database)* – baza danych Organizacji ds. Żywności i Rolnictwa

GC-MS/MS (ang. *Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry*) chromatografii gazowej z tandemową spektrometrią mas

GI (ang. *Germination Index*) – indeks kiełkowania

IFA (ang. *International Fertilizer Industry Association)* - Międzynarodowe Stowarzyszenie Nawozowe

ICP-OES *(*ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)* – atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej

JCPDS-ICDD (ang. *Join Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data)* – Wspólny Komitet ds standardów dyfrakcji proszków- Międzynarodowe Centrum Danych dyfrakcji

LAS (ang. *Linear Alkylbenzene Sulfonates*) **–** liniowe alkilobenzenosulfoniany

MPI (ang. *Metal Pollution Index*) – indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi

NPE (ang. *nonylphenol ethoxylates*) – etoksylany nonylofenolu

PCB (ang. *Polychlorinated Biphenyls*) – polichlorowane bifenyle

PCDD/F (ang. *Polychlorinated Dibenzodioxins and Polychlorinated Dibenzofurans*) – polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany

PCM (ang. *Polycyclic Musk*) – piżmo syntetyczne

PFAS (ang. P*erfluoroalkylated Substances*) **–** substancje perfluoroalkilowane

PFC (ang. *Perfluorocarbons*) – perfluoroweglowodory

P-REX (*Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency*) **–** europejski projekt dotyczący zrównoważonej gospodarki osadami ściekowymi wspierającej odzysk fosforu i efektywność energetyczną

RDF (ang. *Refuse Derived Fuel*) – paliwo z odpadów

RGP (ang. *Relative Germination Percentage*) – względny procent kiełkowania nasion

RLM – równoważna liczba mieszkańców

RRG (ang. *Relative Radicle Growth*) – względny wzrost korzeni

s.m. – sucha masa

Stosunek NPK – stosunek głównych składników pokarmowych wyrażony jako $N:P_2O_5:K_2O$

Suma NPK – suma głównych składników pokarmowych w przeliczeniu na azot (N), fosfor (P_2O_5) i potas (K_2O)

TEQ (ang. *Toxic Equivalency*) – współczynnik toksyczności

TOC (ang. *Total Organic Matter*) – ogólny węgiel organiczny

USGS (ang. *United States Geological Survey*) – Amerykańska Agencja Naukowo-Badawcza

WWA (ang. *PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

XRD (ang. *X-Ray Diffraction)* – analiza rentgenograficzna

WSTĘP

W dzisiejszych czasach nawożenie mineralne jest podstawą zrównoważonej produkcji żywności na skalę przemysłową. Stosowanie nawozów mineralnych jest zabiegiem agrochemicznym, który ma na celu poprawę żyzności gleby poprzez uzupełnienie niedoboru składników pokarmowych [1]. Od początku stosowania nawozów mineralnych ich zużycie na skalę globalną wykazuje tendencję rosnącą. Gwałtowny wzrost liczby ludności na świecie, zwiększenie niedoboru żywności oraz urbanizacja, były głównymi czynnikami napędzającymi intensyfikację rolnictwa. Od 1950 do 2000 roku zużycie nawozów azotowych wzrosło ponad 20-krotnie, a fosforowych 7-krotnie [2].

Sektor nawozowy Unii Europejskiej (UE) jest mocno uzależniony od zewnętrznych źródeł dostaw kluczowych surowców do produkcji nawozów mineralnych (ponad 90% w przypadku rud fosforowych) jak i nośników energii. Wyczerpywanie zasobów surowców naturalnych i rosnące globalne zapotrzebowanie na składniki pokarmowe mogą w dłuższej perspektywie doprowadzić do napięć cenowych, co będzie miało wpływ na bezpieczeństwo żywnościowe Europy. Co więcej, produkcja nawozów mineralnych jest bardzo energochłonna. Przemysł nawozów azotowych odpowiada za zużycie 1-2% światowej energii [3], emitując przy tym 410 milionów ton CO_2 rocznie [4].

Gwałtowny wzrost przepływu składników odżywczych przez systemy rolno-spożywcze doprowadził do zakłócenia naturalnych biochemicznych cyklów azotu i fosforu w ekosystemach. Jednocześnie, duże ilości biogenów są tracone i rozpraszane w środowisku powodując zanieczyszczenie gleby, wody i powietrza [5].

W obliczu presji na surowce naturalne i degradacji środowiska koniecznym jest podjęcie działań na rzecz bardziej zrównoważonego modelu gospodarki. Nowa polityka Unii Europejskiej ukierunkowana jest na optymalizację wykorzystania zasobów oraz energii i przetwarzanie szerokiej gamy odpadów, zamieniając je w wartościowe produkty. W odniesieniu do branży nawozowej daje to możliwość na wykorzystanie potencjału nawozowego surowców wtórnych.

Osady ściekowe są nieuniknionym odpadem powstającym podczas oczyszczania ścieków. Kwestia ich zagospodarowania stanowi poważny problem dla całej Europy, z uwagi na duże koszty gospodarki osadowej (160-315 €/Mg suchej masy osadu) i egzekwowanie prawa unijnego [6]. Pomimo, że obserwuje się rozwój metod przeróbki i sposobów postępowania z osadami ściekowymi, to uniwersalnej i ekonomicznie uzasadnionej technologii ich skutecznego zagospodarowania nadal nie opracowano. Osady ściekowe mogą być cennym źródłem składników pokarmowych i materii organicznej w glebie, co uzasadnia ich stosowanie w rolnictwie [7,8]. Jest to najprostsza, najtańsza i bezodpadowa metoda zagospodarowania, pozwalająca na recykling składników biogennych i materii organicznej, zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym. Należy jednak pamiętać, że osady ściekowe mogą zawierać zanieczyszczenia organiczne, mikroorganizmy patogenne i metale ciężkie, co ogranicza ich przyrodnicze wykorzystanie [9,10]. Alternatywny sposób zagospodarowania

osadów ściekowych – spalanie jest opłacalne w przypadku dużych oczyszczalni ścieków, ze względu na wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne [11]. W związku z tym, rośnie zainteresowanie badaczy możliwością poprawy efektywności zagospodarowania osadów ściekowych poprzez ich ponowne wykorzystanie, w celu ograniczenia kosztów gospodarki osadowej i zmniejszenia obciążenia środowiska [12].

W Polsce zagospodarowanie osadów ściekowych, zwłaszcza w średnich i małych oczyszczalniach, stanowi duże wyzwanie. Dodatkowo, od dnia 1 stycznia 2016 roku obowiązuje zakaz składowania osadów o odpowiednich parametrach (zawartość ogólnego węgla organicznego >5% s.m., straty przy prażeniu 8% s.m., ciepło spalania 6 MJ/kg s.m.). Mimo dużych wysiłków, niemożliwe jest w polskich warunkach termiczne przekształcanie wszystkich powstających osadów ściekowych, ze względu na brak infrastruktury. Rolnicze wykorzystanie staje się coraz bardziej uciążliwe, wymaga szczegółowej oceny jakości osadu i jest uzależnione od szeregu czynników zewnętrznych [13].

Biorąc pod uwagę wyzwania gospodarki osadowej, a jednocześnie walory glebotwórcze osadów ściekowych, obiecującym rozwiązaniem jest wykorzystanie osadów o niskim ładunku zanieczyszczeń do produkcji nawozów. Wytwarzanie nawozów mineralno-organicznych z osadów ściekowych odpowiada na potrzebę komunalnych oczyszczalni ścieków w zakresie zagospodarowania osadów oraz przemysłu nawozowego w zakresie efektywnego wykorzystania składników z odpadów, zmniejszenia zużycia surowców naturalnych i kosztów produkcji nawozów [14].

Warto zwrócić uwagę na brak na polskim rynku technologii produkcji nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie, zawierających osady ściekowe. Wprowadzenie tego typu nawozów pozwoli na dostarczenia roślinom odpowiednich ilości składników pokarmowych w formie nieorganicznej (łatwo dostępnej w pierwszej fazie wzrostu) oraz organicznej (dostępnej po procesie mineralizacji materii organicznej), a jednocześnie ograniczy emisje składników biogennych do powietrza, wody i gleby.

W niniejszej pracy dokonano charakterystyki suszonych osadów ściekowych z krajowych oczyszczalni ścieków i oceny ich przydatności jako surowców wtórnych do produkcji nawozów mineralno-organicznych. Zostały opracowane formulacje nawozów o wysokiej zawartości składników pokarmowych dedykowane pod uprawę roślin wykorzystywanych do produkcji biopaliw (rzepak, słonecznik, kukurydza), zawierające w swoim składzie osady ściekowe.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Rozwój przemysłu nawozowego

Nawożenie jest podstawowym zabiegiem agrotechnicznych stosowanym od tysiąca lat. Historycznie, systemy rolnicze polegały na naturalnej zasobności gleby w składniki pokarmowe oraz dodawaniu lokalnych źródeł materii organicznej w postaci obornika, kości, popiołów oraz odchodów ludzkich [15]. Zwiększający się popyt na żywność spowodowany szybkim wzrostem liczby ludności na świecie przyczynił się do poszukiwania innych źródeł nawozowych. W latach 50-ych XIX wieku lokalną materię organiczną zastąpiono guano (odchody ptaków i nietoperzy), które zostało odkryte na wybrzeżu Peru oraz na wyspach w południowej części Oceanu Spokojnego i szybko stało się cennym surowcem nawozowym, ze względu na dużą zawartość fosforu, azotu oraz materii organicznej [16]. Jednak przemysł nawozowy oparty na guano szybko upadł z powodu zmienności cenowej, problemów z dostawą oraz wyczerpaniem zapasów tego surowca, co stało się katalizatorem dla nowoczesnego przemysłu nawozowego [17].

Przełomem w historii nawożenia było opracowanie przez J. von Liebiega teorii mineralnego odżywiania roślin, która całkowicie zmieniła podejście do podwyższenia plonów oraz stała się podstawą nowoczesnej chemii rolnej. W myśl teorii Liebiga składnikami niezbędnymi do prawidłowego wzrostu roślin nie są związki próchnicze, jak uważano do tej pory, a sole mineralne, pobierane z wodą z gleby za pomocą korzenia oraz dwutlenek węgla asymilowany z powietrza podczas procesu fotosyntezy. W swojej pracy Liebieg również poruszył kwestię dostępności składników pokarmowych oraz sformułował „prawo minimum", zgodnie z którym wysokość plonów zależy od czynnika znajdującego się w niedomiarze [18].

Za początek technologii wytwarzania nawozów mineralnych należy uznać patent Johna Lawesa w 1842 roku dotyczący metody produkcji superfosfatu pojedynczego oraz powstania pierwszej fabryki tego nawozu w Liverpoolu. Początkowo nawóz był wytwarzany poprzez działanie kwasu siarkowego na kości, w późniejszych latach jako surowiec używano rudy fosforowe [19]. W ciągu następnych 20 lat Wielka Brytania produkowała 150 000 Mg superfosfatu rocznie [20]. Późniejsze odkrycia pokładów rud fosforowych na Florydzie (lata 70-e XIX wieku), w Maroku (1910 r.) i Rosji (lata 30-e XX wieku) zapoczątkowały globalną produkcję mineralnych nawozów fosforowych. Ogromne znaczenie dla przemysłu nawozowego miało opracowanie przez F. Habera i C. Boscha w 1913 r. metody syntezy amoniaku, co pozwoliło na wiązanie azotu z powietrza na skalę globalną [1]. W 1927 roku zaczęła się produkcja nawozów wieloskładnikowych [21]. Jednak dopiero po II wojnie światowej zużycie nawozów wzrosło wykładniczo. W okresie 1950-2000 latach zużycie nawozów mineralnych wzrosło sześciokrotnie [22]. W dzisiejszych czasach nie ma żadnej wątpliwości co do znaczenia nawozów mineralnych w globalnej produkcji żywności. Dzięki gwałtownemu rozwojowi produkcji nawozów mineralnych, technologiom w zakresie nawadniania oraz ochrony

roślin (pestycydy, herbicydy) zwanym Zieloną rewolucją uzyskano zdolność aby zaspokoić potrzeby żywieniowe miliardów ludzi na całym świecie [22].

2. Światowy rynek nawozów mineralnych i zasobów

Głównym motorem wzrostu globalnego zużycia nawozów mineralnych jest zwiększająca się liczba ludności. Zgodnie z raportem Departamentu Spraw Gospodarczych i Społecznych ONZ „*World Population Prospects*" populacja ludzka w najbliższym czasie wzrośnie, osiągając liczbę 8,6 miliarda w 2030 roku i 9,8 miliarda w 2050 roku [23]. Stwarza to ogromne wyzwanie dla rządów na całym świecie, a zaspokojenie potrzeb żywnościowych takiej liczby ludności będzie się wiązać z intensyfikacją produkcji rolnej, która jest możliwa dzięki nawożeniu. Wzrost standardów życia oraz zmiana diety w kierunku zwiększonego spożycia mięsa i produktów mlecznych wywierają dodatkową presję na sektor rolniczy. Istotnym czynnikiem, powodującym wzrost zużycia nawozów jest również większe zainteresowanie w ostatniej dekadzie biopaliwami i bioenergią do osiągnięcia celów w zakresie energii odnawialnej [24].

Globalne zużycie nawozów mineralnych w przeliczeniu na główne składniki pokarmowe azot (N), fosfor (P_2O_5) i potas (K_2O) w sezonie 2017/2018 osiągnęło 191,5 mln Mg (tabela 1). Największy wzrost zużycia w porównaniu z poprzednim sezonem zaobserwowano dla nawozów potasowych – 4,3%, w przypadku nawozów fosforowych wzrost zużycia wynosił 1,5%, a azotowych – 0,2% [28].

Tabela 1. *Światowe zapotrzebowanie na składniki pokarmowe (2012-2018) [25,26]*

Składniki pokarmowe		**2012/2013**	**2013/2014**	**2014/2015**	**2015/2016**	**2016/2017**	**2017/2018**
Azot (N)	mln Mg	101,2	104,1	102,5	103,5	107,7	107,9
Fosfor (P_2O_5)		43,7	45,0	45,9	45,9	46,0	46,7
Potas (K_2O)		29,6	31,6	33,5	33,5	35,3	36,9
$N+P_2O_5+K_2O$		174,5	180,6	181,9	183,7	189,1	191,5

Zużycie nawozów mineralnych jest bardzo zróżnicowane pod względem geograficznym. Obserwuje się wzrost poziomu nawożenia w regionach, gdzie było ono relatywnie niskie. Są to przede wszystkim Azja Środkowa i Południowa oraz Europa Wschodnia. 36% globalnej konsumpcji nawozów mineralnych przypada na kraje Azji Wschodniej. Duża ilość nawozów jest zużywana w Azji Południowej (18%), Ameryce Północnej (13%) i Ameryce Południowej (12%) [25,27].

Krajem, gdzie zużywa się najwięcej nawozów, są Chiny z udziałem 31% w globalnym zużyciu nawozów mineralnych. Znaczący odsetek zużywanych nawozów przypada również na Indie (14%), Stany Zjednoczone (11%) i Brazylię (9%). Do dziesiątki krajów wykorzystujących duże ilości nawozów mineralnych zalicza się Indonezja, Pakistan, Kanada, Rosja i Wietnam. Ale udział tych krajów w światowym zużyciu nawozów mineralnych nie przekracza 3% [25].

Odmiennie kształtuje się zużycie nawozów w krajach rozwiniętych i rozwijających się. W krajach rozwiniętych zużycie nawozów mineralnych jest stabilne lub ma tendencję spadkową. Spowodowane to jest przede wszystkim nasyceniem rynków żywnościowych oraz brakiem podstaw do ich dalszego wzrostu, związanych z czynnikami demograficznymi czy rozwojem ekonomicznym. Dodatkowym argumentem, przemawiającym za ograniczeniem zużycia nawozów mineralnych w krajach rozwiniętych, jest presja środowiskowa. Coraz więcej uwagi zwraca się na ochronę środowiska, co w kontekście nawozów mineralnych zwiąże się z monitorowaniem stanu gleby oraz precyzyjnym nawożeniem. W krajach rozwijających się obserwuje się wzrost wykorzystania nawozów mineralnych, wynikający z wzrostu populacji i dobrobytu [21,28].

Według szacunków IFA oczekuje się, że zużycie nawozów mineralnych będzie rosnąć średnio o 1,1% w kolejnych latach, osiągając 203,5 mln Mg w sezonie 2023/2024. Największe tempo wzrostu przewiduje się w Afryce, a także w Azji Południowej i Azji Zachodniej oraz Ameryce Łacińskiej. Są to regiony o największym potencjale rolniczym w ostatnim dziesięcioleciu. Przewiduje się, że popyt na nawozy potasowe będzie rosnąć średnio o 1,4% rocznie, w przypadku nawozów azotowych i fosforowych o 1,0% i 1,2% [26].

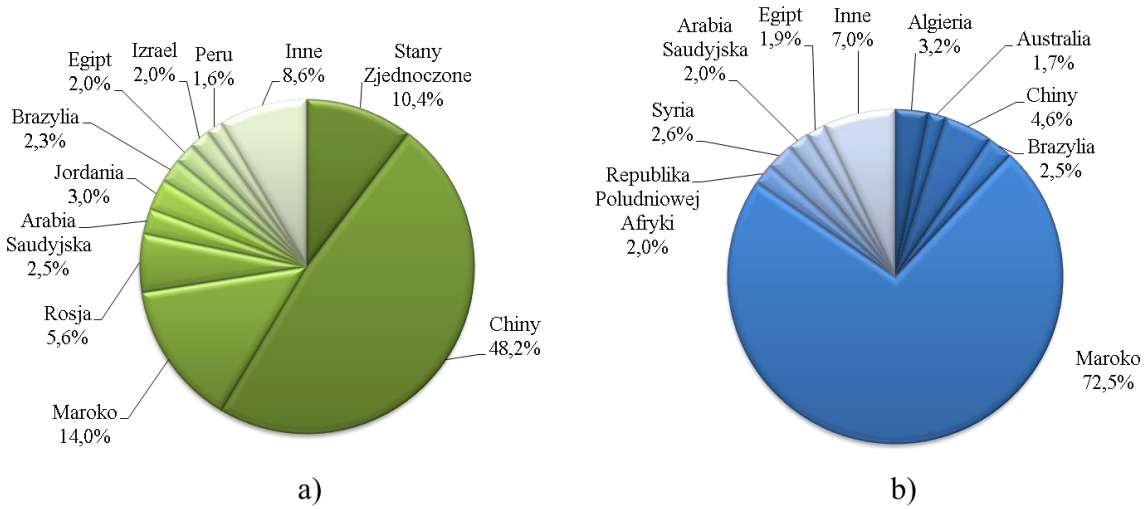
Sektor nawozów w znacznym stopniu zależy od dostępności zasobów naturalnych oraz ich cen. Amoniak jest głównym półproduktem do produkcji nawozów zawierających azot. Na świecie 2/3 ilości amoniaku jest produkowane z gazu ziemnego, resztę produkuje się w procesie zgazowania węgla. Koszty gazu ziemnego stanowią 87-95% kosztów produkcji amoniaku i 78-91% kosztów produkcji mocznika [29]. Około 20% światowych zasobów gazu znajduje się w Rosji. W pierwszej piątce krajów, posiadających znaczne zasoby gazu ziemnego są również Iran, Katar, Turkmenistan i Stany Zjednoczone. Ich łączny udział w światowych rezerwach gazu ziemnego wynosi około 64% [30]. Ceny gazu są bardzo zróżnicowane. Europa należy do regionów o najwyższych cenach z 230% wzrostem w ostatnim dziesięcioleciu [31]. Największymi zapasami węgla kamiennego dysponują Stany Zjednoczone (23,7%), Rosja (15,2%), Australia (14%) i Chiny (13,2%) [30]. Ponad 50% produkcji nawozów azotowych znajduje się w krajach, które dysponują największymi zasobami gazu ziemnego oraz węgla – Chiny, Rosja, Stany Zjednoczone i Indie [25].

Podstawowym surowcem do produkcji nawozów fosforowych są rudy kopalne – fosforyty. Około 81% rud fosforowych jest wykorzystywane do produkcji kwasu fosforowego(V) [32], który jest podstawowym półproduktem do produkcji superfosfatu potrójnego, fosforanu(V) amonu oraz nawozów typu NPK [33].

Rudy fosforowe są zasobami nieodnawialnymi i nie mają substytutów, jak w przypadku paliw kopalnych. Według USGS globalna produkcja rud fosforowych w 2018 roku wynosiła 249 mln Mg [34]. Chiny były zdecydowanie największym producentem rud fosforowych (120 mln Mg), znacznie mniejszy udział w globalnej produkcji miały Maroko i Sahara Zachodnia (34,8 mln Mg), Stany Zjednoczone (25,8 mln Mg) oraz Rosja (14 mln Mg). Łącznie produkcja rud fosforowych w tych czterech krajach stanowiła 78% produkcji globalnej.

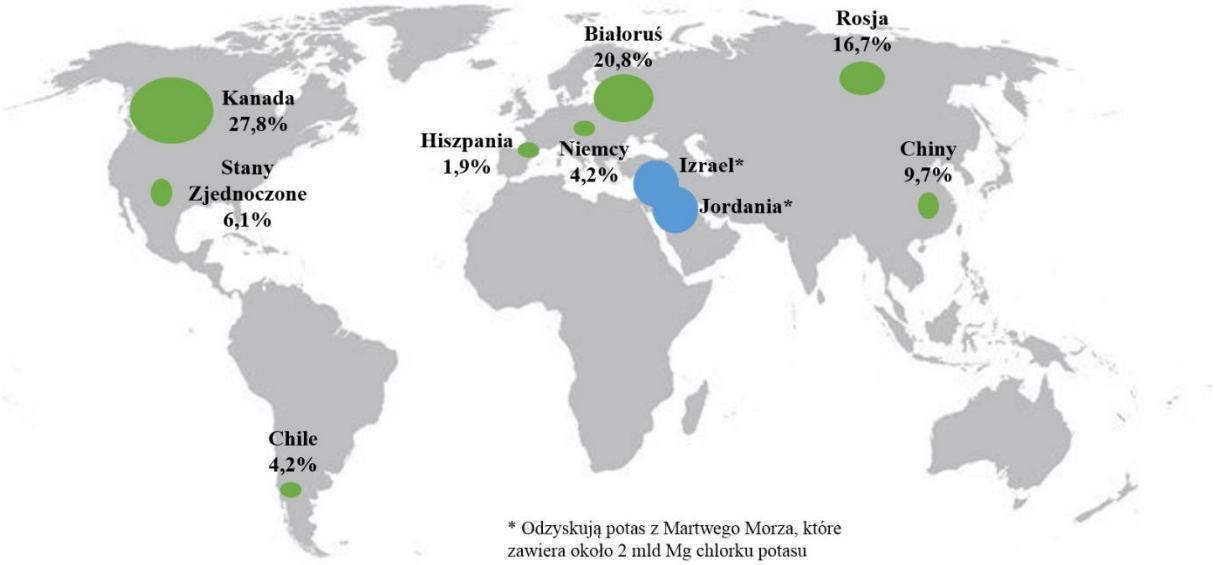
Złoża rud fosforowych dzieli się na rezerwy oraz zasoby. Pod pojęciem rezerwy rozumie się złoża, które mogą być eksploatowane w obecnych warunkach ekonomicznych i technicznych. Natomiast, zasoby określane są jako złoża, których eksploatacja będzie możliwa po wykonaniu odpowiednich inwestycji, a także pozostałe złoża, które mogą stać się dostępne w przyszłości w nowych warunkach ekonomicznych [35]. Światowe zasoby rud fosforowych skoncentrowane są tylko w kilku krajach. Według danych za 2018 rok wynoszą one 69 miliardów Mg, z czego 72,5% znajduje się pod kontrolą Maroka. Znaczne złoża rud fosforowych znajdują się na terytorium Chin, Algierii, Syrii oraz Republiki Południowej Afryki (rysunek 1). Według szacowań Coopera [36] wszystkie kraje, za wyjątkiem Maroka, mają zasoby rud fosforowych na mniej niż 100 lat, a w przypadku głównych producentów rud fosforowych – Stanów Zjednoczonych i Chin – mniej niż 60 lat.

Mimo wzrostu produkcji, export rud fosforowych przez ostatnie 10 lat utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi 20-30 mln Mg, co jest powodem do obaw dla krajów-importerów [37]. Główni producenci, jak na przykład Chiny i Stany Zjednoczone, większość rud fosforowych wykorzystują w kraju, eksportując bardzo małe ilości surowca. Unia Europejska jest uzależniona w 90% od importu tego surowca. Obecnie kopalnia rud fosforowych w Finlandii jest jedynym źródłem fosforu w UE. Znaczne ilości rud fosforowych o zawartości 7-14% P_2O_5, występują w Hiszpanii, Francji i Belgii, ale złoża te nie są eksploatowane [38]. Biorąc pod uwagę zagrożenie bezpieczeństwa dostaw oraz znaczenie gospodarcze tego surowca, w 2014 roku Komisja Europejska dodała rudy fosforowe do listy surowców krytycznych [39].



***Rysunek 1**. Rezerwy (a) oraz zasoby (b) rud fosforowych (2018 r.) [34]*

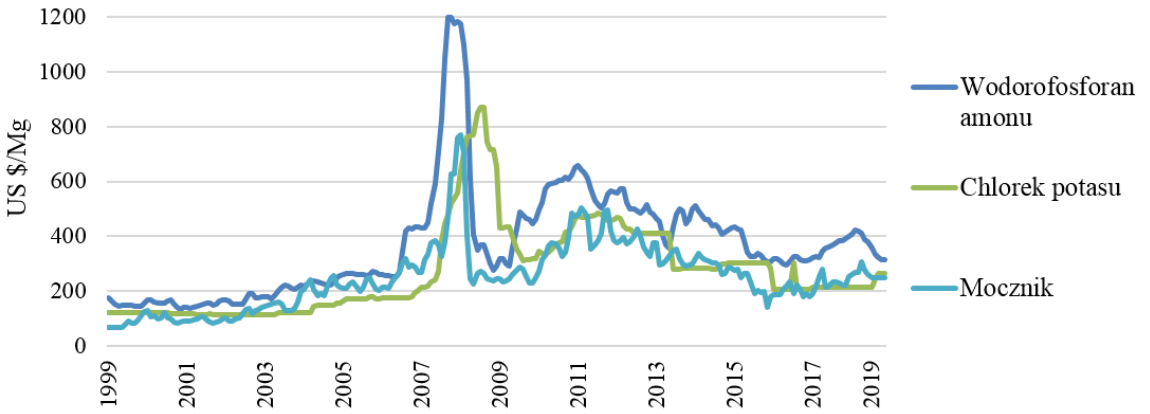
W porównaniu z surowcami do produkcji nawozów azotowych i fosforowych naturalne związki potasu wymagają najmniej przetwarzania w kontekście produkcji nawozów. Wyróżnia się trzy główne technologie eksploatacji złóż soli potasowej: wydobycie, rozpuszczanie soli potasowej pod ziemią a następnie pompowanie roztworu oraz odparowanie solanek (na przykład w Martwym Morzu czy Wielkim Jeziorze Słonym w Utach) [25]. Rezerwy soli potasowej w 2018 roku wynosiły ponad 3 600 milionów Mg w przeliczeniu na K_2O. Największe złoża soli potasowej znajdują się na terytorium Kanady, Białorusi i Rosji, ich łączny udział w rezerwach globalnych stanowi 65% (rysunek 2) [40]. Nierównomierne rozmieszczenie rezerw powoduje mocną konsolidację rynku nawozów potasowych. Branża jest zdominowana głównie poprzez Canptotex, prezentujący kanadyjskich producentów, oraz konsorcjum Uralkali-Belaruskali z Wspólnoty Niepodległych Państw [41]. W Europie nie przewiduje się niedoboru potasu w perspektywie długoterminowej. Największymi producentami nawozów potasowych w Unii Europejskiej są Niemcy i Hiszpania z udziałem w produkcji globalnej odpowiednio 7,4% i 1,6% [40].



Rysunek 2. *Rezerwy soli potasowej (2018 r.) [40]*

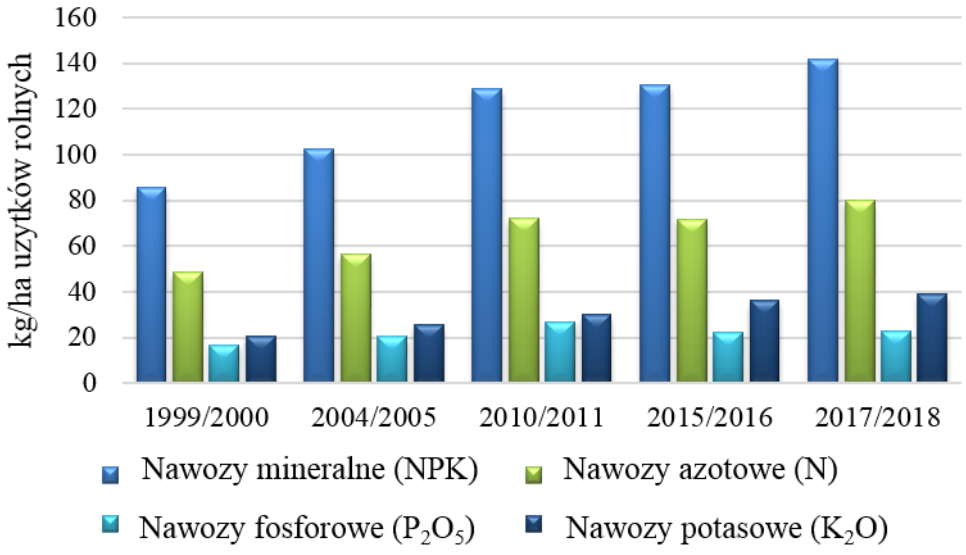
Intensywność nawożenia jest uzależniona od wielu czynników, wśród których kluczowe znaczenie ma opłacalność bezpośrednio związana z ceną nawozu. Ceny nawozów mineralnych są kształtowane pod wpływem uwarunkowań podażowych i popytowych. Popyt na nawozy zależy od cen produktów rolnych. Wysokie ceny produktów rolnych powodują wzrost dochodów rolników, co przekłada się na wzrost zużycia nawozów. Natomiast po stronie podażowej zasadnicze znaczenia mają ceny surowców do produkcji nawozów, w tym nośników energii niezbędnych do ich transportu. Zmiany cen nawozów mineralnych na przykładzie wodorofosforanu(V) amonu, mocznika i chlorku potasu przedstawiono na rysunku 3. W latach 1993-2003 ceny na nawozy mineralne były niskie i ustabilizowane, czemu sprzyjała globalna sytuacja popytowo-podażowa. Poprawa standardów życia przyczyniła się do intensyfikacji rolnictwa, co przełożyło się na zwiększone wykorzystanie nawozów

mineralnych. Globalny wzrost popytu na nawozy spowodował wzrost cen. W latach 2007-2008 ceny nawozów wzrosły 4-5 krotnie. Było to efektem rosnącej presji na produkcję rolną, rosnących cen surowców do produkcji nawozów oraz przewyższeniem możliwości przemysłu nawozowego w zakresie produkcji i dostaw. Wzrost cen nawozów fosforowych był również uwarunkowany nałożeniem cła na eksport rud fosforowych w Chinach. Po kryzysie finansowym w 2008 roku ceny nawozów zaczęły spadać w związku ze spadkiem cen na produkty rolne oraz na surowce energetyczne.



Rysunek 3. *Ceny na nawozy mineralne (1993-2019) [42]*

Polska należy do krajów o średnim zużyciu nawozów mineralnych. W roku gospodarczym 2017/2018 zużycie nawozów mineralnych w przeliczeniu na 1 ha użytków rolnych zwiększyło się w porównaniu do okresu 2010/2011 o 9% i wynosiło 142 kg (rysunek 4). Rolnicy zastosowali 2076,6 tys. Mg nawozów mineralnych w przeliczeniu na czysty składnik, z czego 57% stanowiły nawozy azotowe (przeważnie azotan amonu, mocznik i saletrzak), 16% – fosforowe (superfosfat, wodorofosforan(V) amonu) i 27% – potasowe (chlorek potasu).



Rysunek 4*. Zużycie nawozów mineralnych w Polsce w latach 1999-2018 [43]*

Warto zaznaczyć, że Polska jest ważnym producentem nawozów mineralnych na świecie. Jej udział w globalnej produkcji nawozów azotowych w 2015 roku wynosił 1,7%, a fosforowych – 0,8%. W Unii Europejskiej Polska jest liderem pod względem produkcji nawozów azotowych, produkując 2,01 mln Mg [44]. Jednak krajowa branża nawozowa jest oparta na surowcach importowanych (gaz ziemny, rudy fosforowe, sól potasowa). Przekłada się to na silnie powiązania polskiego rynku nawozów z rynkiem światowym, który w coraz większym stopniu determinują kraje posiadające największe zasoby surowców naturalnych.

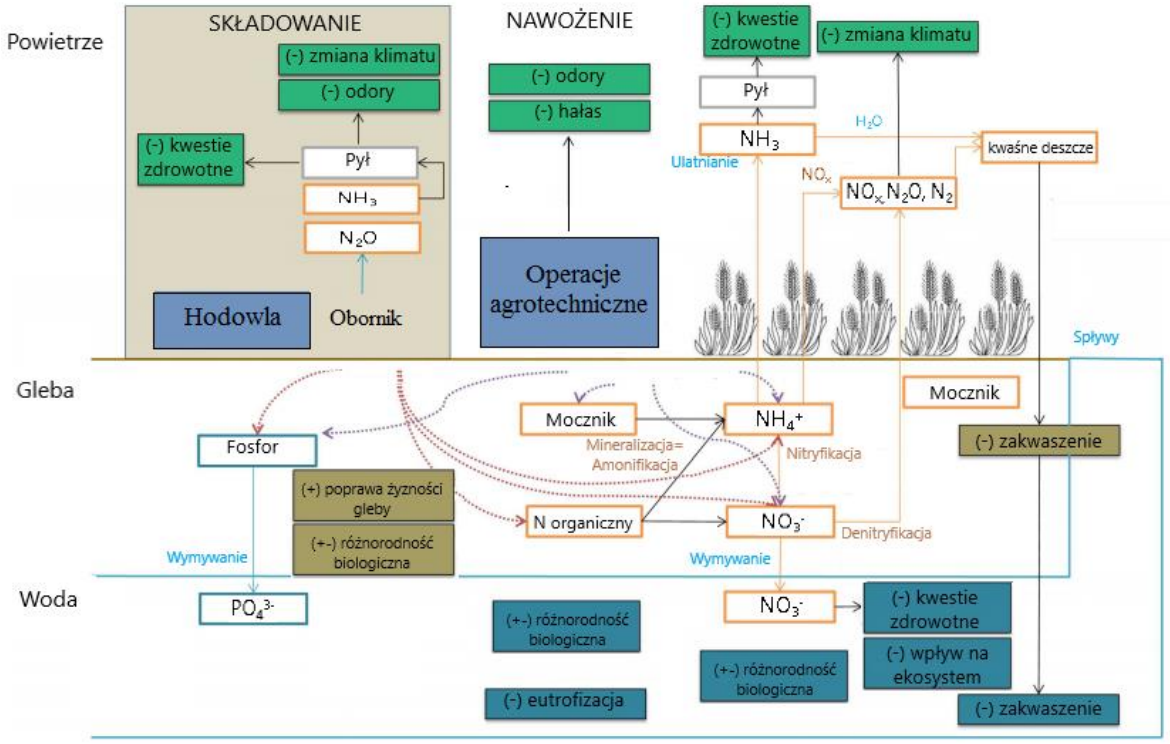
3. Aspekty środowiskowe stosowania nawozów

Oprócz efektów pozytywnych związanych z poprawą wydajności gleby, nawożenie powoduje ingerencję w naturalny obieg składników pokarmowych i może negatywnie oddziaływać na stan gleby i wody oraz powodować emisję związków azotu. Problemy środowiskowe występują już na pierwszych etapach produkcji nawozów mineralnych.

Wpływ na środowisko nawozów azotowych wiąże się głównie ze znaczną emisją gazów cieplarnianych, a mianowicie dwutlenku węgla i podtlenku azotu. Podczas produkcji amoniaku do atmosfery emitowane jest około 1,6 Mg CO_2 na 1 Mg produktu. Dalsze przetwarzanie amoniaku do kwasu azotowego powoduje emisję około 2-2,5 kg N_2O na 1 Mg produktu. Ilość N_2O wydaje się być znikoma, ale warto zaznaczyć, że równoważnik efektu cieplarnianego podtlenku azotu w stosunku do dwutlenku węgla wynosi 300 [21]. Ogólnie, udział gazów cieplarnianych emitowanych z rolnictwa w Unii Europejskiej wynosi 10%. Dodatkowo rolnictwo jest głównym źródłem emisji amoniaku, odpowiadając za 93% całkowitej ilości tego związku ze źródeł antropogenicznych [5]. Dane dotyczące kukurydzy, ryżu i pszenicy pokazują, że tylko 18-49% składników z zastosowanego nawozu azotowego jest pobierane przez rośliny uprawne. Reszta jest tracona przez wymywanie w formie jonów NH_4^+ i NO_3^- do wód powierzchniowych, ulatnianie się do atmosfery jako amoniak (NH_3), tlenki azotu (N_2O, NO, NO_2), azot cząsteczkowy (N_2) lub unieruchomienie w materii organicznej gleby [5]. Rozpraszanie azotu w środowisku może prowadzić do zakwaszenia gleby, kwaśnych deszczy, zmiany klimatu, procesów eutrofizacji, co w konsekwencji zaburza funkcjonowanie ekosystemów i stwarza zagrożenia dla ludzkiego zdrowia (rysunek 5).

Analizując kwestie środowiskowe nawozów fosforowych, można wyodrębnić ich oddziaływanie na etapie produkcji i na poziomie stosowania w rolnictwie. Wydobycie rud fosforowych wymaga dużej powierzchni oraz znacznych ilości wody. Chociaż około 95% wody można użyć ponownie, istnieje ryzyko wycieku lub infiltracji kwaśnej wody procesowej do środowiska wodnego [45]. Przemysł fosforowy generuje duże ilości odpadów oraz produktów ubocznych. Podczas pierwszego etapu przeróbki rud fosforowych – przemywania powstają ogromne ilości zawiesiny glinowej, która zazwyczaj jest składowana w specjalnych osadnikach, zajmując około 40% powierzchni kopalni [46]. Uciążliwym odpadem podczas przetwarzania surowców fosforowych do kwasu fosforowego jest fosfogips. Szacuje się, że produkcja 1 Mg kwasu fosforowego wymaga

ponad 9 Mg rud fosforowych i generuje ponad 21 Mg odpadów, z czego czwartą część stanowi fosfogips [47]. Według Carvalho [48] ilość fosfogipsu zdeponowana na składowiskach na całym świecie wynosi około 3×10^9 Mg, co stanowi poważne zagrożenia dla środowiska, z uwagi na zawartość metali ciężkich, metali radioaktywnych oraz fluorków. Alternatywą dla składowania fosfogipsu jest jego rolnicze wykorzystanie (w Australii, Brazylii, Indii, Kazachstanie, Hiszpanii, Stanach Zjednoczonych) oraz zastosowanie do produkcji cementu, płyt gipsowo-kartonowych, płytek, cegły, bloków i sztucznego kamienia. Niemniej jednak, są to rozwiązania regionalne; mimo wielu prac badawczych nie opracowano jeszcze efektywnych metod utylizacji tego typu odpadu [20]. Dąży się natomiast do zastosowania technologii nisko-odpadowych, w których siarczan wapnia stanowi produkt uboczny w formie półwodzianu lub anhydrytu.



Rysunek 5. *Wpływ nawozów na środowisko [5]*

Istnieją obawy dotyczące obniżającej się jakość rud fosforowych. W 1983 roku średnia zawartość fosforu w surowcach fosforowych wynosiła 32,5% P_2O_5, natomiast w 2013 roku wartość ta zmalała do 30,1% P_2O_5 [49]. Ma to bezpośredni wpływ na opłacalność ekonomiczną oraz środowisko, ponieważ pozyskanie tej samej ilości fosforu będzie wymagać więcej energii, wody oraz surowców pomocniczych i jednocześnie generować więcej odpadów [50].

Nawozy mineralne są istotnym źródłem metali ciężkich w glebie (tabela 2). Problem ten dotyczy głównie nawozów zawierających fosfor, co wynika przede wszystkim z podwyższonej zawartości zanieczyszczeń, zwłaszcza kadmu, w surowcach fosforowych [51]. Zawartość Cd w rudach fosforowych zależy od ich pochodzenia. Rudy pochodzenia magmowego charakteryzują się zazwyczaj

zawartością kadmu poniżej 2 mg Cd/kg P_2O_5 [46]. Natomiast stężenie Cd w surowcach pochodzenia osadowego może osiągać 243 mg/kg P_2O_5 [52,53].

Tabela 2. *Zawartość metali ciężkich w nawozów mineralnych [21]*

Pierwiastek		**Nawozy mineralne**			
		Azotowe	**Fosforowe**	**Potasowe**	**Wieloskładnikowe**
Cd	mg/kg s.m.	0,05-8,5	0,1-170	2,6	2,6-41,6
Cr		3,2-19	66-600	13	-
Cu		<1-15	1-300	2,4	4,8-42,7
Hg		0,3-2,9	0,01-1,2	-	-
Ni		7-34	7-38	16,2	8,9-156,5
Pb		2-27	7-225	9,7	7,6-107,5
Zn		1-42	50-1450	31-236	10-450

Francuska Agencja do spraw Środowiska i Zarządzania Energią oszacowała, że rocznie około 4500 Mg miedzi i cynku trafia do gleb rolniczych we Francji. Ładunek chromu, niklu i ołowiu wynosi 500-1000 Mg/rok. Około 150 Mg arsenu, 50 Mg kadmu i 12 Mg rtęci jest dodawane każdego roku do francuskich gleb z 7 różnych źródeł. 50% powyżej wymienionych jonów metali pochodzi z produktów nawozowych (nawozy nieorganiczne, polepszacze gleby, środki wapnujące, obornik) [31].

Poważne zagrożenie środowiskowe stosowania nawozów jest związane z rozpraszaniem składników pokarmowych (N i P) do obszarów wodnych, co w konsekwencji prowadzi do eutrofizacji. Wynikiem procesu eutrofizacji jest przyspieszony wzrost glonów i roślin w zbiornikach wodnych, powodując ograniczony dostęp światła i tlenu w głębszych obszarach oraz szereg niepożądanych zmian w ekosystemie (toksyczne zakwity wody, zmniejszenie różnorodności biologicznej, wymarcie ryb).

Morze Bałtyckie jest jednym z najbardziej zanieczyszczonych pod względem zawartości pierwiastków biogennych. Szacuje się, że proces eutrofizacji zachodzi na około 97% powierzchni Morza Bałtyckiego. Roczny ładunek azotu i fosforu zrzucanego do akwenu wynosi odpowiednio 826 000 Mg i 30 900 Mg [54]. Głównymi źródłami substancji biogennych powodujących eutrofizację są intensyfikacja produkcji rolniczej, odpowiadając za 45% całkowitego ładunku azotu i 45% całkowitego ładunku fosforu i ścieki komunalne (12% całkowitego ładunku azotu i 20% całkowitego ładunku fosforu) [55]. Zbyt intensywne nawożenie, nie zgodne z wymaganiami pokarmowymi roślin, prowadzi do gromadzenia składników pokarmowych w glebie, a później do ich wymywania do wód gruntowych. Poziom wymywania w zlewniach użytkowanych rolniczo może wynosić około 0,5 kg/ha dla fosforu i 4,5-20 kg/ha w przypadku azotu [54]. Rozpraszanie fosforu jest również związane z jego niskim wykorzystaniem przez rośliny. Badania wykazują, że tylko 10-20% fosforu stosowanego w formie nawozów jest pobierana przez rośliny, reszta jest źródłem strat fosforu [56]. Fosfor jest

uważany za pierwiastek mało ruchliwy w glebie. Mimo to, ze względu na fakt, że stosunek N : P w wodzie wynosi 16:1 nawet niewielkie ilości fosforu mogą powodować znaczące przyspieszenie procesu eutrofizacji [54,57].

Kluczowe znaczenie dla poprawy stanu Morza Bałtyckiego ma wdrożenie dyrektyw, mających na celu zachowanie jakości wody spływającej do morza oraz monitoring źródeł rozproszonych składników pokarmowych. Są to miedzy innymi Dyrektywa ramowa w sprawie strategii morskiej, Dyrektywa w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych oraz Dyrektywa Azotanowa. Dyrektywa Azotanowa zobowiązuje państwa członkowskie do wyznaczenia stref wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu oraz wdrożenia programów ochronnych dla tych obszarów [58].

Polska jest krajem bezpośrednio graniczącym z Morzem Bałtyckim i odpowiada za 30% ładunku azotu zrzucanego do tego zbiornika [59]. Wyznaczenie stref wrażliwych na zanieczyszczenia związkami azotu w ramach Dyrektywy Azotanowej w Polsce nie przyniosło wymaganej przez Komisję Helsińską (HELKOM) redukcji ilości azotanów dopływającej do Bałtyku. Po zakwestionowaniu przez Komisję Europejską prawidłowości wdrożenia dyrektywy w Polsce podjęto działania w celu ustanowienia jednego programu na terenie całego kraju [55]. „Program działań mających na celu zmniejszenie zanieczyszczenia wód azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu" z dnia 5 czerwca 2018 roku wprowadza zmiany w zakresie nawożenia azotem, między innymi określa dozwolone terminy stosowania oraz dawkę nawozu zawierającego azot, określa warunki przechowywania nawozów organicznych oraz ustala zasady stosowania nawozów na obszarach zlokalizowanych blisko wód powierzchniowych i o dużym nachyleniu, co da możliwość ograniczenia strat azotu [60].

Przyjęcie Dyrektywy w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych oraz Dyrektywy Azotanowej, jak i również działania Komisji Helsińskiej w celu zmniejszenia obciążenia Bałtyku składnikami biogennymi pozwoliły na znaczną redukcję zawartości azotu i fosforu w wodach powierzchniowych. Pomimo tego, pierwiastki biogenne gromadzone w glebach w wyniku przenawożenia w ciągu ostatnich dziesięcioleci nadal są potencjalnym źródłem eutrofizacji [61].

4. Perspektywy zastosowania gospodarki o obiegu zamkniętym w przemyśle nawozowym

Kurczące się zapasy surowców naturalnych, energochłonność procesów produkcji nawozów oraz kwestie środowiskowe nakłaniają państwa do podjęcia działań w kierunku bardziej zrównoważonego sposobu wykorzystania zasobów oraz recyklingu składników pokarmowych.

2 grudnia 2015 roku Komisja Europejska przyjęła ambitny pakiet pod nazwą „Gospodarka o obiegu zamkniętym", który ma na celu zwiększenie recyklingu oraz ponownego użycia materiałów, co przyniesie uszczelnienie ich obiegu z korzyścią zarówno dla środowiska jak i gospodarki. Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ) pozwala zachować wartość produktów możliwie jak najdłużej i wyeliminować odpady. Główną koncepcją GOZ jest stworzenie zrównoważonej,

niskoemisyjnej i zasobooszczędnej gospodarki poprzez maksymalne wykorzystanie surowców, produktów i odpadów [62].

Recykling odpadów, zawierających składniki odżywcze staje się jednym z głównych tematów w UE. W wielu krajach Europy już podjęto kroki w celu zachęcenia społeczeństwa do zrównoważonego wykorzystania składników odżywczych oraz ich odzysku. W Szwajcarii rozporządzenie w sprawie zapobiegania i zagospodarowania odpadów (*Ordinance on Avoidance and Disposal of Waste*) obliguje do odzysku fosforu z osadów ściekowych, popiołów po spalaniu osadów ściekowych oraz mączki mięsno-kostnej. W Niemczech od 2017 roku obowiązuje rozporządzenie w sprawie osadów ściekowych (*Sewage Sludge Ordinance*), zgodnie z którym oczyszczalnie ścieków o równoważnej liczbie mieszkańców ponad 50 000 są zobowiązane do odzysku fosforu z osadów ściekowych o zawartości fosforu równej lub wyższej niż 2% w przeliczeniu na suchą masę. W przypadku niższej zawartości fosforu, osady ściekowe będą przekształcane termicznie. Osady ściekowe z mniejszych komunalnych oczyszczalni ścieków mogą być stosowane w rolnictwie [63].

Zgodnie z federalnym planem gospodarki Austrii odzysk fosforu będzie realizowany dwutorowo: monospalanie osadów ściekowych i odzysk fosforu z popiołów, lub odzysk co najmniej 45% fosforu obecnego w doprowadzanych ściekach komunalnych. Projekt będzie dotyczył oczyszczalni ścieków o wydajności od 20 tys. do 50 tys. równoważnej liczbie mieszkańców w okresie przejściowym wynoszącym 10 lat. [64].

W strategii dotyczącej zasobów rząd Danii ogłosił docelowy poziom recyklingu fosforu z osadów ściekowych równy 80%. Może on być realizowany poprzez stosowanie osadów ściekowych w rolnictwie lub odzysk z popiołów po ich spaleniu. Zakłada się również zwiększenie poziomu segregacji odpadów organicznych, głównie z gospodarstw domowych i sektora usług do 300 000 Mg (obecnie 50 000 Mg). Odpady te będą kierowane do fermentacji metanowej razem z obornikiem, a uzyskany poferment będzie wykorzystywany jako nawóz [65]. We Francji w raporcie „Rolnictwo i Innowacje 2025" urząd wzywa do zwiększenia poziomu recyklingu składników odżywczych i materii organicznej w celu poprawy żyzności gleby i przeciwdziałaniu zmian klimatycznym [66].

Branża nawozowa jest kluczowym elementem w modelu gospodarki o obiegu zamkniętym. W gospodarce cyrkulacyjnej szczególną uwagę zwraca się na hierarchię postepowania z odpadami oraz zachęca się do produkcji nawozów na dużą skalę z krajowych surowców organicznych lub wtórnych. Do głównych zalet wykorzystania odpadów oraz produktów ubocznych w celach nawozowych można zaliczyć zwiększenie efektywności wykorzystania zasobów naturalnych, co jest szczególnie ważne w przypadku fosforu, zmniejszenie kosztów związanych z zagospodarowaniem odpadów oraz zapobieganie procesom eutrofizacji. Natomiast, warto wziąć pod uwagę dostępność składników odżywczych w odpadach, potencjalną obecność zanieczyszczeń oraz brak odpowiedniej infrastruktury marketingowej i dystrybucyjnej. Dlatego w celu zwiększenia potencjału odzysku i recyklingu składników odżywczych wymagane jest podjęcie trzech równoległych zadań:

1. zwiększenie całkowitej ilości odzyskanych składników odżywczych ze strumieni odpadów,

2. zwiększenia wartości nawozowej odzyskanych składników odżywczych,
3. wytwarzanie produktów, które są bezpieczne, łatwe do przechowywania i użytkowania przez rolników, a jednocześnie zmniejszają straty składników pokarmowych [47].

Ze względu na dostępne ilości oraz techniczną wykonalność najbardziej obiecującymi strumieniami odpadów w kontekście odzysku składników pokarmowych są odpady żywnościowe, obornik i osady ściekowe [47].

Co roku w Unii Europejskiej generuje się 89 mln Mg odpadów żywnościowych [67]. Większość odpadów żywnościowych pochodzi z gospodarstw domowych oraz produkcji żywności, odpowiednio 42% i 39%. Mniejszy udział procentowy w produkcji odpadów mają usługi gastronomiczne (14%) i sprzedaż detaliczna (5%) [68]. Potencjał odzysku składników odżywczych z odpadów żywnościowych z gospodarstw domowych szacuje się na 0,55 mln Mg N oraz 0,25 mln Mg P_2O_5. Dodatkowo 0,64 mln Mg P_2O_5 zawierają odpady rzeźnicze [47]. Obecnie, odzysk składników pokarmowych z odpadów żywnościowych odbywa się poprzez kompostowanie i fermentację beztlenową, a następnie wykorzystanie przyrodnicze. Natomiast odpady rzeźnicze najczęściej są spalane [69–72]. Warto jednak zaznaczyć, że recykling składników odżywczych z tego typu odpadu jest utrudniony z uwagi na kilka czynników. Po pierwsze, ilości odpadów żywnościowych oraz ich skład jakościowy są bardzo zmienne w zależności od systemu zbiórki, a stężenia składników pokarmowych są niskie. Po drugie, istnieją ograniczenia czasowe co do przewozu oraz przechowania odpadów ze względu na szybki rozkład materii organicznej. Po trzecie, źródła odpadów żywnościowych obejmują bardzo szeroki zakres i są rozproszone, co prowadzi do niskiej koordynacji ich zbiórki [73]. Dodatkowo, odzysk składników pokarmowych w przypadku odpadów rzeźniczych jest przedmiotem ustawy dotyczącej produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego [74].

Ilość obornika produkowanego w Unii Europejskiej wynosi około 1400 mln Mg rocznie [75]. Szacuje się, że zwierzęta gospodarcze w UE wydalają 7-9 mln Mg N oraz 4,1 mln Mg P_2O_5. Około 90% obornika jest zawracane do gleby poprzez przyrodnicze wykorzystanie zebranego obornika oraz wypas zwierząt [76]. Pomimo tego, recykling składników pokarmowych z obornika jest nieefektywny, zwłaszcza w regionach o wysokiej produkcji zwierzęcej. Dla przykładu, w wielu regionach Finlandii ilość fosforu pochodząca z obornika przekracza zapotrzebowanie nawozowe roślin. Przekroczenia te mogą stanowić 20% rocznej wyprodukowanej ilości fosforu w formie obornika [77]. W Norwegii roczne zapotrzebowanie na fosfor, biorąc pod uwagę ilość przyswajalnego fosforu w glebie, szacuje się na 5800 Mg. Natomiast ilość fosforu aplikowanego do gleby rocznie w formie obornika wynosi 12000 Mg [78]. Nieefektywność recyklingu azotu z obornika wynika z dużych strat azotu w formie NH_3, które mogą stanowić 11-70% całkowitej zawartości azotu amonowego [79]. W kontekście odzysku składników pokarmowych z obornika największym wyzwaniem jest bardzo niska zawartość suchej masy oraz duże różnice w zawartości składników pokarmowych w oborniku w zależności od rodzaju i wieku zwierząt, diety i produkcji mleka/mięsa/jaj [80].

Produkcja osadów ściekowych w Unii Europejskiej w 2017 roku wynosiła ponad 9 mln Mg w przeliczeniu na suchą masę [81]. Szacowany roczny ładunek azotu (N) i fosforu (P_2O_5) w ściekach wynosi odpowiednio 2,3-3,1 mln Mg i 1,1 mln Mg. Niemniej jednak, znaczne ilości składników pokarmowych są tracone podczas procesów oczyszczania ścieków. Szacuje się, że tylko 20-30% azotu zostaje w osadzie ściekowym po procesach nitryfikacji/denitryfikacji [82], co daje 0,46-0,93 mln Mg w skali europejskiej. W przypadku fosforu, po procesach oczyszczania w osadzie ściekowym zostaje około 0,52 mln Mg P_2O_5 [75]. Obecnie recykling składników odżywczych z osadów ściekowych odbywa się głównie poprzez przyrodnicze wykorzystanie osadu po procesach przeróbki (fermentacja, kompostowanie, wapnowanie, suszenie) [83]. Niemniej jednak, ze względu na specyficzny skład chemiczny oraz ograniczenia legislacyjne stosowanie osadów ściekowych w rolnictwie jest coraz bardziej utrudnione.

Porównując wyżej wymienione strumienie odpadów można wnioskować, że oczyszczalnie ścieków zapewniają największą możliwość odzysku składników pokarmowych ze względu na stosunkowo wysoką i stałą zawartością biogenów oraz scentralizowane podejście do systemów kanalizacyjnych [84]. Wobec wyzwań gospodarki osadowej alternatywą do przyrodniczego wykorzystania jest stosowanie osadów ściekowych jako surowca do wytwarzania nawozów. Takie rozwiązanie pozwala na redukcję kosztów zagospodarowania osadów ściekowych oraz oferuje rolnikom produkt nawozowy o wysokiej wartości rynkowej.

5. Charakterystyka komunalnych osadów ściekowych

Stopniowe wdrożenie Dyrektywy 91/271/EWG w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych w Unii Europejskiej oraz związana z nią rozbudowa sieci kanalizacyjnych i efektywniejsze technologie usuwania pierwiastków biogennych powodują generowanie coraz większej ilości komunalnych osadów ściekowych. Zgodnie z „Ustawą o odpadach" przez komunalne osady ściekowe rozumie się „pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji służących do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych" [85].

Skład komunalnego osadu ściekowego jest bardzo zmienny. Właściwości fizyko-chemiczne osadu ściekowego są uzależnione od warunków lokalnych, ładunku zanieczyszczeń dopływającego ścieku, technologii stosowanej w procesie oczyszczania, wymagań w zakresie oczyszczania ścieków oraz zmian sezonowych [86]. Odpowiedni dobór procesów przeróbki z uwzględnieniem charakterystyki fizyko-chemicznej osadu będzie mieć zasadniczy wpływ na jakość powstających osadów oraz ich końcowe zagospodarowanie.

Komunalne osady ściekowe charakteryzują się zazwyczaj wysokim stopniem uwodnienia (99% w przypadku osadów surowych, 80–55% dla osadów odwodnionych, >10% w przypadku osadów suszonych termicznie) oraz dużą zawartością związków organicznych, zmieniającą się od 70% dla osadów surowych do 45-55% dla osadów przefermentowanych [87].

Osady ściekowe są cennym źródłem składników pokarmowych i materii organicznej (tabela 3). Fosfor w osadach ściekowych występuje w formie organicznej i nieorganicznej, a jego zawartość może wynosić od 0,1% do 15,2% P_2O_5 w przeliczeniu na suchą masę w zależności od specyfiki procesu usuwania fosforu ze ścieków [88,89]. Obecnie największym zainteresowaniem cieszą się metody biologicznego usuwania fosforu, zwłaszcza procesy z podwyższonym usuwaniem biogenów (EBPR) oraz chemiczne strącanie. Proces EBPR jest oparty na akumulacji fosforu przez mikroorganizmy, które pobierają ten składnik w nadmiarze w stosunku do ich podstawowych wymagań metabolicznych i przechowują go wewnątrz komórek w postaci polifosforanu [90]. Metoda wzmożonego biologicznego usuwania fosforu w pełnej skali pozwala na jego usunięcie do poziomu poniżej 0,1 mg P/dm^3 [84]. Proces wymaga zapewnienia naprzemiennych warunków beztlenowo-tlenowych, odpowiedniej ilości węgla organicznego (C:P > 30:1) oraz kontrolę wzrostu organizmów akumulujących glikogen, konkurujących z organizmami gromadzącymi fosfor o źródło energii [91]. Metoda podwyższonego biologicznego usuwania fosforu cechuje się niską stabilnością, a duże opady, nadmierna ilość azotanów, podwyższona zawartość metali ciężkich i czynniki zewnętrze mogą zakłócać proces oraz prowadzić do nieefektywnego usuwania fosforu [92].

Chemiczne strącanie jest dobrze znaną i niezawodną metodą, polegającym na dodawaniu związków glinu, żelaza lub wapnia w celu wytworzenia nierozpuszczalnych soli fosforanowych, które są następnie usuwane w procesie sedymentacji i/lub filtracji [93]. Chemiczne strącanie pozwala na uzyskanie wysokiego poziomu usuwania fosforu, jednak wymaga dużych dawek chemikaliów i powoduje istotne zwiększenie ilości odpadów. Ze względu na niską biodostępność fosforu wytrąconego chemicznie, jego wykorzystanie z osadów ściekowych jest utrudnione [94].

Tabela 3. *Charakterystyka osadów ściekowych [95]*

	Osad mieszany	**Osad po fermentacji beztlenowej**	**Osad suszony**	**Osad kompostowany**
pH	4,5-8,3	8,4	6,5-7,8	6,9-7,2
C_{org}, %	36-41	34-41,2	18,1	29,6
N, %	1,5-6,2	3,9-5,9	2,2-3,9	3,6-6,1
P_2O_5, %	3,4-7,3	7,8	3,0-6,4	3,0-6,6
K_2O, %	0,23-0,79	0,28	0,34-0,61	0,27-0,52

Ilość azotu w osadach ściekowych jest zwykle niska w stosunku do ścieków, z których pochodzi, ponieważ podczas procesów nitryfikacji i denitryfikacji azot jest usuwany ze ścieków w postaci azotu cząsteczkowego [96]. Osady ściekowe zawierają azot w ilościach od poniżej 0,1% do 18%, średnio 3,3% suchej masy [88]. Około 10% azotu znajduje się w formie amonowej, a reszta występuje w postaci związków organicznych i może być dostępna po procesie mineralizacji [97].

Oprócz składników biogennych oraz materii organicznej osad ściekowy może zawierać metale ciężkie, toksyczne związki organiczne i mikroorganizmy patogenne, co stwarza potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz środowiska. Bezpośredni wpływ na zawartość zanieczyszczeń w osadach ściekowych będzie mieć jakość wprowadzanego ścieku. Ścieki bytowe mogą stanowić źródło organizmów patogennych, niektórych zanieczyszczeń organicznych, hormonów oraz farmaceutyków. Z kolei ścieki przemysłowe są zazwyczaj źródłem metali ciężkich oraz toksycznych związków organicznych.

Potencjalnie toksyczne metale ciężkie, najczęściej występujące w osadach ściekowych to cynk, miedź, nikiel, ołów, kadm, chrom, rtęć i arsen. Do głównych źródeł ich pochodzenia można zaliczyć:

- galwanotechnikę,
- produkcję związków organicznych,
- zakłady garbarskie,
- przemysł farmaceutyczny,
- obróbkę metali, huty stali, odlewnie,
- produkcję związków nieorganicznych,
- pralnie,
- przemysł naftowy,
- produkcję pigmentów i barwników,
- huty szkła,
- impregnację drewna [13].

Na zawartość Zn i Cu w osadach ściekowych mogą również mieć wpływ procesy wymywania tych pierwiastków z przewodów wodociągowych [98].

Metale ciężkie nie ulegają procesom biodegradacji dlatego mogą gromadzić się w glebie i przedostawać się do łańcucha pokarmowego [99]. Do szczególnie niebezpiecznych metali zaliczane są kadm, rtęć i ołów. Ekspozycja na rtęć i ołów może powodować reumatoidalne zapalenie stawów, choroby Alzheimera, choroby nerek, układu krwionośnego i nerwowego [100]. Kadm jest uważany za pierwiastek kancerogenny, a nadmierna ekspozycja na kadm może również przyczynić się do dysfunkcji nerek, martwicy wątroby i niedokrwistości, nadciśnienia, deformacji szkieletu oraz teratogenezy [101].

Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych jest bardzo zróżnicowana w krajach Unii Europejskiej a także w szerokim zakresie stężeń nawet w obrębie tego samego kraju (tabela 4). Dane literaturowe pokazują, że metale ciężkie o wyższych stężeniu zazwyczaj znajdują się w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w dużych i średnich miastach, silnie rozwiniętych przemysłowo. Natomiast osady ściekowe z małych oczyszczalni nie stanowią zagrożenia pod kątem zawartości metali ciężkich [102,103].

Tabela 4. *Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w krajach Unii [102–108]*

Cd	Cu	Pb	Zn	Cr	Ni	Hg	Kraj
mg/kg s.m.							
0,7	269	48,3	505	-	25,1	0,7	UK
<0,3-1,0	140,8-155,8	<5,6	581,1-757,2	<5,6	22,6	<1,3	PT
5,87	143,7-380,4	23,6-167,8	770,3-1613,6	26,4-114	13,6-140,5	0,5-1,2	PL
0,67	174,88	42,94	-	46,21	32,42	-	SP
0,35-19,4	97,9-339,4	5-124	174,7-1437,5	16,7-811,3	7,8-70	0,1-1,95	LT
0,8-7,3	51-198	12-102	810-1880	12-355	8,8-64	-	GR
0,331-1,357	455,2-727,2	18,7-70,69	286,3-1260,8	39,58-57,16	21,55-34,09	0,58-1,73	IT

Istnieją doniesienia o zmniejszającej się ilości metali ciężkich w osadach ściekowych w ostatnich dziesięcioleciach. W Niemczech w latach 1977-2006 największy spadek zawartości odnotowano dla kadmu, chromu i rtęci, odpowiednio o 95,4%, 94,2% i 87,7% [109]. Badania przeprowadzone w Szwecji wskazują na redukcję zawartości srebra, rtęci, kadmu, ołowiu, cynku i miedzi od 1970 roku średnio o 85% [97]. Ze względu na zagrożenie i dalsze wykorzystanie osadów ściekowych, istnieje ustawowy obowiązek analizy metali ciężkich i wykazanie ich zawartości w kartach przekazania osadów ściekowych dla innych podmiotów.

Zdecydowanie większe zagrożenie stanowią toksyczne związki organiczne ze względu na ich dużą różnorodność i brak wiedzy na temat szlaków ich przemian podczas procesu oczyszczania ścieków i w środowisku, jak i również z uwagi na złożoność analizy i jej wysokie koszty [110–112].

Wśród zanieczyszczeń organicznych, które często znajdują się w osadach ściekowych warto wymienić alkinosulfaniany (LAS), nonylofenole (NPE), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i dibenzofurany (PCDD/F), dwuetyloheksyloftalany (DEHP), perfluoroweglowodory (PFC) i piżmo syntetyczne (PCM) [113,114].

WWA to są grupa trwałych związków chemicznych, które budzą obawy ze względu ich właściwości mutagenne oraz kancerogenne. WWA powstają w wyniku procesu niepełnego spalania substancji organicznej w procesach zachodzących naturalnie (wulkany, pożary lasu) lub ze źródeł antropogenicznych (spalanie i piroliza węgla, drewna, ropy i produktów ropopochodnych) [115]. Podczas procesu oczyszczania ścieków około 95% WWA jest eliminowana, a ze względu na niską lotność i rozpuszczalność w wodzie kumulowane są w osadach ściekowych [116]. Zakres stężeń 16 WWA wymienionych na liście Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych jako „zanieczyszczenia priorytetowe" jest bardzo zróżnicowany i waha się od 1,49-4,97 mg/kg s.m. w Polsce [117], 0,960-7,69 mg/kg s.m. w Turcji [118], 14-31 mg/kg s.m. we Francji [119],

1,30-44,9 mg/kg s.m. w Korei [120], 0,0019-0,010 mg/kg s.m. w Hiszpanii [121] do 1,26-1,44 mg/kg s.m. we Włoszech [122].

Źródłem PCB w ściekach są oleje transformatorowe lub płyny dielektryczne i spływy ze zlewni miejskich, zawierające substancje organiczne z procesów spalania. Z powodu słabej rozpuszczalności PCB sedymentują i ulegają adsorpcji na cząstkach osadu ściekowego [123]. Związki te mogą ulegać procesom biodegradacji pod wpływem enzymów mikroorganizmów. Niektóre badania wykazują, że podczas fermentacji mezofilowej i termofilowej osadów ściekowych redukcja całkowitej zawartości PCB może wynieść odpowiednio 92,5% i 47% [123,124]. Stężenie 7 tak zwanych kogenerów wskaźnikowych PCB, które korelują z całkowitą zawartością PCB, w osadach ściekowych może wynosić 37-8000 ng/kg s.m. [125,126].

Polichlorowane dibenzo-p-dioksyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF) są wprowadzane do biosfery głównie jako produkt uboczny przemysłu produkcji chemicznej oraz w wyniku procesów spalania [127]. PCDD/F wykazują właściwości hydrofobowe i są bardzo odporne na degradację biologiczną. Okres półtrwania dioksyn i furanów wynosi 3,2-5,8 lat w atmosferze, a w glebie – 10 lat [128]. Stężenie PCDD/F w osadach ściekowych mieści się w granicach 0,012-91,7 ng TEQ/kg s.m. [129].

Krajowe oraz międzynarodowe przepisy w zakresie ochrony środowiska mają kluczowe znaczenie dla redukcji toksycznych związków w ekosystemach. Dwudziestoletnie badania Zennegga, przeprowadzone w Szwajcarii pokazały, że zakaz lub mocne ograniczenia stosowania PCB i PCDD/F przyczyniły się do zmniejszenia mediany stężenia tych substancji w osadzie ściekowym od 69% do 87% [130].

Wśród potencjalnych zanieczyszczeń w osadach ściekowych warto również wymienić produkty farmaceutyczne i środki higieny osobistej, zawartość których w ściekach gwałtownie rośnie ze względu na ich powszechne zastosowanie. Farmaceutyki na ogół obejmują antybiotyki, hormony, leki przeciwbólowe, leki przeciwzapalne, regulatory lipidów we krwi, β-blokery, leki cytostatyczne, itp. Do produktów higieny osobistej zalicza się środki konserwujące, środki bakteriobójcze i dezynfekujące, kosmetyki, substancje zapachowe, filtry przeciwsłoneczne, itp. [110,131]. Składniki te są obecne w ściekach w zakresie ng/dm^3 do μg/ dm^3, a skuteczność ich usuwania w konwencjonalnych systemach oczyszczania ścieków jest bardzo niska [132,133]. W związku z tym stanowią realne zagrożenie dla środowiska wodnego, ponieważ większość ich odpływa z oczyszczonymi ściekami do odbiorników. Takie farmaceutyki jak ibuprofen, citalopram, cyprofloksacyna, norfloksacyna mają wysoką zdolność sorpcyjną i mogą występować w osadach ściekowych w wysokich stężeniach – odpowiednio 1274 ng/g s.m., 3300 ng/g s.m., 6300 ng/g s.m., 8300 ng/g s.m. [134].

Obecność w środowisku hormonów naturalnych – estron (E1), 17β-estradiol (E2) i estriol (E3) oraz syntetycznych – 17α-etynyloestradiol (EE2) i mestranol (MES) stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi ze względu na zakłócenia procesów endokrynologicznych, które mogą pojawić się już przy

bardzo niskich stężeniach. Głównymi źródłami hormonów trafiających do oczyszczalni są ścieki z gospodarstw domowych oraz hodowli zwierząt [135]. Hormony mogą być degradowane w procesie biologicznego oczyszczania ścieków przez mikroorganizmy heterotroficzne, które używają ich jako źródła elektronów. Stopień degradacji dla hormonów naturalnych może osiągnąć >98%, a dla syntetycznych >90% [136].

Osady ściekowe mogą zawierać w swoim składzie patogenne gatunki żywych organizmów takich jak bakterie, wirusy, pierwotniaki oraz inne pasożytnicze robaki, które stanowią zagrożenie epidemiologiczne oraz mogą wywoływać alergie, działać toksycznie lub immunotoksycznie na człowieka, zwierzęta i na otaczające środowisko. Jakość osadów ściekowych pod względem organizmów chorobotwórczych odzwierciedla stan zdrowia i higienę populacji obsługiwanej przez konkretną oczyszczalnię. Źródłem patogenów w osadach ściekowych jest również przemysł rolno-spożywczy, przetwórstwo mięsa, ryb, gastronomia i ścieki szpitalne [13,137].

Najliczniejszą grupą, występującą w osadach ściekowych są bakterie. Badania 14 przefermentowanych osadów ściekowych z Kanady, Chin, Singapuru i Stanów Zjednoczonych wykazały, że najczęściej występującymi bakteriami są *Aeromonas, Arcobacter, Clostridium, Corynebacterium, Legionella, Leptospira, Pseudomonas* i *Streptococcus* [138]. Istotnym zagrożeniem patogennym występującym w osadach ściekowych są jaja pasożytów jelitowych: *Ascaris sp., Trichuris sp.* i *Toxocara sp.*, zawartość których w osadach ściekowych może osiągać nawet 776 jaj/g osadu (w przypadku *Ascaris sp.*) [139]. Wśród pierwotniaków w osadach mogą występować: *Giardia lamblia, Cryptosporidium parvum* i *Entamoeba histolytica.* Jednak, nie stanowią one większego zagrożenia z uwagi na małą przeżywalność, która wynosi poniżej 30 dni [140]. Poważne zagrożenie stanowią wirusy: *Adenowirusy* oraz *Enterowirusy (Poliowirus, Coxsackiewirus, Echowirus, Hepatitis A wirus, Reowirusy, Astrowirus, Calciwirus, Coronawirus).* W osadach mogą być obecne również grzyby patogenne takie jak *Candida albicans, C. krusi, C. tropicalis, C. guilliermondii, Cryptococcus neoformans, Trichosporon spp., Aspergillus spp., Phialophora Richardsie, Geotrichum candidum, Trichophyton spp.*, które mogą wytarzać mykotoksyny działające kancerogennie i mutagenie [13].

Liczbę organizmów chorobotwórczych i pasożytniczych w osadach ściekowych można znacznie zmniejszyć lub całkowicie zredukować poprzez zastosowanie odpowiednich procesów obróbki osadu (fermentacja, dezintegracja, kompostowanie, suszenie, wapnowanie, pasteryzacja, długoterminowe przechowywanie), zmniejszając tym samym potencjalne ryzyko dla zdrowia [141,142]. Niemniej jednak metody te nie są skuteczne w przypadku wirusów. Badania stabilizowanych osadów ściekowych w Stanach Zjednoczonych wykazały, że takie wirusy jak *Herpesvirus, Papillomavirus, Adenovirus, Bocavirus, Klassevirus, Coronavirus* i *Rotavirus* zostały zidentyfikowane w 90% próbek [143].

Z raportu Uniwersytetu Kopenhaskiego dotyczącego oceny ryzyka narażenia środowiska oraz zdrowia ludzi w wyniku nawożenia osadem ściekowych wynika, że pomimo szerokiej gamy zanieczyszczeń, które mogą się znajdować w osadzie, większość z nich nie stanowi zagrożenia. Ocena

ryzyka obejmowała ocenę po jednorazowym oraz wielokrotnym (w ciągu 100 lat) zastosowaniu osadów ściekowych w oparciu o dostępną literaturę oraz modelowanie matematyczne [144].

Z badań wynika, że zastosowanie osadów ściekowych może prowadzić do akumulacji metali ciężkich w glebie, niemniej jednak, nawet po wielokrotnym stosowaniu osadów w perspektywie 100 lat stężenie metali ciężkich nie osiągnie wartości mogącej powodować zagrożenie dla środowiska. Zgodnie z raportem, substancje organiczne potencjalnie wprowadzane z osadem ściekowym do gleby nie stwarzają zagrożenia dla ludzi ze względu na lotność lub szybką degradację, silną adsorpcję w glebie oraz brak poboru lub minimalny pobór tych substancji przez rośliny. Niektóre związki organiczne, należące do grup WWA i PCB, mogą akumulować się w glebie, ale szacuje się, że stężenie tych substancji będzie znacznie niższe od stężeń powodujący negatywny wpływ na środowisko nawet pod koniec okresu 100 lat. Stwierdzono, że związki farmaceutycznie oraz hormony w glebie nawożonej osadami ściekowymi nie zagrażają zdrowiu ludzi i środowisku z uwagi na niskie stężenia. Warto jednak zaznaczyć, że ocena ryzyka dla tych substancji jest niepewna ze względu na brak wiedzy na temat ich wpływu na środowisko glebowe oraz ich transfer w łańcuchach konsumpcyjnych. Dodatkowo, trzeba mieć na uwadze zanieczyszczenia pochodzące z innych źródeł, udział których może być znaczący [144].

6. Główne kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w UE

Zagospodarowanie osadów ściekowych jest regulowane Dyrektywą 91/271/EWG [145], która wyznacza priorytety w gospodarce osadowej oraz wprowadza hierarchię postępowania z odpadami (tabela 5). W przypadku osadów ściekowych działanie zapobiegania powstawaniu odpadów można intepretować jako zmniejszenie ich ilości w procesie oczyszczania, redukcję zawartości substancji toksycznych w osadach oraz ograniczenie odziaływania na środowisko i zdrowie ludzi. Technologie, umożliwiające redukcję ilości osadów ściekowych mogą być zastosowane bezpośrednio na linii technologicznej oczyszczania ścieków lub na linii przeróbki osadów. Promowany jest recycling organiczny, który wiąże się z wykorzystaniem nawozowego oraz glebotwórczego potencjału osadów ściekowych, poprzez bezpośrednie stosowanie w rolnictwie lub do produkcji kompostu. Do innych metod odzysku możemy zaliczyć wykorzystania właściwości paliwowych osadów ściekowych oraz wykorzystanie materiałów pozostałych po procesie ich termicznej przeróbki. Najmniej preferowanym sposobem unieszkodliwiania jest składowanie osadów ściekowych [13].

Obecnie gospodarka osadowa w UE jest skierowana na zmniejszenie ilości składowanych osadów ściekowych ze względu wzrost kosztów składowania oraz ograniczenia prawne. Mimo faktu, że osady ściekowe masowo stanowią tylko 2% ogółu ścieków doprowadzanych do oczyszczalni [146], koszty ich zagospodarowania wynoszą około 50% całkowitych kosztów eksploatacji oczyszczalni [147]. Ze względu na ograniczenia w zakresie składowania osadów ściekowych, najbardziej preferowanymi kierunkami ich zagospodarowania są recykling organiczny oraz przekształcanie termiczne.

Tabela 5. *Hierarchia postępowania z osadami ściekowymi [13]*

Hierarchia postępowania z odpadami	Odniesienie do osadów ściekowych
Zapobieganie	• ozonowanie, obróbka ultradźwiękowa, stosowanie drobnoustrojów drapieżnych, • hydroliza enzymatyczna, termiczna, chemiczna, dezintegracja, stabilizacja, higienizacja, odwodnienie osadu
Przygotowanie do ponownego użycia	nie dotyczy
Recykling	• wykorzystanie w rolnictwie, kompostowanie • odzysk fosforu z popiołów po spaleniu osadów ściekowych • wykorzystanie popiołu do produkcji cementu i wyrobów budowlanych
Inne metody odzysku	• odzysk energii • stosowanie jako paliwo alternatywne • kompostowanie i fermentacja w celu produkcji stabilizatu do celów rekultywacyjnych
Unieszkodliwianie	• spalanie bez odzysku energetycznego • składowanie

6.1 Recykling organiczny

Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest najprostszą oraz najbardziej ekonomiczną metodą ich zagospodarowania, głównie ze względu na możliwość recyklingu składników pokarmowych i, co ważniejsze, materii organicznej [14,148,149]. Związki organiczne są podstawowymi składnikami gleby i determinują jej żyzność. Na glebową materię organiczną składają się polimery z różnymi kombinacjami podstawników karboksylowych, aromatycznych i fenolowych, węglowodany złożone (celulozy, hemicelulozy, polisacharydy), białka, lipidy, woski i lignina [150]. Materia organiczna bierze udział w zachowaniu prawidłowych warunków wodno-powietrznych i termicznych gleby tworząc wielopostaciowe agregaty z materiałami nieorganicznymi. Struktura agregatów wpływa na kształt i rozmiar porów, które mają zasadnicze znaczenie w obiegu wody i powietrza. Wysoka zawartość materii organicznej w glebie zmniejsza jej podatność na degradację w wyniku procesów erozji, zwiększa pojemność buforową, sorpcyjną oraz zdolność do wymiany kationów. Materia organiczna ma wysokie zdolności kompleksujące: tworzy kompleksy z mikro- i makroskładnikami, ułatwiając ich transport do komórek roślin. Jest postrzegana jako źródło składników pokarmowych oraz energii dla mikroorganizmów glebowych i fauny, które z kolei odpowiadają za dostępność składników odżywczych dla roślin. Dodatkowo, materia organiczna tworzy warunki, które sprzyjają namnażaniu mikroorganizmów antagonistycznych wobec wielu gatunków grzybów i bakterii działających chorobotwórczo na rośliny uprawne [151,152].

Kwestia substancji organicznych jest często pomijana w zarządzaniu składnikami odżywczymi, podczas gdy odgrywa ona kluczową rolę w produktywności gleby poprzez oddziaływania na jej właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Zgodnie z Europejską Bazą Danych o Glebach ok. 45% gleb europejskich charakteryzuje się niską i bardzo niską zawartością węgla organicznego [152]. Wśród krajów Unii Europejskiej o najniższej zawartości materii organicznej znajdują się Polska, Portugalia, Hiszpania, Włochy i Rumunia [153]. Według danych z programu Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w 2015 roku gleby o niskiej zawartości

próchnicy (>1%) wynosiły 4%, a te charakteryzujące się średnią zawartością próchnicy (1-2%) – 63% [154]. Biorąc pod uwagę rolę materii organicznej oraz pogorszenie jakości gleb, odzysk i recykling składników odżywczych powinien również uwzględniać możliwość recyklingu materii organicznej w celu zwiększenia żyzności gleby.

Podstawowym aktem prawnym w zakresie postępowania z osadami w Unii Europejskiej jest Dyrektywa 86/278/EWG [155], która reguluje przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych w sposób zabezpieczający przed negatywnym oddziaływaniem na środowisko, zwierzęta oraz ludzi. Zgodnie z dyrektywą, osad ściekowy przeznaczony do przyrodniczego wykorzystania musi być przetworzony oraz spełniać wymagania dotyczące zawartości metali ciężkich (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg). Ustalone są dopuszczalne stężenia dla tych metali ciężkich w glebie, na której osad ściekowy ma być zastosowany. Dyrektywa zabrania stosowania osadów ściekowych na pastwiskach przeznaczonych do wypasu oraz glebach do upraw owoców i warzyw, w wyjątkiem drzew owocowych. Państwa członkowskie Unii Europejskiej dokonały transpozycji ograniczeń dotyczących jakości osadów ściekowych w przypadku ich stosowania w celach rolniczych do własnych regulacji krajowych [95]. Takie kraje jak Austria, Belgia, Czechy, Finlandia, Niemcy, Holandia, Słowenia i Szwecja wprowadziły bardziej rygorystyczne limity dotyczące zawartości metali ciężkich w osadzie. Dyrektywa nie wprowadza limitów dla zanieczyszczeń organicznych. Mimo tego, Austria, Dania, Francja, Niemcy i Szwecja ustaliły wartości dopuszczalne dla toksycznych związków organicznych w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania, które dotyczą głównie WWA, PCB, PCDD/F, AOX, LAS, NPE i DEHP. Zawartość organizmów patogennych jakich jak *Salmonella, Enterobacteria, Escherichia coli, Enterovirus*, helmintów są regulowane w osadach ściekowych kierowanych do gleby we Francji, Danii, Luksemburgu, Polsce, Finlandii i Włoszech [156].

Krajowym aktem prawnym regulującym stosowanie osadów ściekowych w rolnictwie w Polsce jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [47]. Rozporządzenie wprowadza kryteria odnośnie zawartości metali ciężkich (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Cd) w osadzie ściekowym oraz w wierzchniej warstwie gruntu 0-25 cm, na którym osad ma być stosowany. Wartości te są uzależnione od celu stosowania osadów ściekowych:

- rolnictwo oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne,
- rekultywacja terenów na cele nierolne,
- dostosowywanie gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Porównanie limitów dla metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania w Polsce oraz Europie przedstawiono w tabeli 6.

***Tabela 6**. Limity dla metali ciężkich w osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie w ustawodawstwie polskim i europejskim [156,157]*

	Cd	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
	mg/kg s.m.						
Dyrektywa 86/278/EWG	20-40	-	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000
UE max	40		1750	25	400	1200	400
UE min	0,5	40	30	0,2	30	300	300
UE średnia	16	705	939	11	224	622	2462
Rozporządzenie osadowe	20	500	1000	16	300	750	2500

Zgodnie z rozporządzeniem niedopuszczalne jest obecność bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp., Trichuris sp., Toxocara sp.* w osadzie ściekowym przeznaczonym do wykorzystania w rolnictwie czy rekultywacji gruntów na cele rolne. Dodatkowo zostały ustalone maksymalne dawki osadów ściekowych, które wynoszą 3 Mg s.m./ha/rok w przypadku stosowania osadów ściekowych w rolnictwie lub do rekultywacji gruntów na cele rolne, oraz 15 Mg s.m./ha/rok w przypadku pozostałych celów. Rozporządzenie wprowadza metody referencyjne badań osadów ściekowych i gruntów, na których te osady mają być zastosowane oraz ich częstotliwość, która zależy od obciążenia oczyszczalni ścieków.

Ponadto, przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest regulowane Ustawą z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach [85]. Ustawa zabrania wykorzystanie osadów ściekowych poza obszarem województwa, w którym zostały one wytworzone. Wyjątkiem jest sytuacja, gdy do miejsca stosowania osadów ściekowych w innym województwie jest bliżej, niż w przypadku miejsca stosowania na obszarze województwa, gdzie osady zostały wytworzone. Oczyszczalnie ścieków są zobowiązane do sporządzenia rocznego sprawozdania, zawierającego informację na temat masy wytworzonych osadów ściekowych, ich składu chemicznego oraz właściwości, procesach obróbki, miejsca i celu stosowania oraz prowadzenia kart ewidencji. Zgodnie z ustawą o odpadach niedozwolone jest stosowanie osadów ściekowych na obszarach parków wodnych i rezerwatów przyrody, na terenach czasowo zamarzniętych i pokrytych śniegiem, na obszarach zagrożonych powodzią lub czasowo podtopionych i bagiennych, na gruntach o dużej przepuszczalności, na gruntach o spadku przekraczającym 10%, na gruntach o szerokości 50 m przylegających do brzegów jezior i cieków, na terenach położonych mniej niż 100 m od ujęcia wody, domu mieszkalnego lub zakładu produkcji żywności. Zabrania się wykorzystanie sadów ściekowych na pastwiskach i łąkach, na gruntach przeznaczonych do upraw roślin sadowniczych i warzyw, z wyjątkiem drzew owocowych. Odpowiedzialność za stosowanie osadów ściekowych leży na wytwórcy odpadów.

W ramach prac nad nowelizacją Dyrektywy osadowej Komisja Europejska powołała Wspólnotowe Centrum Badawcze do zweryfikowania osadów ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania pod kątem zawartości w nich metali ciężkich i związków organicznych

w celu określenia zakresu kontroli jakościowej osadów. W ramach projektu zbadane zostały osady ściekowe z 15 krajów UE z 61 oczyszczalni ścieków. Wyniki wykazały, że w przypadku metali ciężkich żadna z próbek osadu nie przekroczyła dopuszczalnej wartości regulowanej Dyrektywą w sprawie osadów ściekowych, a w większości próbek wartości te były znacznie mniejsze od dopuszczalnych. Na podstawie badań odstąpiono również od wprowadzenia limitów dla toksycznych związków organicznych (WWA, PCB, PCDD/F). Natomiast, z uwagi na znaczące ilości PFAS w niektórych osadach ściekowych, warto zastanowić się nad regulowaniem ich zawartości. Wyniki badań dotyczące stężeń PCM i siloksanów nie wykazały rosnącego ryzyka związanego z tymi wskaźnikami, a pojawiające się nowe substancje organiczne stanowią raczej problem w ściekach niż w osadach ściekowych [129]. Dodatkowo, ocena ryzyka w projekcie P-REX pokazała, że osady ściekowe nie są głównym źródłem zanieczyszczeń organicznych (PCDD/F, PCB i WWA) w glebach. Opady atmosferyczne wprowadzają 10 razy większą ilość tych substancji toksycznych [158].

Oprócz tego, istnieją doniesienia odnośnie biodegradacji toksycznych związków organicznych wprowadzonych razem z osadem ściekowym przez mikroorganizmy glebowe, wykorzystując je jako źródło węgla i energii. Niektóre z zanieczyszczeń, takie jak PCDD, są bardziej odporne na biodegradację, podczas gdy inne degradują w ciągu kilku dni jak na przykład LAS (3-7 dni). O procesie degradacji mikrobiologicznej zanieczyszczeń organicznych w glebie decyduje wiele parametrów fizyko-chemicznych takich jak temperatura, wilgotność oraz struktura gleby [129]. Niemniej jednak, zasadnym jest ciągłe monitorowanie zawartości metali ciężkich oraz toksycznych związków organicznych w osadach ściekowych kierowanych do gleby, aby nie dopuścić do ich akumulacji oraz przedostania się do łańcucha pokarmowego.

Wyniki badań pokazują, że stosowanie podwyższonych dawek osadów ściekowych do celów rolniczych, w dłuższej perspektywie może prowadzić do akumulacji metali ciężkich w glebie oraz roślinach [159–161]. Natomiast nie wpływa to na wzrost biomasy [162,163]. Ponad to, różnice w akumulacji metali ciężkich w glebie w przypadku stosowania osadów ściekowych i nawozów mineralnych nie są znaczące [164,165]. Mobilność metali ciężkich w glebie, ich biodostępność dla roślin i wynikająca z tego ekotoksyczność w dużej mierze zależą od form chemicznych występowania metali oraz sposobu związania ze składnikami fazy stałej. Aplikacja do gleby różnych sorbentów z grup materiałów alkalicznych (wapno, popioły, hydroksyapatyt), ilastych (bentonit, limonit) oraz organicznych (węgiel aktywny, kompost) razem z osadem ściekowym zmniejsza mobilność metali ciężkich. Pozwala to na redukcję biodostępności metali ciężkich, a tym samym zmniejsza się ich gromadzenie i możliwość przedostania do wód gruntowych i powierzchniowych [166–168].

Pozytywny wpływ osadów ściekowych na glebę i produkcję roślinną, w tym zwiększenie zawartości składników pokarmowych i materii organicznej w glebie, poprawę jej struktury i porowatości, zdolności do wymiany kationów oraz zwiększenie enzymatycznej aktywności mikroorganizmów udowodniono w wielu badaniach naukowych [169–174].

Ze względu na dużą zawartość materii organicznej, osad ściekowy jest atrakcyjnym surowcem do produkcji kompostu. Kompostowanie jest kontrolowaną metodę obróbki osadu ściekowego w warunkach tlenowych przy obecności mikroorganizmów pozwalającą na częściową humifikację i mineralizację materii organicznej [175]. W celu uzyskania wartościowego nawozu organicznego szczególne znaczenia ma jakość surowców pod względem chemicznym, biologicznym i obecności zanieczyszczeń mechanicznych, jak również odpowiednie warunki procesowe. Ogólnie osady ściekowe stanowią od 1/3 do 2/3 materiałów wejściowych do produkcji kompostu, resztę stanowią odpady zielone i bioodpady. Kluczowymi parametrami w procesie kompostowania są stosunek węgla organicznego do azotu (C/N – 20-30), wilgotność (40-65%), temperatura (55-65°C), napowietrzanie i odczyn pH (6-8) [13]. Z punktu widzenia przetwarzania osadów ściekowych kompostowanie pełni szereg funkcji. Podczas procesu zachodzi higienizacja osadu w wyniku ciepła wytworzonego podczas termofilowej fazy procesu oraz spadku wilgotności i stosunku C/N, co tworzy niekorzystne środowisko dla patogennych mikroorganizmów. Dodatkowo, kompostowanie zapewnia stabilizację osadu i zmniejsza biodostępność metali ciężkich w końcowym produkcie [111].

Na wartość nawozową kompostu składa się zawartość materii organicznej i substancji odżywczych, zawartość zanieczyszczeń, stabilność i dojrzałość. Niemiecka Organizacja Kontroli Jakości Kompostu obliczyła teoretyczną cenę kompostu na podstawie zawartości składników pokarmowych. Przyjmując, że zawartość azotu w kompoście wynosi 8,3 kg N/Mg, fosforu – 3,8 kg P_2O_5/Mg, potasu – 6,8 kg K_2O/Mg i wapnia – 25,1 kg CaO/Mg, wartość nawozowa kompostu wynosi 11,3 EUR/Mg. Jeśli uwzględnić zawartość materii organicznej to wartość ta wzrośnie do 22,8 EUR/Mg kompostu. Natomiast, cena rzeczywista kompostu do celów rolniczych w Europie jest zdecydowanie niższa i zazwyczaj nie przekracza 5 EUR/Mg. Jest to związane z niską zawartością substancji biogennych w porównaniu z nawozami mineralnymi i brakiem zaufania konsumentów do produktów na bazie odpadów [176].

Szacuje się, że potencjał produkcji kompostu z osadów ściekowych w Unii Europejskiej wynosi 5-10 milion Mg rocznie [176]. Jeśli wziąć pod uwagę zawartość składników pokarmowych w kompoście przedstawioną powyżej, to pozwoli to na recykling 41,5-83 tys. Mg N, 19-38 tys. Mg P_2O_5 oraz 34-68 tys. Mg K_2O.

6.2 Przekształcanie termiczne

Biorąc pod uwagę ograniczenia związane ze składowaniem osadów ściekowych oraz wykorzystaniem w rolnictwie coraz bardziej popularne staje się termiczne przekształcanie osadów ściekowych (spalanie, piroliza, zgazowanie). Najbardziej popularną metodą termicznej utylizacji osadów ściekowych jest monospalanie w wydzielonych do tego celu instalacjach i współspalanie, głównie w przemyśle cementowym, energetyce i spalarniach odpadów komunalnych [177]. Oprócz potencjalnego odzysku energii do zalet spalania osadów ściekowych zalicza się duża redukcja masy

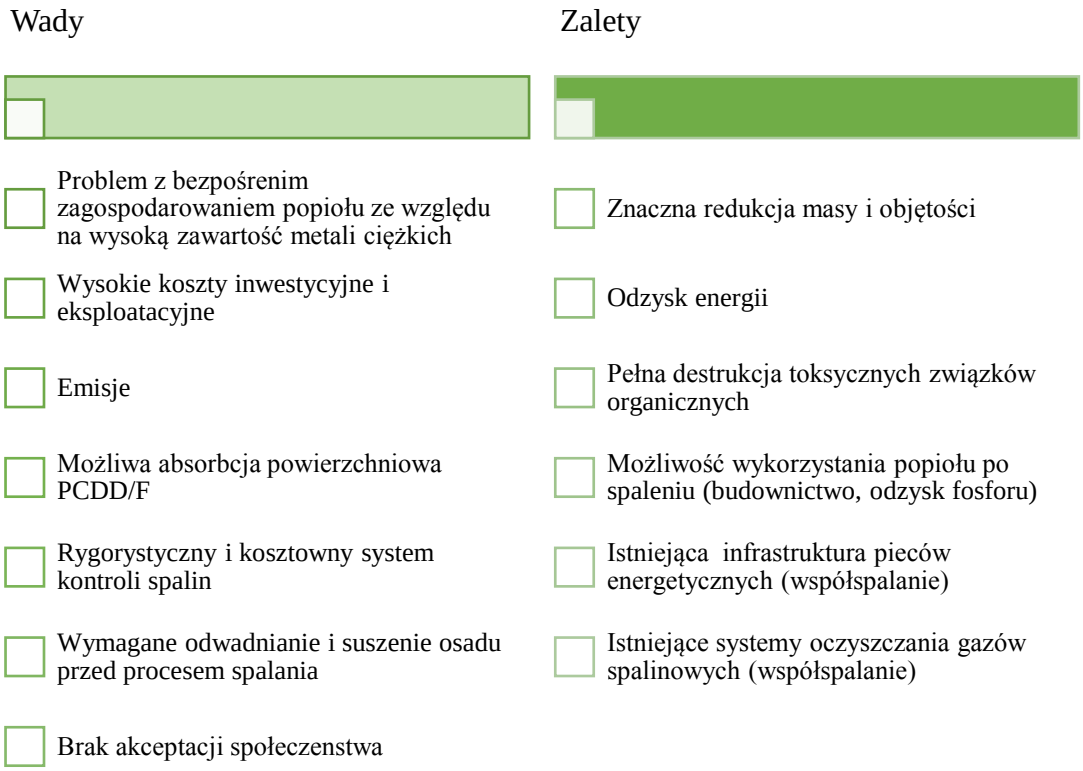
i objętości (nawet do 95%) w porównaniu do parametrów początkowych oraz całkowita destrukcja toksycznych związków organicznych i mikroorganizmów patogennych [178,179] .

Każdy proces termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych powinien zapewniać optymalne wykorzystanie zawartej w nich energii. Spalanie osadów ściekowych jest ekonomicznie atrakcyjną opcją, gdy nie ma potrzeby dostarczenia do instalacji znacznych ilości paliw zewnętrznych. Granicznymi wartościami dla autotermicznego procesu spalania są: zawartość substancji palnej >25%, zawartość substancji mineralnych <60% oraz zawartość wilgoci <50% [180].

Budowa i utrzymanie spalarni osadów ściekowych wiąże się z ponoszeniem wysokich nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, co sprawia, że może być ona uzasadniona tylko w przypadku dużych oczyszczalni ścieków. Dodatkowo, termiczne przekształcanie osadów ściekowych nie jest rozwiązaniem bezodpadowym. Główne wyzwanie środowiskowe wiąże się z emisją zanieczyszczeń [181]. Oczyszczanie spalin jest kosztowne i może wynosić 30-35% kosztów całej spalarni [13]. Istotnym problemem jest powstający odpad wtórny w postaci popiołu, zawierajacy metale ciężkie. Możliwe jest tworzenie się podczas procesu termicznego przekształcania osadów ściekowych toksycznych związków organicznych (PCDD/F), które mogą absorbować się na powierzchni popiołu zwiekszając ich toksyczność [182]. Wady i zalety termicznego sposobu przetwarzania osadów ściekowych przedstawia rysunek 6.

Powszechną praktyką jest wykorzystanie osadów ściekowych jako źródła energii w cementowniach, przy czym maksymalny ich udział w mieszance paliwowej nie powinien przekraczać 5% [183]. Warunki panujące w piecu cementowym (temperatura 1450-1800°C, czas przebywanie gazów spalinowych 4-10 s) pozwalają na całkowitą destrukcje związków organicznych, a silnie alkaliczne środowisko sprzyja chemicznemu wiązaniu kwaśnych składników gazów spalinowych. Ponadto, części niepalne, w tym metale ciężkie, zostają wbudowane w strukturę klinkieru, co sprawia, że proces jest bezodpadowy [184]. Jednakże, współspalanie osadów ściekowych w cementowniach trudno nazwać stabilną opcją ich zagospodarowania. Osady ściekowe nie są uważane za paliwo wysokoenergetyczne. Wartość opalowa suszonych osadów ściekowych wynosi 12-20 MJ/kg, w przypadku węgla – 14,6-26,7 MJ/kg [179]. Poza tym, osady ściekowe kierowane do cementowni powinny spełniać wymagania odnośnie zawartości metali ciężkich, siarki i chloru, co wynika z regulacji prawnych w zakresie standardów emisijnych z instalacji, zanieczyszczeń w zrzutach ścieków z oczyszczania spalin oraz jakości cementu [185]. Dla przykładu, w polskich cementowniach z grupy Lafarge może być współspalany osad ściekowy, który charakteryzuje się średnią tygodniową kalorycznością powyżej 14 MJ/kg, zawartością chloru poniżej 0,5%, siarki poniżej 2,5%, PCB poniżej 5 mg/kg, a metali ciężkich poniżej 2500 mg/kg (Hg<10 mg/kg, Hg+Cd+Tl<100 mg/kg) [186]. Zainteresowanie cementowni współspalaniem osadów ściekowych jako biomasy wynika głównie z możliwości zmniejszenia kosztów w zakresie emisji CO_2, która jest limitowana [187]. Dodatkowo, rozwiązanie to jest silnie uzależnione od warunków rynkowych

i konkurencji paliw alternatywnych z odpadów komunalnych i przemysłowych, które charakteryzują się wyższą wartością opałową [13].



Rysunek 6. *Wady oraz zalety termicznej utylizacji osadów ściekowych*

Możliwe jest współspalanie osadów ściekowych z paliwami konwencjonalnymi w elektrowniach i elektrociepłowniach lub z innymi odpadami w spalarniach odpadów komunalnych. Niemniej jednak, rozwiązania te napotykają bariery natury technicznej i ekologicznej. Ograniczeniem dla współspalania w elektrowniach jest konieczność wysuszenia osadów ściekowych do ok. 90% s.m. [149]. Dodatkowo, niezbędna jest częstsza kontrola kotłów, ze względu na możliwość wystąpienia korozji oraz wzrost szybkości tworzenia się stałych osadów na powierzchniach kotła. Ze współspalaniem osadów ściekowych wiąże się zwiększona emisja zanieczyszczeń, co w świetle ostrzejszych przepisów wymaga zainstalowania efektywnych systemów oczyszczania gazów spalinowych [13,140]. Pomimo tego, takie rozwiązanie jest praktykowane w wielu krajach Europy, przede wszystkim Niemczech, Belgii i Holandii. W elektrowniach Niemiec współspalane jest ponad 10 tys. Mg osadów ściekowych w przeliczeniu na suchą masę. Zazwyczaj udział osadu ściekowego w mieszance paliwowej nie przekracza 10% (m/m).

Zaletą, w przypadku współspalania osadów ściekowych z odpadami komunalnymi, jest możliwość wykorzystania części strumienia ciepła z procesu spalania do suszenia osadów ściekowych. Niemniej jednak, takie rozwiązanie wiąże się z koniecznością dostosowania instalacji do spalania

paliw o różnej charakterystyce i składzie ziarnowym. Taka opcja zagospodarowania osadów ściekowych znajduje zastosowanie w Japonii, Niemczech i Szwecji [186].

Proces termicznej utylizacji osadów ściekowych powinien być prowadzony zgodnie z dokumentami referencyjnymi uwzględniając najlepsze dostępne techniki (BAT), które zapewniają wysoki poziom ochrony środowiska. Zgodnie z najnowszymi wytycznymi BREF, instalacja spalania odpadów musi być dobrana do cech odpadu. Rekomendowanym jest spalanie osadów ściekowych w złożu fluidalnym ze względu na stabilność i wysoką efektywność procesu. Natomiast, w przypadku współspalania, zaleca się przeprowadzać proces w piecach rusztowych, które mogą przyjmować heterogeniczne odpady. Wytyczne BREF zalecają zwiększenie efektywności energetycznej poprzez suszenie osadów ściekowych, zmniejszenie przepływu gazów spalinowych, kogenerację, wymienniki ciepła oraz stosowania technik do minimalizacji strat ciepła i optymalizacji konstrukcji kotła. W celu zapewnienia właściwej kontroli emisji do powietrza BREF obejmuje wykaz technik, które pozwalają na ograniczenie emisji zanieczyszczeń do powietrza oraz opisuje poziomy wydajności przy zastosowaniu tych technik. W przypadku ścieków za BAT uważane są oddzielne oczyszczanie ścieków odpowiednio do ich właściwości, ponowne wykorzystanie niektórych odpływów oraz zastosowanie szczególnych technik, mających na celu zmniejszenie powstawania ścieków i ograniczenie emisji do wody ze składowania i przetwarzania żużla oraz popiołów [188].

Zgodnie z hierarchią postepowania z odpadami, pozostałości po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych powinny być poddane recyklingowi materiałowemu. Metody zagospodarowania popiołu ze spalania i współspalania osadów ściekowych mogą się różnić ze względu na różny skład. Zawartość fosforu w popiele po spalaniu osadów ściekowych mieści się w zakresie 8,90-22,5% P_2O_5 (tabela 7).

***Tabela 7**. Charakterystyka popiołów po spalaniu osadów ściekowych [193–196]*

		UK	CHE	DE	PL
P_2O_5	% s.m.	13,0	8,90	16,4	22,5
K_2O		1,2	0,41	1,1	0,90
Ca		9,9	16	14	12
Mg		1,4	1,4	1,4	2,3
Fe		4,5	11	9,9	6,9
Al		3,7	4,8	5,2	4,2
Zn	mg/kg s.m.		910	2535	2736
Cu		1771	417	916	672
Cr		119	122	267	359
Ni		113	92,5	106	
Cd		4	<0,4	3,3	3,0
As		37	14,6	17,5	7,0

Tak duża zawartość tego pierwiastka nawozowego spowodowała rozwój technologii odzysku fosforu głównie poprzez metody ekstrakcji chemicznej i termo-chemicznej oraz metody elektrodialityczne [193]. W odniesieniu do popiołów powstających w współspalarniach osadów ściekowych odzysk fosforu jest technicznie i ekonomicznie nieuzasadniony, ze względu na fakt, że

stanowią one mieszaninę popiołów paliwa zasadniczego i popiołów ze współspalania osadów [194]. Popioły takie mogą być stosowane jako alternatywne surowce w branży budowlanej (produkcja cegły, cementu, ceramiki, konstrukcji drogowych) [191,192].

Warto podkreślić, że wybór końcowej metody zagospodarowania osadów ściekowych w znacznym stopniu narzuca ustawodawstwo. Ważnymi czynnikami decydującymi o końcowym sposobie zagospodarowania osadów są również aspekty ekonomiczne i środowiskowe, uwarunkowania lokalne oraz dostępność technologii [197]. Oczyszczanie ścieków, przetwarzanie i utylizacja osadu muszą być zaprojektowane jako jedna złożona jednostka, ponieważ są one powiązane przepływami materiałowymi i energetycznymi. Przy planowaniu gospodarki osadowej w małych i średnich oczyszczalniach ścieków nacisk powinien być kładziony na recykling organiczny. Innego podejścia wymagają duże oczyszczalnie ścieków. W aglomeracjach i miastach z rozwiniętym przemysłem, gdzie osady ściekowe charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń, preferowanym sposobem zagospodarowania osadów ściekowych będzie termiczne przekształcanie z ewentualnym odzyskiem energii [13,140].

7. Zagospodarowanie osadów ściekowych w Europie i Polsce

Zgodnie z danymi EUROSTAT w 2017 roku w Unii Europejskiej wytworzono ponad 9 mln Mg osadów ściekowych w przeliczeniu na suchą masę [81]. W krajach UE-15 najwięcej osadów ściekowych powstaje w Niemczech, Wielkiej Brytanii, Francji, Hiszpanii i Włoszech. Kraje te odpowiadają za około 55% ilości osadów ściekowych w Unii Europejskiej (tabela 8). Wśród krajów UE-12 najwięcej osadu powstaje w Polsce (584,45 tys. Mg s.m.), Rumunii (283,34 tys. Mg s.m.) i Węgrzech (234,71 tys. Mg s.m.).

Tabela 8. *Produkcja osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej* [198]

UE-15	**Ilość osadów ściekowych, tys. Mg s.m.**	**UE-12**	**Ilość osadów ściekowych, tys. Mg s.m.**
Belgia (2010)	176,3	Cypr (2016)	7,4
Dania (2010)	141	Bułgaria (2017)	68,6
Niemcy (2016)	1 794,44	Czechy (2017)	223,27
Grecja (2016)	119,77	Estonia (2016)	18,34
Irlandia (2017)	58,77	Węgry (2017)	234,71
Włochy (2010)	1 102,7	Słowenia (2017)	36,7
Luksemburg (2017)	8,62	Słowacja (2017)	54,52
Holandia (2016)	347,6	Łotwa (2017)	24,94
Portugalia (2016)	119,17	Litwa (2017)	42,49
Hiszpania (2012)	1 082,69	Malta (2017)	10,3
Wielka Brytania (2012)	1 336,7	Polska (2017)	584,45
Austria (2016)	237,9	Rumunia (2017)	283,34
Francja (2017)	1 174		
Finlandia (2015)	146		
Szwecja (2016)	204,3		

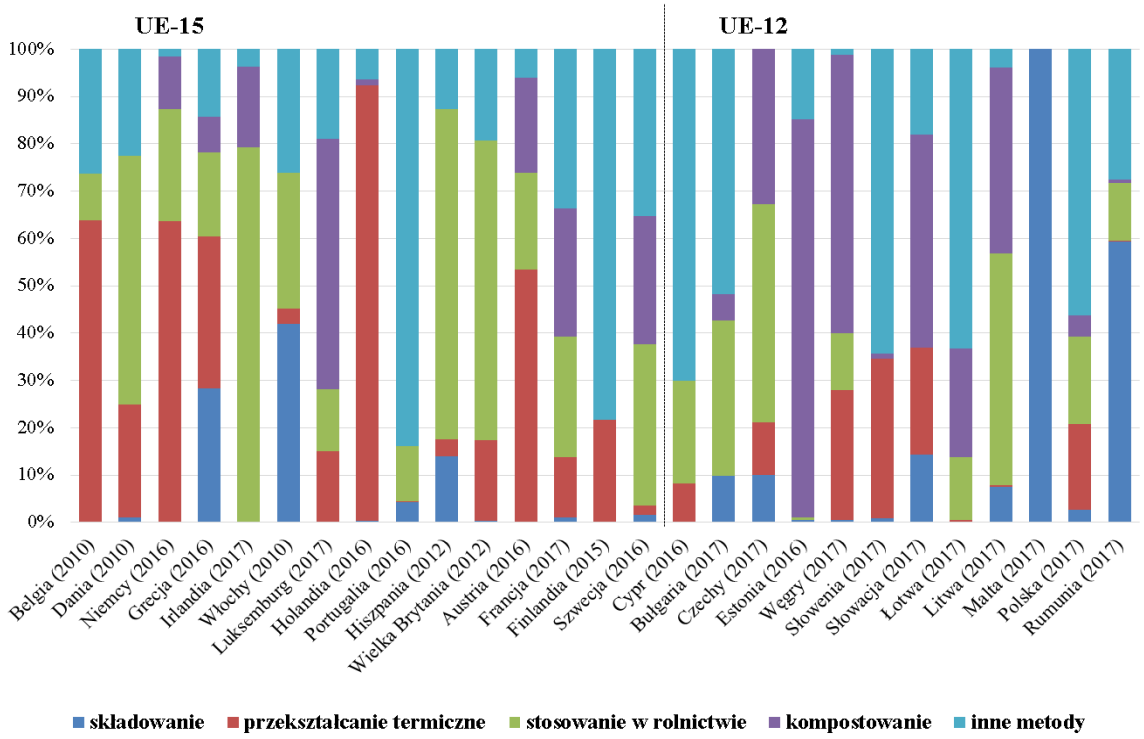
Istotne różnice w ilości powstających osadów ściekowych w „starych" i „nowych" państwach członkowskich związane są głównie z poziomem wdrażania Dyrektywy w sprawie

oczyszczania ścieków oraz technologii stosowanej w oczyszczalniach [11]. Dyrektywa zobowiązuje wszystkie państwa członkowskie UE do wyposażenia w system zbierania ścieków komunalnych wszystkie aglomeracje o RLM ponad 2000 osób [145]. Ostatecznym terminem wdrożenia dyrektywy w UE-15 był rok 2005, natomiast w przypadku UE-12 niektóre państwa nadal obowiązują okresy przejściowe. W rezultacie UE-15 osiągnęła stopień zgodności z dyrektywą na poziomie 97%, podczas gdy w niektórych krajach UE-12 zbierane jest mniej niż 50% ścieków komunalnych [199].

Główne metody zagospodarowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej przedstawia rysunek 7. Analiza danych EUROSTAT pokazuje, że ilość składowanych osadów ściekowych w Unii Europejskiej w ostatnich latach uległa znacznej redukcji. Wynika to przede wszystkim z obowiązku zmniejszenia ilości składowania odpadów biodegradowalnych (w tym osadów ściekowych) do 35% do 2016 zgodnie z Dyrektywą w sprawie składowania odpadów [200]. Niemniej jednak, składowanie osadów ściekowych ma znaczący udział w strukturze ich ostatecznego zagospodarowania w takich krajach jak Malta, Grecja, Włochy i Rumunia. Około 35% osadów ściekowych wygenerowanych w Unii Europejskiej stosowano w rolnictwie. Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest preferowaną opcją zagospodarowania osadów ściekowych w UE-15. Takie kraje jak Dania i Wielka Brytania wykorzystują w rolnictwie ponad 50% osadów ściekowych, a w przypadku Hiszpanii i Irlandii udział tej metody w strukturze zagospodarowania osadów wynosi odpowiednio 70% i 79%. W przypadku UE-12 stosowanie osadów ściekowych w rolnictwie jest szeroko praktykowane w Bułgarii (33%) i Czechach (46%).

Ponad 900 tys. Mg s.m. osadów ściekowych powstających w Unii Europejskiej jest kompostowane, a później wykorzystywane jako nawóz organiczny. Kompostowanie osadów ściekowych jest popularne w takich krajach jak Estonia, Węgry i Luxemburg, stanowiąc ponad 50% udział w strukturze zagospodarowania osadów. Znaczna ilość osadów ściekowych jest poddawana kompostowaniu w Słowacji, Litwie, Czechach, Francji i Szwecji (27-45% wyprodukowanych osadów).

Ze względu na bardzo rygorystyczne wymagania odnośnie jakości osadu ściekowego stosowanego w rolnictwie, coraz większą rolę odgrywają metody termicznej utylizacji osadów ściekowych. Ogólnie, 23 kraje Unii Europejskiej wykorzystuje tę metodę zagospodarowania osadów ściekowych. Spalanie osadów jest bardziej popularne w UE-15. W takich krajach jak Niemcy, Belgia, Austria około 50-60% osadów ściekowych jest kierowane do termicznej utylizacji, a w Holandii ponad 90%. Niemcy, Dania i Wielka Brytania preferują monospalanie, posiadając odpowiednio 23, 5 i 11 instalacji termicznej utylizacji osadów ściekowych. Natomiast Francja, Belgia i Czechy preferują współspalanie osadów ściekowych [201]. Oczekuje się, że udział termicznych metod będzie rosnąć również ze względu na możliwości odzysku fosforu z popiołów po spalaniu osadów ściekowych.



Rysunek 7. *Główne metody zagospodarowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej [81]*

Znaczny udział w metodach zagospodarowania osadów ściekowych, zwłaszcza w krajach UE-12 mają tak zwane metody inne. Metody te obejmują pirolizę, tymczasowe składowanie (w Grecji, Włochach), długie przechowywanie (w Polsce, Estonii, Litwie), wykorzystanie na terenach zielonych i w leśnictwie (w Irlandii, Łotwie, Słowacji), pokrycie składowiska (w Szwecji, Belgii), wywóz osadów do innych krajów (osad z Holandii do Niemiec w celu spalenia, osad do kompostowania lub spopielania z Luksemburga do Niemiec) [201].

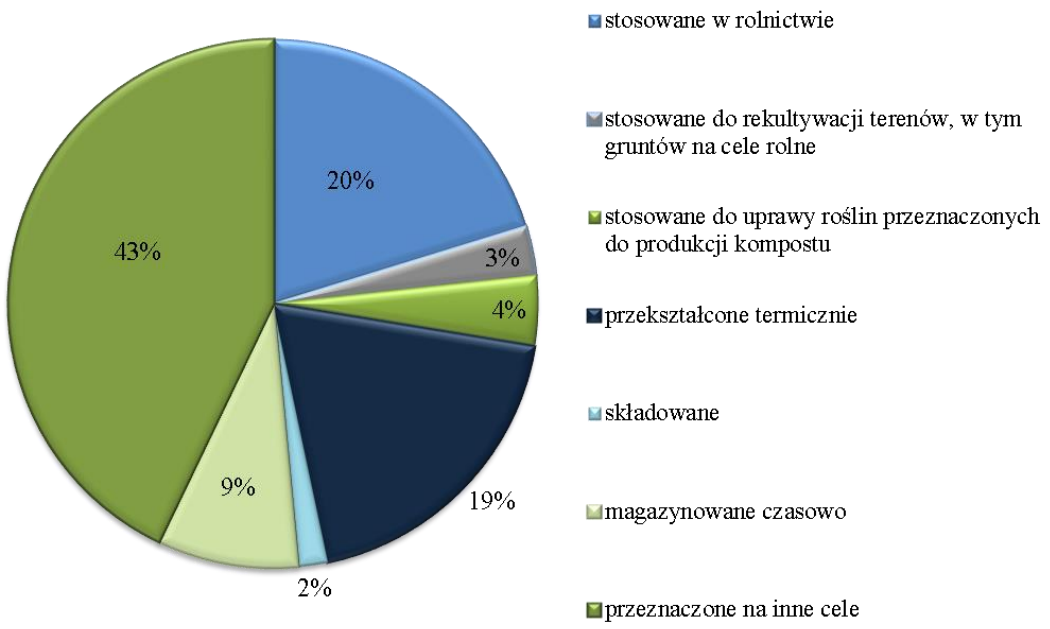
Jak wynika z danych głównego urzędu statystycznego (GUS) w 2018 roku w Polsce powstało 583,1 tys. Mg suchej masy komunalnych osadów ściekowych. Na przestrzeni ostatnich kilku latach obserwuje się stabilizację w ilości produkowanych osadów ściekowych (tabela 9), co związane jest z faktem, że dynamika przyrostu ludności korzystającej z usług oczyszczalni ścieków jest mniejsza niż dynamika redukcji masy osadów w wyniku procesów stabilizacji.

Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce w 2018 roku przedstawia (rysunek 8). Analiza danych GUS za lata 2010-2018 wskazuje na wyraźny spadek ilości osadów kierowanych na składowisko. W 2018 roku składowano 2% komunalnych osadów ściekowych; jest to o 80% mniej niż w 2010 roku. Około 27% osadów ściekowych poddano recyklingowi organicznemu, który obejmuje bezpośrednie stosowanie w rolnictwie, stosowanie do rekultywacji terenów oraz do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu. Kompostowanie osadów ściekowych nie jest w Polsce szeroko praktykowane. Zgodnie z danymi EUROSTAT tylko 25 tys. Mg s.m. osadów ściekowych przetwarzano w ten sposób [198]. W Polsce działa około 30 kompostowni, które

przerabiają osad ściekowe w skali technicznej i tylko 17 z nich mają pozwolenie na dystrybucję kompostu jako nawozu [202].

Tabela 9. *Ilość komunalnych oczyszczalni ścieków oraz wytworzonych komunalnych osadów ściekowych w Polsce w latach 2000-2018 [43,202]*

	2000	**2005**	**2010**	**2015**	**2018**
Liczba oczyszczalni ścieków komunalnych	2417	2931	3136	3273	3257
Masa komunalnych osadów ściekowych, tys. Mg s.m.	359,8	486,1	526,7	568,0	583,1



Rysunek 8*. Zagospodarowanie osadów ściekowych w Polsce w 2018 r. [43]*

Wzrasta rola termicznego przekształcania osadów ściekowych jako alternatywa dla ich przyrodniczego wykorzystania oraz składowania. W 2010 roku metodami termicznymi zostało zutylizowano 19,8 tys. Mg s.m. osadów ściekowych, natomiast w 2018 roku ilość ta wynosiła 111,5 tys. Mg. Spalanie osadów ściekowych w Polsce jest przeprowadzone w 11 monospalarniach, z czego 7 wykorzystuje technologię fluidalną (w Warszawie, Krakowie, Łodzi, Kielcach, Gdańsku, Gdyni i Bygdoszczy) a 4 – technologię rusztową (w Szczecinie, Zielonej Górze, Łomży i Olsztynie). Całkowity potencjał monospalarni osadów ściekowych w Polsce wynosi 160 tys. ton s.m./rok [87]. W kontekście danych GUS oznacza to, że około 70% wydajności projektowej instalacji jest wykorzystywana w praktyce. Podawana przez eksploratorów dyspozycyjność instalacji w okresie stabilnej pracy wynosi 5000-8000 godzin rocznie. Niepewne wykorzystanie mocy przerobowych

związane jest z częstymi awariami oraz problemami technicznymi (blokowanie przenośników i pomp, awaryjnością podajników osadu do suszarki, osadzanie osadu w układach odbioru i schładzania pary, samozapłon filtrów zatrzymujących suche frakcje osadów, itp.) prowadzącymi do przestojów instalacji termicznej utylizacji osadów ściekowych [87].

Osady ściekowe są zagospodarowywane w przemyśle cementowym. Potencjał polskich cementowni w tym zakresie wynosi około 180 tys. Mg s.m. osadów ściekowych [140]. Dotychczas, w Polsce wybudowano ponad 50 suszarni (termicznych i słonecznych) w celu przygotowania osadów ściekowych do współspalania w cementowniach. Jednakże, w ostatnich latach cementownie ograniczyły przyjmowanie osadów, głównie ze względu na szeroką dostępność innych paliw alternatywnych o wyższej wartości opałowej (zużyte opony, paliwo RDF (ang. *Refuse Derived Fuel*), odpady z elektrowni) [204]. Obecnie szacuje się, że tylko 6 tys. Mg s.m. osadów ściekowych rocznie jest współspalane w cementowniach (w porównaniu z 1,5 mln Mg paliw alternatywnych) [205].

Współspalanie osadów ściekowych w elektrowniach i elektrociepłowniach nie jest praktykowane w Polsce. Próby energetycznego wykorzystania osadów przeprowadzano w elektrociepłowni Wybrzeże w Gdańsku. Udział osadu ściekowego w mieszance paliwowej stanowił 1% (m/m)) [186].

Największy udział (43%) w strukturze zagospodarowania osadów ściekowych w 2018 roku stanowiły metody nieokreślone (przeznaczone na inne cele), co świadczy o braku innych szczegółowych metod w ustawodawstwie.

Od 1 stycznia 2016 roku obowiązuje zakaz składowania odpadów charakteryzujących się zawartością ogólnego węgla organicznego >5% s.m., stratami przy prażeniu 8% s.m. i cieplem spalania 6 MJ/kg s.m. na składowiskach odpadów [206], mimo, że brak w Polsce odpowiedniej infrastruktury do przeróbki osadów ściekowych [207].

W nowej „Strategii postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022" w zakresie gospodarki osadowej przyjęto następujące cele:

- „zapobieganie powstawaniu i zmniejszanie ilości powstających w oczyszczalniach ścieków komunalnych osadów ściekowych stanowiących odpady oraz wyeliminowanie wytwarzania komunalnych osadów ściekowych stanowiących odpady, które z uwagi na jakość stwarzają problemy z ich zagospodarowaniem zgodnie z przepisami, poprzez termiczne przekształcanie, stosowanie na powierzchni ziemi, produkcję nawozów lub środków wspomagających uprawę roślin lub inne.
- zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych przetwarzanych przed wprowadzaniem do środowiska oraz ilości krajowych osadów ściekowych poddanych termicznemu przekształcaniu;
- dążenie do maksymalizacji stopnia wykorzystania substancji biogennych zawartych w osadach, przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego, chemicznego oraz środowiskowego" [205].

Realizacja tych celów będzie stwarzać problem dla oczyszczalni ścieków, w których osady ściekowe nie spełniają wymagań normowych w zakresie rolniczego wykorzystania lub brak jest odbiorców, a jednocześnie brak jest stacji termicznej utylizacji osadów ściekowych w bliskiej odległości. Ponadto, w przypadku oczyszczalni dla których jakość osadów pozwala na recykling organiczny, rodzi się problem natury technicznej z uwagi na brak powierzchni gdzie mogą one być stosowane oraz fakt, że produkowane są one przez cały rok, natomiast mogą być stosowane 1-2 razy do roku [208,209]. W związku z tym oczyszczalnie ścieków zmuszone są do poszukiwanie indywidualnych rozwiązań dla zagospodarowania osadów ściekowych, które by były przyjazne dla środowiska i ekonomicznie opłacalne.

8. Technologie produkcji nawozów na bazie osadów ściekowych

Obiecującym rozwiązaniem problemu utylizacji osadów ściekowych jest ich wykorzystanie do produkcji nawozów. Pozwala to na przekształcanie osadów ściekowych w bezpieczną, łatwą do aplikacji formę z uwzględnieniem ich potencjału nawozowego i glebotwórczego.

Dostępne technologie przetwarzania osadów ściekowych w nawozy organiczne czy organiczno-mineralne bazują głównie na procesach dezynfekcji i stabilizacji osadów z wykorzystaniem substancji alkalicznych (wapno, popioły paleniskowe, popioły lotne, gips, odpady węglowe, wodorotlenek potasu, wodorotlenek sodu) lub kwasów (siarkowy(VI), fosforowy(V) lub ich mieszanina) w podwyższonych temperaturach. Przewidują one również dodawanie nawozów mineralnych lub ich prekursorów w celu wytwarzania zbilansowanych nawozów mineralno-organicznych o wyższej zawartości składników biogennych oraz proces granulacji produktu końcowego w celu ułatwienia aplikacji.

Patent EP 2 653 455 A1 opisuje proces wytwarzania nawozów organiczno-mineralnych z odpadów pofermentacyjnych w postaci zawiesiny. Odpady pofermentacyjne, stanowiące 20-90% całej mieszaniny, o zawartości suchej masy 5-40%, mieszano z 2-10% tlenku wapnia w reaktorze ciśnieniowym z płaszczem wodnym (2,0 MPa). W takich warunkach następuje szybka hydroliza oraz denaturacja białek i struktur komórkowych. W kolejnym etapie dodaje się 2-10% zmielonego węglanu magnezu i 5-20% stężonego kwasu fosforowego(V) w celu neutralizacji. Proces zachodzi przez 30 min w temperaturze 150ºC. Nawóz zawiera 2-9% MgO, 2-16% CaO, 5-50% P_2O_5 i 5-25% materii organicznej [210].

Patent PL 202023 B1 opisuje technologię produkcji nawozu mineralno-organicznego z osadów ściekowych o dużej zawartości mikroskładników. Na 100 kg osadu ściekowego o zawartości 25% suchej masy, dodaje się 35 kg tlenku magnezu, 1 kg siarczanu(VI) żelazawego ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 0,1 kg siarczanu(VI) manganu ($MnSO_4 \cdot 2H_2O$), 0,1 kg siarczanu(VI) cynku ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), 0,02 kg siarczanu(VI) miedzi ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 0,0001 kg molibdenianu amonu ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), 0,0001 kg azotanu(V) kobaltu ($CoNO_3$), 0,01 kg krzemianu sodu (Na_2SiO_3), oraz 0,005 kg kwasu borowego (H_3BO_3) i dokładnie miesza dla uzyskania jednorodnej plastycznej

masy. Jednocześnie w oddzielnym reaktorze miesza się kwas siarkowy(VI) z mocznikiem. Proces polega na wprowadzeniu 83 kg 95% kwasu siarkowego(VI), a następnie przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu dodawaniu 5 kg mocznika, 1 kg 50% kwasu azotowego(V) i 4 kg 85% kwasu fosforowego(V). Sugerowana temperatura dla przeprowadzenia procesu poniżej 60°C. Następnie, tak przygotowany siarczan(VI) mocznika wprowadza się do pierwszego reaktora, do uprzednio wymieszanego osadu z solami. Produkt końcowy przykładowo zawiera ok. 15% MgO, 30% SO_3, 1,3% P_2O_5, 0,1% N azotowego, 1% N amidowego, 0,09% żelaza, 0,013% manganu, 0,1% cynku, 0,002% miedzi, 0,0002% molibdenu, 0,001% krzemu i 0,0004% boru [211].

Proces przedstawiony w patencie US 2010/0011823 A1 polega na zmieszaniu osadu ściekowego z wodą w celu uzyskania zawiesiny, a następnie pompowaniu do reaktora rurowo-krzyżowego, do którego dodaje się kwas i wodorotlenek (kwas siarkowy(VI), fosforowy(V), woda amoniakalna). W wyniku reakcji neutralizacji następuje higienizacja osadu, dezodoryzacja oraz odparowywanie nadmiaru wody. Powstała masa jest kierowana do granulatora i rozpylana na zawrócone podziarno z poprzedniego procesu granulacji. Możliwe jest dodawanie bezpośrednio do granulatora rozdrobnionej soli potasowej. Daje to możliwość na uzyskanie nawozu NPK o składzie 12:3:6 [212].

W patencie US 2015/0020560 A1 zaproponowano proces AAP (ang. *Alkaline Ammonia Pulse*), etapy którego obejmują mieszanie osadów ściekowych z wywołaniem efektu tiksotropowego, dezodoryzację, dodawanie substancji alkalicznych, amonifikację, zakwaszanie i granulację. W celu dezodoryzacji mieszaniny są stosowane zazwyczaj silne utleniacze takie jak dwutlenek chloru, żelazian(VI) potasu lub wapnia. Kolejnym etapem jest proces alkalizacji do pH powyżej 12 za pomocą pyłu z pieca wapiennego i dodawanie do mieszaniny 9% wodnego roztworu amoniaku w celu dezynfekcji i zwiększenia stężenia azotu. Wysokie pH i obecność amoniaku powodują stres chemiczny dla mikroorganizmów, co czyni je bardziej wrażliwymi na proces zakwaszania. Następnie mieszanina jest pompowana do drugiego mieszalnika, do którego dozowany jest odpadowy kwas fosforowy(V) (65% P_2O_5) do uzyskania pH poniżej 7. W wyniku reakcji chemicznej powstają fosforany(V) amonu. Opcjonalnie, w tym etapie można dodawać inne nawozy nieorganiczne (mocznik, chlorek potasu, azotan(V) amonu, siarczan(VI) amonu, itp.) w celu zwiększenia wartości odżywczej końcowego produktu. Ponadto dodaje się środki granulujące, takie jak przemysłowe melasy i środki wiążące, aby ułatwić proces granulacji nawozu. Ostatnim krokiem w procesie AAP jest suszenie i klasyfikacja nawozu. Możliwe jest otrzymanie nawozu organiczno-mineralnego o składzie 10:10:10:0:1:20 (N:P:K:S:Fe:materia organiczna) [213].

Sposób przekształcania odwodnionych osadów ściekowych w nawóz mineralno-organiczny opisuje patent US 2015/0027180 A1. Odwodnione osady ściekowe o zawartości suchej masy 13-45% są mieszane ze stężonym kwasem siarkowym(VI) lub z mieszaniną stężonych kwasów siarkowego(VI) i fosforowego(V) w ilości pozwalającej na uzyskanie pH poniżej 1 w celu utlenienia, hydrolizy oraz sterylizacji osadów. Mieszanina jest utrzymywana w reaktorze 2-4 dni przy ciągłym

mieszaniu, a dalej pompowana do reaktora rurowo-krzyżowego, do którego dozowany jest amoniak i granulowana. Uzyskany produkt charakteryzuje się zawartością azotu na poziomie 13-20% N, a fosforu – 1-13% P_2O_5 [214].

W technologii opisanej w patencie US 7,175,683 B2 osad ściekowy o zawartości suchej masy 1-6% podgrzewany jest do 80°C i kierowany do mieszalnika, gdzie zachodzi reakcja ze stężonym kwasem fosforowym(V). Po procesie dezynfekcji osad jest pompowany do mieszalnika, w którym znajduje się zawiesina związków wapnia i magnezu. W następnym etapie dodaje się amoniak. W wyniku reakcji tworzą się fosforany(V) wapnia i magnezu. Mieszanina jest filtrowana, a placek filtracyjny kierowany do reaktora, do którego dozuje się kwas siarkowy(VI) i fosforowy(V). Zachodząca reakcja powoduje odparowanie wody i produkt jest kierowany do granulatora, wyposażonego w dozownik amoniaku w celu neutralizacji kwasów. Produkt końcowy może zawierać 30-50% NPK [215].

Patent US 2014/0223979 A1 proponuje sposób produkcji nawozów mineralno-organicznych z osadu ściekowego o składzie NPK od 4:1:4 do 15:10:15. Pierwszym etapem procesu jest zmieszanie odwodnionego osadu ściekowego o zawartości suchej masy 17-35% ze stałymi lub płynnymi nawozami mineralnymi (mocznik, siarczan(VI) amonu, azotan(V) amonu, chlorek potasu, siarczan(VI) potasu, wodorofosforan(V) amonu, diwodorofosforan(V) amonu, itp.) i mikroskładnikami ($Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3, $ZnSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, SeO_2, itp.). Następnie mieszanina jest kierowana do drugiego mieszalnika, gdzie jest dodawane podziarno z poprzedniego procesu granulacji. Etapem końcowym jest granulowanie lub peletowanie otrzymanego nawozu [216].

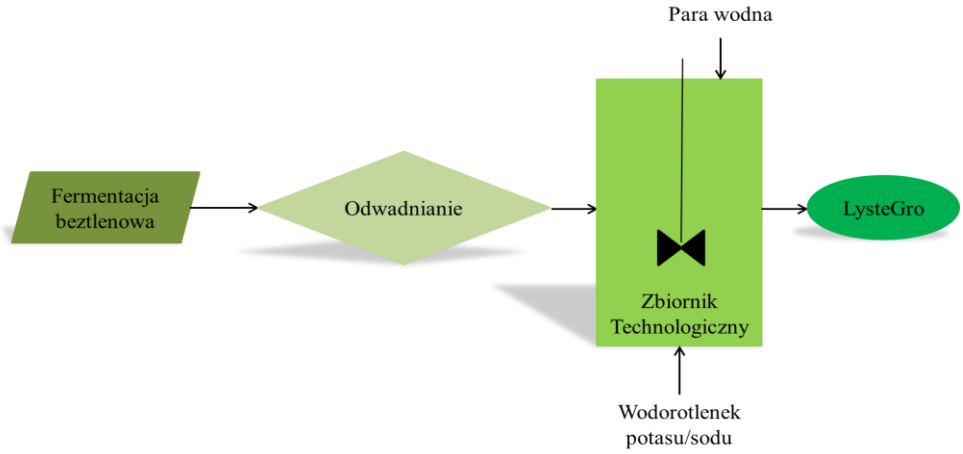
W technologii przedstawionej w patencie US 2013/010299 A1 przefermentowane komunalne osady ściekowe, odwodnione do zawartości suchej masy 26%, podawane są podajnikiem ślimakowym do mieszalnika, do którego dodawany jest stężony kwas fosforowy(V) w ilości 4% masy osadów. W kolejnym etapie, w celu redukcji odorów, do osadu dozuje się 4% roztwór żelazianu(VI) wapnia i granulowany podchloryn wapnia. W tym samym czasie, w innym reaktorze, mieszane są stężony kwas siarkowy(VI) oraz fosforowy(V) z wodą amoniakalną (21% N), w wyniku czego tworzą się siarczany(VI) i fosforany(V) amonu. Następny etap obejmuje dodawanie roztworu soli do osadu ściekowego. Mieszanina utrzymywana jest w temperaturze 177°C i pod ciśnieniem w czasie 5 minut, a następnie transportowana do reaktora, gdzie dodaje się chlorek potasu i popiół lotny w celu doprowadzenia pH nawozów do 6,3. Z reaktora mieszanina kierowana jest do granulatora, a następnie do suszarki i klasyfikatora. Tak przeprowadzony proces pozwala na uzyskanie nawozu o składzie 15:3:3:10:2:14 (N:P:K:S:Fe:materia organiczna) [217].

Znany jest sposób produkcji granulowanych nawozów mineralno-organicznych poprzez zmieszanie osadu ściekowego o zawartości suchej masy 23,3% z popiołem z węgla brunatnego, siarczanem(VI) amonu, superfosfatem pojedynczym i chlorkiem potasu w stosunku 55:20:12:4:9. Powstałą mieszaninę kondycjonuje się przez 14 dni w celu przereagowania składników, a następnie

suszy w temperaturze 95ºC i mieli. Do proszku dodaje się lignosulfonian sodu w ilości 2-5% w stosunku do całej masy i granuluje się w granulatorze bębnowym [218].

Przez zespół Antille zostały opracowane nawozy mineralno-organiczne z osadów ściekowych pod rośliny uprawne w dwóch formulacjach o stosunku NPK 15:4:4 i 10:4:4. Proces wytwarzania polega na suszeniu przefermentowanego osadu ściekowego w 80ºC w suszarce bębnowej do zawartości suchej masy 95% i przesiewaniu. Granule o rozmiarze 3-6 mm spryskuje się stopionym mocznikiem z dodatkiem chlorku potasu, a następnie suszy [219]. Produktem końcowym jest dwuwarstwowy nawóz, pierwsza warstwa którego ma na celu dostarczenie roślinom azotu w formie amonowej w pierwszej fazie wzrostu, a druga odpowiada za uwalnianie azotu i fosforu w późniejszych fazach, które następuje po procesie mineralizacji osadu ściekowego. Założenia te zostały potwierdzone w badaniach polowych [220,221].

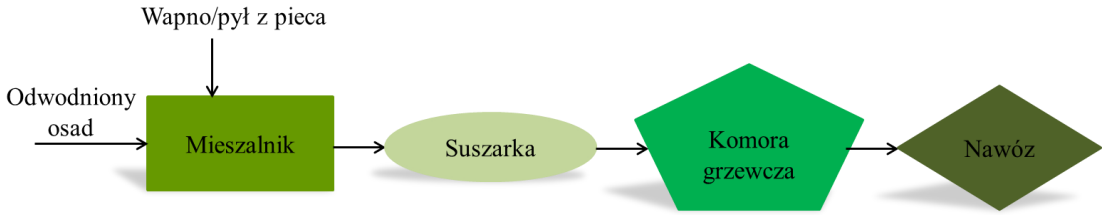
Firma Lystek International w Kanadzie opracowała technologię przetwarzania osadów ściekowych w płynny nawóz mineralno-organiczny LysteGro. Proces polega na hydrolizie termicznej osadu ściekowego w środowisku alkalicznym. Odwodniony osad jest podawany do zbiornika technologicznego, do którego dozowane są substancje alkaliczne oraz ciepło z kotłów parowych (rysunek 9). Proces obróbki osadów ściekowych zachodzi w temperaturze 60-80ºC przy pH 8-10. Uzyskany produkt jest wolny od patogenów i charakteryzuje się zawartością NPK na poziomie 4,5:7:2,5 [222,223].



Rysunek 9. *Schemat procesu Lystek [222]*

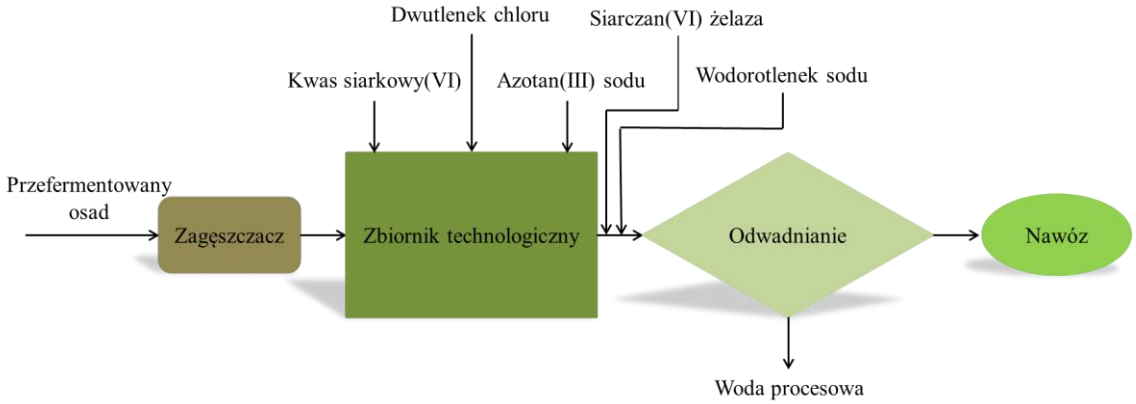
Proces N-viro polega na mieszaniu osadu ściekowego z materiałami alkalicznymi, a następnie ogrzewaniu i suszeniu. Wykorzystywany jest osad ściekowym o zawartości suchej masy na poziomie 16-35%. Jako materiał alkaliczny stosowane są pyły z pieca cementowego, popioły lotne, wapno palone w ilości 35-40% w stosunku do osadu. Po mieszaniu produkt suszy się w obrotowej suszarce bębnowej do zawartości suchej masy 60-65% a następnie jest wyładowywany do komory grzewczej, gdzie znajduje się przez 12 godzin w kontrolowanej temperaturze (52-62ºC) (rysunek 10). Na skutek wzrostu temperatury oraz pH następuje stabilizacja i pasteryzacja osadów ściekowych oraz redukcja odorów. Wysokie pH utrzymuje się jeszcze przez 60 godzin, po czym produkt może być stosowany.

Proces N-Viro jest komercyjnie wykorzystywany w celu recyklingu osadów ściekowych komunalnych w Stanach Zjednoczonych, Wielkiej Brytanii, Australii i Kanadzie [224].



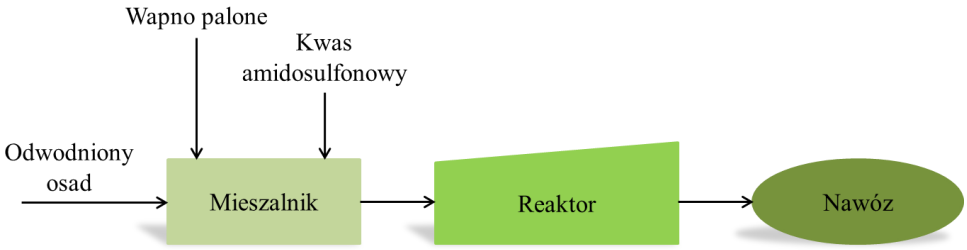
Rysunek 10. *Schemat procesu N-viro [222]*

Firma BRC Solid Solutions zaproponowała technologię produkcji nawozu organicznego poprzez proces chemicznej obróbki osadów ściekowych. Pierwszym etapem procesu Neutralizer jest zagęszczanie przetworzonego osadu ściekowego z wykorzystaniem polimerów do zawartości suchej masy 4%. Następnie osad jest pompowany do zbiornika technologicznego, do którego dodaje się ditlenek chloru w celu dezynfekcji. Dalszy proces eliminacji mikroorganizmów patogennych przeprowadza się za pomocą kwasu siarkowego(VI) i azotanu(III) sodu. Po sześciu godzinach do osadu ściekowego dodawany jest wodorotlenek sodu w celu zwiększenia pH, a bezpośrednio przed procesem odwadniania – siarczan(VI) żelaza w celu strącenia związków fosforu (rysunek 11) [225].



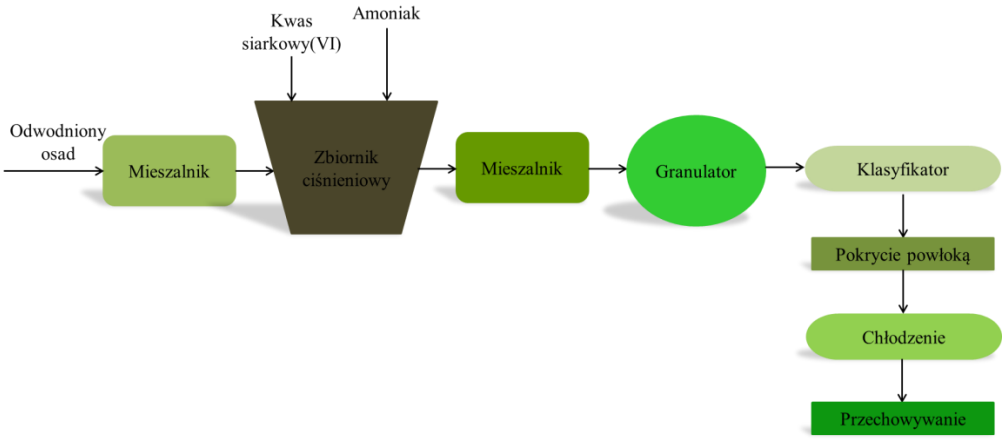
Rysunek 11. *Schemat procesu Neutralizer [222]*

Rozwiązanie firmy Schwing-Bioset przewiduje alkaliczną stabilizację osadów ściekowych. Proces Bioset polega na zmieszaniu osadu ściekowego z wapnem palonym oraz kwasem amidosulfonowym i transportowaniu do reaktora (rysunek 12). W wyniku reakcji chemicznej następuje wydzielanie się amoniaku, wzrost pH i temperatury, skutkując dezynfekcją i stabilizacją osadu [226].



Rysunek 12. *Schemat procesu Bioset [222]*

W procesie VitAG osady ściekowe są przekształcane w komercyjny nawóz w postaci granulowanego siarczanu(VI) amonu. Surowcem wyjściowym jest odwodniony kondycjonowany osad ściekowy o zawartości suchej masy 14-40%. Osad jest mieszany z żelazianem(VI) wapnia i kwasem fosforowym(V) w celu dezodoryzacji, a następnie pompowany do zbiornika ciśnieniowego, do którego dozowane są kwas siarkowy(VI) i amoniak. Warunki panujące w zbiorniku powodują częściową hydrolizę oraz denaturację makrocząstek, w tym białek, związków farmaceutycznych i hormonów. Ostatnim etapem jest granulowanie nawozu oraz klasyfikacja (rysunek 13). Uzyskany produkt zawiera 16% N, 2% P_2O_5 i 16% SO_3 [222,227].



Rysunek 13. *Schemat procesu VitAG [222]*

Większość z opisanych powyżej technologii przedstawia ogólny sposób zagospodarowania osadów ściekowych, w wyniku którego otrzymuje się nawóz mineralno-organiczny o niskiej zawartości składników pokarmowych. Z kolei, technologie, gdzie jako produkt końcowy powstają nawozy o wysokiej zawartości NPK, są zazwyczaj wieloetapowe i skomplikowane z technicznego punktu widzenia, co prowadzi do zwiększenia kosztów produkcji.

9. Osady ściekowe jako składniki nawozów – aspekty prawne

W celu wspierania recyklingu w krajach członkowskich, Dyrektywa o odpadach dopuszcza możliwość kwalifikacji niektórych typów odpadów jako produktów. Utrata statusu odpadu następuje gdy odpady są podane procesowi odzysku/recyklingu i spełniają łącznie następujące kryteria:

a. przedmiot lub substancja są powszechnie stosowane do konkretnych celów,
b. istnieje rynek takich przedmiotów lub substancji lub popyt na nie,
c. dany przedmiot lub substancja spełniają wymagania techniczne dla zastosowania do konkretnych celów oraz wymagania określone w przepisach i w normach mających zastosowanie do produktu,
d. zastosowanie przedmiotu lub substancji nie prowadzi do negatywnych skutków dla życia, zdrowia ludzi lub środowiska [85].

Utrata statusu odpadu w przypadku kompostów czy nawozów na bazie osadów ściekowych następuje, gdy spełniają one wymagania jakościowe zgodnie z wewnętrznymi rozporządzeniami w krajach UE. W Polsce procedurę dopuszczenia do obrotu kompostów i nawozów zawierających w swoim składzie osady ściekowe określa Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów o nawozach i nawożeniu [228]. Zgodnie z rozporządzeniem nawozy mineralno-organiczne w postaci suchej powinny zawierać co najmniej 20% substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę, a w przypadku deklarowania w nich azotu, fosforu, potasu lub ich sumy, zawartość poszczególnych składników nie może być niższa niż:

- 1,0% (m/m) azotu całkowitego (N),
- 0,5% (m/m) fosforu w przeliczeniu na pięciotlenek fosforu (P_2O_5),
- 1,0% (m/m) potasu w przeliczeniu na tlenek potasu (K_2O).

Dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w nawozach mineralno-organicznych nie powinna przekraczać (mg/kg suchej masy nawozu):

- Cr – 100,
- Cd – 5,
- Ni – 60,
- Pb – 140,
- Hg – 2.

Niedopuszczalne jest występowanie w nawozach żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* oraz bakterii z rodzaju *Salmonella*. Produkty wytworzone z osadów ściekowych mogą być wprowadzone do obrotu po uzyskaniu zezwolenia ministra właściwego do spraw rolnictwa. Zezwolenie jest wydawane na podstawie wyników badań właściwości fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych wykonanych przez laboratorium akredytowane wymienione w rozporządzeniu oraz opinie upoważnionych instytutów badawczych o spełnianiu wymagań jakościowych i o przydatności nawozu do stosowania [228].

Na rynku krajowym dostępne są nawozy mineralno-organiczne produkowane z osadów ściekowych, które uzyskały pozwolenia Ministra Rolnictwa i Wsi do obrotu. Nawóz wapniowo-organiczny BIOWAP (decyzja 91/04 od 13.07.2004 r.) jest wytwarzany w miejskiej oczyszczalni

ścieków w Prudniku, w procesie polegającym na dodawaniu wapna palonego do odwodnionego osadu ściekowego. W wyniku zachodzącej reakcji następuje higienizacja osadu oraz odparowanie nadmiaru wody, co daje możliwość na kształtowanie dowolnej struktury nawozu.

Nawóz OrCal został wprowadzony do obrotu handlowego oraz stosowania w rolnictwie na podstawie decyzji Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi nr 183/07 z 4 czerwca 2007 r. Technologia firmy Evergreen Solutions Sp. z o.o. polega na traktowaniu osadu ściekowego, odpadów z przemysłu rolno-spożywczego lub papierniczego specjalnym reagentem WapCal o silnie alkalicznym składzie, produkowanego przez certyfikowane zakłady wapiennicze. Skład produktu końcowego to około 4,7% N, 2,56% P_2O_5, 1,38% K_2O, min. 25% CaO oraz zawartość materii organicznej min. 20%. OrCal jest nawozem o strukturze gruzełkowatej i może być stosowany na gruntach ornych lub w celu rekultywacji.

Firma BIO-MED Sp. z. o.o. z siedzibą w Kielcach uruchomiła produkcję innowacyjnego nawozu organiczno-mineralnego GRAMED (decyzja nr 280/11 z 2011 r.). Nawóz jest otrzymywany w wyniku połączenia przetworzonych osadów ściekowych z nawozami mineralnymi. Nawóz zawiera minimum 6% N, 2% P_2O_5, 5% K_2O, 8% CaO i co najmniej 35% substancji organicznej w suchej masie.

Klonex (decyzja Nr G-463/14 z 2014 r.) jest środkiem poprawiającym właściwości gleby, w skład którego wchodzą ustabilizowane komunalne osady ściekowe i wapno nawozowe. Nawóz produkowany jest w Przedsiębiorstwie Gospodarki Komunalnej i Mieszkaniowej Sp. z o.o. w Strzyżowie podczas procesu higienizacji osadu. Skład jakościowy to 0,57% N, 0,14% P, 0,06% K, 26,5% Ca.

Firma OMEGA SA oferuje nawóz mineralno-organiczny Oskar (decyzja nr 289a/12 z dnia 19 czerwca 2012 r.). Produkt powstaje w wyniku mieszania osadu ściekowego z magnezytem i stężonym kwasem siarkowym(VI). Podczas reakcji egzotermicznej zachodzi pełna higienizacja osadu oraz denaturacja i destrukcja substancji organicznych. Nawóz Oskar zawiera w swoim składzie 16% MgO i 29% SO_3.

Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z. o.o. w Suwałkach decyzją Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi nr 466/2017 z dnia 29 września 2017 r. uzyskało pozwolenie do dystrybucji nawozu mineralno-organicznego Rolix. Nawóz uzyskuje się poprzez przeróbkę komunalnych osadów ściekowych, polegającej na zagęszczaniu, fermentacji, odwodnieniu i suszeniu w temperaturze 130ºC. Zawartość suchej masy w produkcie końcowym 80-90%, materii organicznej – 45%, a azotu i fosforu odpowiednio 3% i 5%.

Ustawa o odpadach zabrania stosowanie osadów ściekowych na „gruntach, na których rosną rośliny sadownicze i warzywa, z wyjątkiem drzew owocowych" oraz „na gruntach przeznaczonych pod uprawę roślin jagodowych i warzyw, których części jadalne bezpośrednio stykają się z ziemią i są spożywane w stanie surowym – w ciągu 18 miesięcy poprzedzających zbiory i w czasie zbiorów" [85]. W celu wyboru roślin, do uprawy których mogą być zastosowane nawozy na bazie osadów

ściekowych, przeanalizowano rynek surowców do produkcji biopaliw. Na dynamiczny rozwój rynku biopaliw w Polsce największy wpływ ma polityka Unii Europejskiej. Prawodawstwo UE obliguje państwa członkowskie do zapewnienia co najmniej 10% udziału biopaliw w ogólnym zużyciu benzyny i oleju napędowego w transporcie do 2020 roku [229], przy czym udział biopaliw I generacji (wyprodukowanych z roślin jadalnych i pastewnych) nie może przekraczać 7% [230].

Olej rzepakowy jest podstawowym surowcem do produkcji biodiesla. Zgodnie z danymi Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa w 2018 roku w Polsce wytworzono 881,3 tys. Mg biodiesla. Jest to o 16% więcej niż w 2015 roku [231]. Wśród surowców wykorzystanych do produkcji biodiesla 97% stanowił olej rzepakowy [232]. W 2018 roku zbiory rzepaku i rzepiku wynosiły około 2,2 mln Mg. Uprawy rzepaku głównie skoncentrowane w siedmiu województwach: dolnośląskim, lubelskim, kujawsko-pomorskim, opolskim, pomorskim, wielkopolskim i zachodnio-pomorskim [233].

Do produkcji biodiesla stosowany jest również olej słonecznikowy. W 2018/2019 latach w UE 240 tys. Mg oleju słonecznikowego wykorzystano do produkcji biopaliw [234]. Natomiast, w Polsce słonecznik jest uprawiany głównie do celów spożywczych, jako roślina pastewna (na zielonkę, kiszonkę) oraz coraz częściej jako roślina ozdobna. Za danymi FAOSTAT w 2017 roku w Polsce wyprodukowano 6,2 tys. Mg słonecznika na ziarno [235].

Kukurydza jest jednym z najważniejszych surowców do produkcji bioetanolu. Duża zawartość skrobi w ziarnach kukurydzy (około 72%) pozwala na uzyskanie wysokich wydajności procesu fermentacji. Z 1 Mg suchego ziarna kukurydzy można wyprodukować 370-400 dm^3 bioetanolu [236]. W 2018 roku w Polsce wytworzono 204,7 tys. Mg bioetanolu. 52,7% ogółu wykorzystanych surowców stanowiła kukurydza [231].

Z przeglądu literaturowego wynika, że brak jest nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych dedykowanych pod konkretne uprawy roślin. Tego typu nawozy mogą być stosowane pod uprawę roślin, które służą do pozyskiwania biokomponentów tj. rzepak, kukurydza i słonecznik. Wprowadzenie na rynek nawozów mineralno-organicznych o odpowiednim stosunku składników odżywczych w zależności od wymagań pokarmowych roślin pozwoli na zmniejszenie strat składników biogennych w glebie i ich emisji do wód powierzchniowych, a dodatkowo zapewni recykling składników odżywczych i materii organicznej, co jest zgodne z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym.

CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było opracowanie technologii produkcji wieloskładnikowych nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych o dedykowanym składzie w formie granulowanej.

Zakres badań obejmował:

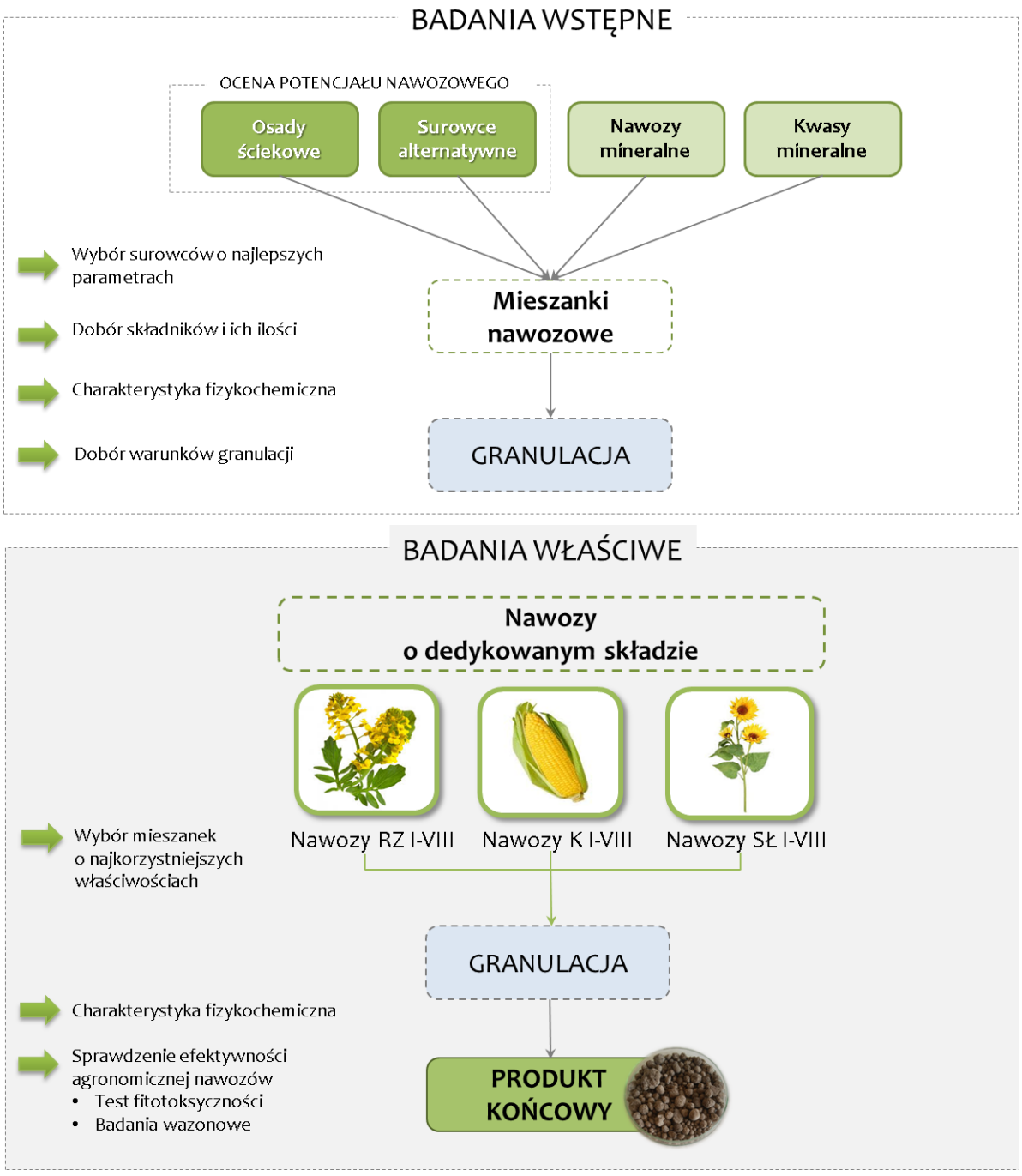
- analizę fizyko-chemiczną suszonych osadów ściekowych, pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków,
- charakterystykę surowców alternatywnych,
- opracowanie receptur nawozów mineralno-organicznych dedykowanych pod konkretne uprawy roślin (rzepak, kukurydza, słonecznik),
- dobór parametrów granulacji w skali wielkolaboratoryjnej dla nawozów o najlepszych parametrach,
- przeprowadzenie badań w celu weryfikacji agronomicznej efektywności nawozów.

Badania nad przyrodniczym wykorzystaniem suszonych osadów ściekowych w formie granulowanych nawozów mineralno-organicznych zostały podzielone na dwa etapy. Pierwszy etap polegał na ocenie potencjału nawozowego suszonych osadów ściekowych z polskich komunalnych oczyszczalni ścieków. W celu uzupełnienia osadów ściekowych w składniki nawozowe, głównie potas i fosfor, przeanalizowano szereg surowców alternatywnych (popioły lotne i denne z elektrowni ze współspalania oraz spalania biomasy, popiół po spaleniu pomiotu kurzego, popiół po spaleniu słomy lnianej, popiół po spaleniu rzęsy wodnej, odpad gorzelniany, siarczan(VI) potasu odzyskany z pozostałości po oczyszczeniu glicerolu). Ze względu na potencjalne zastosowanie, szczególną uwagę w analizowanych materiałach zwrócono na zawartość głównych składników pokarmowych oraz metali ciężkich. Na podstawie uzyskanych wyników wyselekcjonowano surowce odpadowe o najlepszych parametrach nawozowych do dalszych badań.

W pierwszym etapie zostały przeprowadzone wstępne badania nad produkcją granulowanych nawozów mineralno-organicznych w skali laboratoryjnej. Badania te polegały na doborze poszczególnych składników nawozów (surowców odpadowych i konwencjonalnych) oraz ich ilości w celu uzyskania pełnowartościowych produktów końcowych spełniających wymagania normowe. Proces wytwarzania granulowanych nawozów na bazie osadów ściekowych został zweryfikowany w skali wielkolaboratoryjnej z wykorzystaniem granulatora talerzowego.

Drugi etap badań polegał na opracowaniu receptur nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych o dedykowanym składzie pod uprawy rzepaku, kukurydzy i słonecznika, co jest zgodne z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym. Z każdej serii nawozów dedykowanych wytworzonych w skali laboratoryjnej wybrano nawóz, który charakteryzuje się najlepszymi parametrami (odpowiedni stosunek NPK, spełnione wymagania normowe) i poddano go procesowi granulacji w skali wielkolaboratoryjnej. Tak uzyskane nawozy zostały podane analizie fizyko-

chemicznej, a ich parametry porównane z wymogami stawianymi nawozom mineralno-organicznym, zgodnie z rozporządzeniem. Dodatkowo, przeprowadzono testy fitotoksyczności i badania wazonowe. Ogólny schemat przeprowadzonych badań przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14*.Schemat przeprowadzonych badań*

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

10. Metodyka przeprowadzenia badań

10.1. Przygotowanie próbek stałych do analizy pierwiastkowej

Osady ściekowe, surowce alternatywne oraz nawozy mineralno-organiczne zostały zmineralizowane według metody opracowanej w Instytucie Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej. Procedura ta polegała na dodawaniu do 1±0,001 g próbki umieszonej w kolbie Kjeldahla 20 cm^3 kwasu siarkowego(VI) (1:4), a następnie ogrzewaniu w czaszy grzewczej do wystąpienia białych dymów. Ogrzewanie było kontynuowane przez kolejne 15 min. Po ochłodzeniu kolby dodawano 20 cm^3 wody redestylowanej, po czym roztwór znowu ogrzewano przez 15 min od czasu zagotowania. Mieszaninę po mineralizacji przenoszono do kolby miarowej i sączono. Przesącz służył do oznaczania zawartości fosforu oraz analizy zawartości pierwiastków, tj. potasu, magnezu, chromu, niklu, kadmu, żelaza, cynku i miedzi metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

W celu oznaczenia zawartości wapnia i ołowiu, próbki badanych materiałów zostały zmineralizowane w wodzie królewskiej. Do 1±0,001 g próbki dodawano 10 cm^3 wody królewskiej i gotowano przez 30 min. Następnie chłodzono, dodawano 20 cm^3 wody redestylowanej i ponownie ogrzewano przez 15 min od czasu zagotowania. Roztwór przenoszono do kolby miarowej, sączono i poddawano analizie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

10.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości fosforu

Zawartość fosforu we wszystkich badanych materiałach (osady ściekowe, surowce alternatywne, nawozy mineralno-organiczne) została oznaczona metodą spektrofotometryczną. Zasada metody polega na wytworzeniu barwnego heteropolikwasu, który powstaje w wyniku reakcji jonów fosforowych z metawanadanem(V) amonu i molibdenianem(V) amonu w środowisku kwaśnym. Absorbancję roztworu mierzono na spektrofotometrze Marcel Media przy długości fali 430 nm. Do oznaczenia zawartości fosforu całkowitego zostały wykorzystane roztwory po mineralizacji w kwasie siarkowym(VI). Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w badanych materiałach została oznaczona w roztworach po ekstrakcji próbek w wodzie. W celu oznaczenia zawartości przyswajalnych form fosforu wykorzystano roztwory po ekstrakcji w roztworze cytrynianu amonu (pH=7) [237].

10.3. Technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Zawartość poszczególnych pierwiastków w próbkach badanych materiałów oznaczono metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS). Zasada metody opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o specyficznej długości fali przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka.

Jako źródło promieniowania w metodzie FAAS najczęściej stosowane są lampy z katodą wnękową, które charakteryzują się wysoką stabilnością, intensywnością oraz dużą monochromatycznością promieniowania o częstotliwości zgodnej z częstotliwością rezonansową oznaczanego pierwiastka.

W trakcie pomiaru badaną próbkę przeprowadza się do formy aerozolu za pomocą nebulizera pneumatycznego i wprowadza się do palnika, gdzie następuje atomizacja jonów. Najważniejszą reakcją zachodzącą w płomieniu jest dysocjacja termiczna, która dostarcza swobodnych atomów. Wytworzone w ten sposób atomy absorbują część promieniowania monochromatycznego o długości fali odpowiadającej zdolności absorpcyjnej oznaczanego pierwiastka. Do mierzenia natężenia niezaabsorbowanego promieniowania służy detektor w formie fotopowielacza. Sygnał z detektora sprzężony jest z komputerem, co pozwala na obróbkę statystyczną wyników pomiarowych [238].

FAAS jest metodą względną, dlatego też w celu ilościowego oznaczenia wymagane jest wykonane krzywej wzorcowej dla poszczególnych pierwiastków, która przedstawia zależność pomiędzy absorbancją a stężeniem analizowanego pierwiastka w próbce.

Analizę pierwiastkową badanych materiałów wykonano na aparacie AAnalyst 300 Perkin Elmer.

10.4. Analiza elementarna

W celu oznaczania całkowitej zawartości azotu w badanych materiałach, wykorzystano analizę elementarną. Metoda ta pozwala na jednoczesne oznaczenie procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu w próbkach stałych. W analizie elementarnej próbka poddawana jest pełnemu spalaniu w rurze kwarcowej z dodatkiem katalizatora w temperaturze 950°C. Powstałe tlenki azotu są redukowane w rurze redukcyjnej w temperaturze 650°C do azotu cząsteczkowego. Produkty spalania są wprowadzane do komory mieszania, a następnie rozdzielane chromatograficznie i oznaczane przy pomocy elektronicznego detektora gazów. Analizę elementarną wykonano na analizatorze 2400 CHN Perkin Elmer.

10.5. Technika atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej

Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES) jest obecnie jedną z najczęściej stosowanych technik do analiz wielopierwiastkowych o bardzo wysokiej czułości. Technika ta wykorzystuje plazmę argonową do wzbudzania atomów, które emitują promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali charakterystycznej dla danego pierwiastka. Plazma jest generowana pod wpływem pola elektromagnetycznego wytworzonego na skutek przepływu prądu elektrycznego o wysokiej częstotliwości. Analizowana próbka jest wprowadzana do płomienia za pomocą nebulizera w postaci aerozolu, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury plazmy zachodzi wzbudzenie i jonizacja atomów. Podczas powrotu atomów i jonów do stanu

podstawowego następuje emisja promieniowania elektromagnetycznego w postaci fotonów, które następnie jest rozdzielane na poszczególne długości fal charakterystyczne dla każdego pierwiastka. Mierzone natężenie promieniowania służy do ilościowego oznaczenia badanego pierwiastka na podstawie krzywej wzorcowej [239].

W pracy techniką ICP-OES oznaczono zawartość pierwiastków: Al, B, Co, Hg, Mn, Mo w osadach ściekowych oraz zawartość Hg w surowcach alternatywnych i nawozach mineralno-organicznych. Analizę wykonano na aparacie Plasm 40 Perkin Elmer.

10.6. Analiza rentgenograficzna

W celu określenia struktury krystalicznej i składu fazowego badanych materiałów, wykorzystano technikę rentgenografii strukturalnej (XRD), której podstawą jest rejestracja obrazów (reflektorów) dyfrakcyjnych, powstających na skutek interakcji promieniowania rentgenowskiego z chmurami elektronowymi atomów badanej substancji. Dyfraktogramy zarejestrowane są w układzie intensywności refleksów od kąta odbicia braggowskiego 2θ w zakresie wartości od 10º do 60º. Skład fazowy materiałów zidentyfikowano na podstawie baz danych JCPDS-ICDD. Analizę wykonano na aparacie Philips X'Pert zaopatrzonego w monochromator grafitowy PW 1572/00 CuK_α (α=0,15418 nm) z filtrem Ni (40 kV i 40 mA).

10.7. Oznaczanie zawartości materii organicznej

Osady ściekowe

Zawartość materii organicznej w osadach ściekowych została oznaczona poprzez ogrzewanie próbki suchego osadu w piecu muflowym w temperaturze 550°C przez 3 godziny, a następnie obliczeniu strat prażenia na podstawie różnicy masy [240].

Nawozy mineralno-organiczne

Ze względu na rozkład związków mineralnych, które wchodzą w skład nawozu mineralno-organicznego, w temperaturze 550°C, zawartość materii organicznej nie mogła być oznaczona metodą strat prażenia. Próbki nawozów na bazie osadów ściekowych zostały podane analizie na zawartość całkowitego węgla organicznego, wykorzystując technikę utleniania w wodzie warunkach nadkrytycznych. Woda w stanie nadkrytycznym (T=374,15°C, P=221,29 kPa) wykazuje cechy zarówno cieczy jak i gazu. Związki organiczne są wysoce rozpuszczalne w wodzie w stanie nadkrytycznym, z kolei sole nieorganiczne stają się nierozpuszczalne.

Badanie całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) w próbkach nawozu wykonano z użyciem laboratoryjnego analizatora TOC Sievers InnovOx firmy GE Analytical Instruments w trybie ciągłym. Metoda ta polega na całkowitym utlenianiu związków organicznych do CO_2, zawartość którego jest analizowana za pomocą niedyspersyjnego czujnika podczerwieni. Jako utleniacz wykorzystywany jest roztwór nadsiarczanu sodu.

10.8. Oznaczanie wartości pH wyciągów wodnych

Do oznaczenia pH wykorzystano 1% roztwory wyciągów wodnych badanych materiałów. Do zlewki, zawierającej 1±0,02 g zmielonej próbki dodawano 99 cm^3 wody redestylowanej i mieszano przez 30 min. Następnie, roztwór zostawiano na 24 godziny, a po upływie czasu w roztworze nadosadowym mierzono wartość pH z wykorzystaniem przyrządu wielofunkcyjnego CX-701 firmy Elmetron wyposażonego w elektrodę pH-metryczną ERH-111 Nr 11173 i czujnik temperatury.

10.9. Analiza sitowa

Skład granulometryczny nawozów został określony na podstawie wyników analizy sitowej [241], polegającej na rozdziale mieszaniny ziaren względem ich wielkości. Do analizy sitowej zastosowano zestaw sit o wielkości oczek 1; 2; 3,15; 4; 5; 6; 7; 8 i 10 mm. Zestaw sit wraz z badanym materiałem wytrząsano na wytrząsarce mechanicznej firmy Multiserw-Morek.

Na podstawie wyników analizy sitowej obliczono wskaźniki różnoziarnistości (Z) nawozów według wzoru:

$$Z = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

gdzie:

d_{60} – średnica ziaren, która wraz z mniejszymi stanowi 60% materiału,

d_{10} – średnica ziaren, która wraz z mniejszymi stanowi 10% materiału.

W zależności od wartości współczynnika różnoziarnistości przyjmuje się następująca klasyfikacja:

$1 \leq Z \leq 5$ – materiał równoziarnisty,

$5 \leq Z \leq 15$ – materiał różnoziarnisty,

$Z \geq 15$ – materiał bardzo różnoziarnisty.

Analizę sitową przeprowadzono dwukrotnie da każdej próbki nawozów.

10.10. Gęstość nasypowa

Gęstość nasypowa nawozów granulowanych została oznaczona zgodnie z normą [242]. Do zamkniętego lejka umieszczonego w uchwycie statywu współosiowo nad cylindrem pomiarowym wsypywano 110-120 cm^3 próbki. Otwierano zasuwkę lejkę i po napełnieniu cylindra pomiarowego usuwano nadmiar próbki, która znajdowała się powyżej krawędzi cylindra, za pomocą szpachelki nachylonej pod kątem 45° w stosunku do powierzchni przekroju cylindra w przeciwną stronę do kierunku ruchu. Następnie cylinder ważono z dokładnością 0,1 g. Gęstość nasypowa (X) obliczano według wzoru:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

w którym:

m_1 – masa pustego cylindra pomiarowego, g lub kg,

m_2 – masa cylindra z badaną próbką, g lub kg,

V – pojemność cylindra pomiarowego, cm^3 lub m^3.

Oznaczenia przeprowadzano co najmniej dwukrotnie, a za wynik właściwy przyjęto średnią arytmetyczną wyników, które nie różniły się więcej niż o 5% wyniku większego.

10.11. Oznaczanie zawartości wilgoci

Zawartość wilgoci we wszystkich badanych próbkach oznaczono za pomocą wagosuszarki HG63 firmy Mettler Toledo. Do badań odważano około 1 g każdej próbki i suszono w temperaturze 105ºC. Pomiar przeprowadzano dwukrotnie, a za wartość właściwą przyjęto średnią z tych pomiarów.

10.12. Badania zawartości toksycznych związków organicznych

W surowcach, które zostały wytypowane do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie tj. osad ściekowy, popiół po spaleniu pomiotu kurzego oraz popiół po spaleniu słomy lnianej została oznaczona zawartość wybranych toksycznych związków organicznych:

- suma 17 kongenerów polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów, które stwarzają zagrożenie pod względem toksykologicznym;
- suma 6 polichlorowanych bifenyli, która jest uznawana za znacznik obecności i narażenia ludzi na „polichlorowane bifenyle o działaniu niepodobnym do dioksyn";
- suma 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych najbardziej niebezpiecznych zgodnie z Amerykańską Agencją Ochrony Środowiska.

Badania zostały przeprowadzone w Laboratorium Analiz Śladowych Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Oznaczenie zawartości PCDD/F i PCB wykonano zgodnie z procedurą P/01/03 wydaną dnia 11.03.2010 r., natomiast oznaczenie zawartości WWA wykonano z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS).

10.13. Badania bakteriologiczne i parazytologiczne

W celu wykrycia obecności bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella* w próbkach osadu ściekowego oraz nawozów wytworzonych w skali wielkolaboratoryjnej zastosowano metodę hodowlaną (posiew powierzchniowy) z potwierdzeniem biochemicznym i serologicznym. Badania obecności żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp., Trichuris sp.* i *Toxocara sp.* w badanych próbkach przeprowadzono metodą flotacji i obserwacji mikroskopowej. Badania wykonano w Laboratorium Analiz Chemicznych Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego w Lędzinach.

10.14. Badania wytrzymałościowe granul nawozów

Badania wytrzymałości mechanicznej granul nawozów wytworzonych w skali wielkolaboratoryjnej przeprowadzono przy użyciu aparatu do pomiaru twardości ERWEKA TBH 225D. Każdorazowo badaniu poddano 30 granul o średnicy, która stanowiła frakcję główną w próbce. Uzyskane wartości uśredniano. Testy wytrzymałościowe przeprowadzono w Zakładzie Nawozów Sieci Badawczej Łukasiewicza-Instytutu Nowych Syntez Chemicznych w Puławach.

10.15. Ocena higroskopijności granul nawozów

Ocenę higroskopijności próbek nawozów wytworzonych w skali wielkolaboratoryjnej przeprowadzono przy użyciu komór klimatycznych POL-EKO KK115TOP+FIT. Badanie przeprowadzono dla wilgotności względnej powietrza wewnątrz komory w zakresie 35-75±1% w temperaturze 20±1ºC. Odważkę badanego nawozu (ok. 5 g) umieszczano na szalce Petriego o średnicy 60 mm i pozostawiono wewnątrz komory klimatycznej na 24 godziny przy wymuszonym mechanicznie wewnętrznym obiegu powietrza. Po upływie zadanego czasu badaną próbkę wraz z naczynkiem ważono ponownie. Z przyrostu masy obliczono procentowy przyrost masy badanego nawozu. Badanie wykonano w dwukrotnych powtórzeniach, uśredniając wyniki. Badania przeprowadzono w Zakładzie Nawozów Sieci Badawczej Łukasiewicza-Instytut Nowych Syntez Chemicznych w Puławach.

10.16. Analiza nawozów w laboratorium akredytowanym

Nawozy dedykowane wytworzone w skali wielkolaboratoryjnej zostały zanalizowane na zawartość głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich w celu potwierdzenia ewentualnej możliwości certyfikacji w laboratorium akredytowanym wskazanym w Rozporządzeniu w Oddziale Badań i Certyfikacji w Pile Polskiego Centrum Badań i Certyfikacji. Analizę wykonano zgodnie z metodami przedstawionymi w tabeli 10.

***Tabela 10**. Metody badawcze*

Badana cecha	Metoda badawcza	Dokument odniesienia
Zawartość azotu	Miareczkowa	PN-EN 15604:2012
Zawartość fosforu	Wagowa	PN-EN 15959:2011
Zawartość potasu	Wagowa	PN-EN 15477:2009
Zawartość wapnia	Miareczkowa	PN-EN 13475:2003
Zawartość magnezu	Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa	PN-EN 16197:2013
Zawartość sodu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	IBP/PL-42-05 wyd. 7 z dnia 1.01.2007 r.
Zawartość siarki	Wagowa	PN-EN 15749:2012
Zawartość boru	Spektrofotometryczna	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.5
Zawartość miedzi	Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.7
Zawartość kobaltu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	IBP/PL-34-05 wyd. 7 z dnia 1.01.2007 r.
Zawartość żelaza	Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.8
Zawartość manganu	Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.9
Zawartość molibdenu	Spektrofotometryczna	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.10
Zawartość cynku	Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa	Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13.10.2003 r. w sprawie nawozów – Załącznik IVB – Metoda 9.11
Zawartość kadmu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	PN-EN 14888:2006
Zawartość ołowiu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	IBP/PL-38-05 wyd. 7 z dnia 3.12.2010 r.
Zawartość chromu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	IBP/PL-43-05 wyd. 3 z dnia 1.01.2007 r.
Zawartość niklu	Emisyjna spektrometria atomowa ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej	IBP/PL-43-05 wyd. 3 z dnia 1.01.2007 r.
Zawartość rtęci	Atomowa spektrometria absorpcyjna z techniką amalgamacji	Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8.09.2010 r.

10.17. Testy fitotoksyczności

W celu oceny wpływu otrzymanych produktów nawozowych na wczesne fazy wzrostu roślin, przeprowadzono test kiełkowania Phytotoxkit firmy Tigret. Test fitotoksyczności polega na pomiarze wzrostu korzenia oraz części nadziemnej po 3 dniach ekspozycji wybranych nasion na działanie badanych substancji względem próby kontrolnej. Badanie przeprowadza się w polistyrenowych

przezroczystych płytkach testowych napełnionych glebą referencyjną (próba kontrolna) i glebą wymieszaną z nawozem. Dawki nawozów wynosiły 0,1%, 0,25%, 0,5% i 1% w odniesieniu do ilości gleby w płytkach testowych (100 g). Dawka nawozu 0,1% w przybliżeniu odpowiada dawce nawozów na 1 ha użytku rolnego z uwzględnieniem wymagań pokarmowych roślin i składu nawozów. Jako rośliny testowe zostały wykorzystane rzeżucha (*Lepidium sativum*), sorgo (*Sorghum saccharatum*) i gorczyca (*Sinapis alba*). Nasiona roślin (10 sztuk) układano na papierowym filtrze leżącym na zwilżonej wodą glebie, a następnie tak przygotowane próbki inkubowano w temperaturze 25°C przez 72 godziny bez dostępu światła. Test przeprowadzono trzykrotnie dla każdego podłoża. Po zakończeniu okresu inkubacji płytki testowe są fotografowane i obrabiane z wykorzystaniem programu Image J. Na podstawie wyników badań obliczano względny procent kiełkowania nasion (RGP), względny wzrost korzeni (RRG) oraz indeks kiełkowania (GI) zgodnie z poniższymi wzorami:

$$RGP\ (\%) = \frac{G_s}{G_k} * 100$$

gdzie

G_s – liczba wykiełkowanych nasion w próbce,

G_k – liczba wykiełkowanych nasion w próbie kontrolnej

$$RRG\ (\%) = \frac{L_s}{L_k} * 100$$

gdzie

L_s – długość korzeni kiełkujących nasion w próbce,

L_k – długość korzeni kiełkujących nasion w próbie kontrolnej

$$GI\ (\%) = \frac{RGP * RRG}{100}$$

10.18. Badania wazonowe

Efektywność rolnicza nawozów otrzymanych w skali wielkolaboratoryjnej została sprawdzono w badaniach wazonowych przeprowadzonych w hali wegetacyjnej w Instytucie Uprawy i Gleboznawstwa – Państwowego Instytutu Badawczego (IUNG-PIB) w Puławach. Jako rośliny testowe zostały wykorzystane rzepak jary (odmiana Feliks), kukurydza (odmiana Hetman) i słonecznik pastewny. Doświadczenie przeprowadzono w wazonach Mitscherlicha metodą kompletnej randomizacji w czterech powtórzeniach. Wazony wypełniono glebą pseudobielicową zmieszaną z piaskiem wiślanym w stosunku 5:2 w ilości 7 kg w przypadku rzepaku i w ilości 9 kg w przypadku kukurydzy i słonecznika. Do każdej rośliny zastosowano odpowiedni nawóz dedykowany. Nawozy zostały zmieszane z glebą przed siewem nasion. W badaniach uwzględniono trzy poziomy nawożenia, które się różniły z zależności od rośliny testowej i zastosowanego nawozu:

- dla rzepaku 10,5 g, 21 g i 42 g na wazon,
- dla kukurydzy 13,5 g, 27 g i 54 g na wazon
- dla słonecznika 16,7 g, 33,4 g i 66,8 g na wazon.

Dawki nawozów zostały dobrane w oparciu o poziom nawożenie fosforem, który wynosił 0,5 g (I dawka), 1 g (II dawka) i 2 g P_2O_5 (III dawka) na wazon. Do każdego wazonu wysiano po 25 nasion rzepaku, a następnie przerwano do 5 sztuk. W przypadku kukurydzy i słonecznika wysiano po 15 nasion i przerwano do 4 sztuk. Zbiory rzepaku przeprowadzono w fazie pełnej dojrzałości (96 dni wegetacji), kukurydzy i słonecznika – w fazie kwitnienia (92 dni wegetacji). Po zakończeniu eksperymentu określono świeżą i suchą masę roślin. Wysuszony materiał roślinny został poddany analizie na zawartość metali ciężkich (Cd, Cr, Ni, Pb, Hg) w Głównym Laboratorium Analiz Chemicznym w IUNG-PIB w Puławach. Na podstawie danych obliczono indeks zanieczyszczenia metalami (ang. *Metal Pollution Index*) zgodnie z wzorem:

$$MPI = (C_1 \cdot C_2 \cdot \ldots \cdot C_n)^{1/n}$$

gdzie

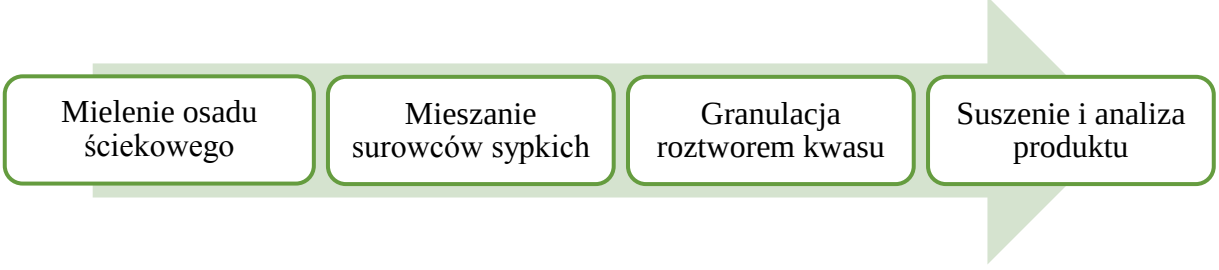
C_i – stężenie metalu i w biomasie,

n – całkowita liczba metali.

Zanieczyszczenie metalami ciężkimi występuje, gdy MPI>1.

10.19. Wytwarzanie nawozów w skali laboratoryjnej

Wytwarzanie nawozów w skali laboratoryjnej prowadzono w granulatorze talerzowym o średnicy 22,5 cm, przy kącie nachylenia talerza granulatora 35-45º i prędkości 50 obr./min. Każdorazowo przygotowywano około 100 g mieszanki nawozowej. Ze względu na fakt, że suszone osady ściekowe charakteryzują się wysoką twardością i odpornością mechaniczną, niezbędne było mielenie osadów w celu ich dalszego wykorzystania jako surowców do wytwarzania nawozów. Osad ściekowy został zmielony w laboratoryjnym młynku walcowo-pierścieniowym TEST-LAB-09 firmy EKO-LAB. Czas mielenia wynosił 2 min przy prędkości 960 obr./min. Zmielony osad ściekowy suszono do suchej masy w temperaturze 105°C, a następnie mieszano z surowcami alternatywnymi oraz nawozami mineralnymi i wprowadzano do granulatora. Roztwór kwasu wprowadzano metodą natryskową. Po zgranulowaniu całej mieszaniny nawozy były suszone przez 3 godziny w temperaturze 75ºC i analizowane na zawartość wilgoci, pH 1% wyciągów wodnych, zawartość głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich. Schemat wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych przedstawiono na rysunku 15.

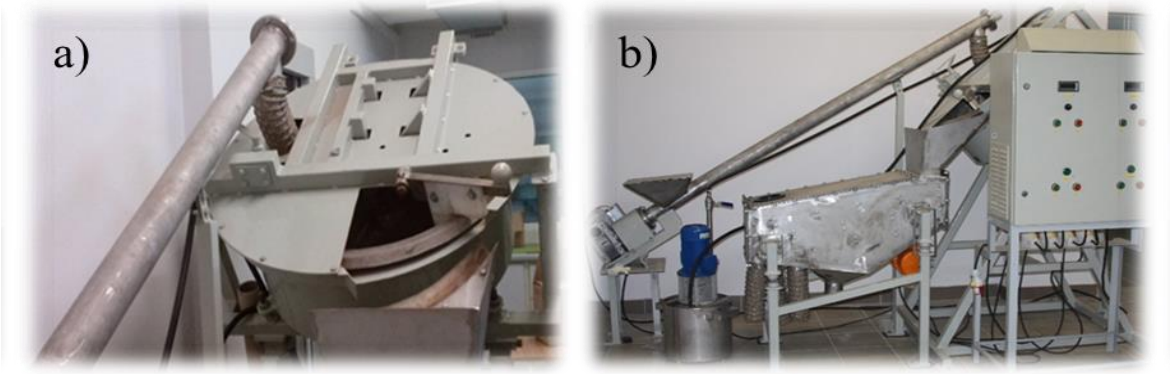


***Rysunek 15**. Uproszczony schemat wytwarzania nawozów mineralno-organicznych*

10.20. Wytwarzanie nawozów w skali wielkolaboratoryjnej

Parametry procesu granulacji mieszanek nawozowych o najlepszych właściwościach zostały zweryfikowane w skali wielkolaboratoryjnej. Proces granulacji przeprowadzono w granulatorze talerzowym o średnicy 80 cm, wyposażonego w pompę dozującą oraz klasyfikator granul (rysunek 16). Proces przeprowadzono przy kącie nachylenia talerza granulacyjnego 35-45° i prędkości 60 obr/min. Ilość mieszanki nawozowej poddanej granulacji wynosiła około 4 kg.

Przygotowanie mieszanki nawozowej oraz proces granulacji przeprowadzono analogicznie jak w skali laboratoryjnej (0). Gotowe nawozy suszono i poddawano analizie fizyko-chemicznej, która obejmowała: zawartość wilgoci, pH 1% wyciągu wodnego, zawartość węgla organicznego, głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów i metali ciężkich, skład granulometryczny, gęstość nasypową, wytrzymałość mechaniczną granul oraz higroskopijność granul. Ponadto, przeprowadzono badania bakteriologiczne i parazytologiczne nawozów, testy fitotoksyczności oraz badania wazonowe.



Rysunek 16. *Zdjęcia granulatora: a) talerz granulacyjny, b) klasyfikator*

10.21. Surowce konwencjonalne wykorzystane do wytwarzania nawozów

W celu zwiększenia zawartości składników pokarmowych w końcowych produktach do mieszanek nawozowych dodawano substraty odpowiadające nawozom konwencjonalnym oraz kwasy mineralne, pełniące rolę spoiwa. Charakterystyka stosowanych substratów przedstawiono w tabeli 11. Dane dotyczące substratów pochodzą z kart charakterystyki z wyjątkiem kwasu fosforowego(V), który został zanalizowany w trakcie badań.

***Tabela 11**. Charakterystyka surowców konwencjonalnych stosowanych do wytwarzania nawozów*

Substrat	Charakterystyka		Substrat	Charakterystyka	
K_2SO_4 cz.	Zawartość	min. 99%	**KNO_3 cz.**	Zawartość	min. 98.5%
	Substancje nierozpuszczalne w wodzie	max. 0,02%		Substancje nierozpuszczalne w wodzie	max. 0,005%
	Chlorki	max. 0,002%		Azotyny	max. 0,001%
	Arsen	max. 0,0002%		Chlorki	max. 0,002%
	Cynk	max. 0,005%		Fosforany(V)	max. 0,001%
	Kadm	max. 0,005%		Siarczany(VI)	max. 0,02%
	Magnez	max. 0,005%		Związki amonowe	max. 0,005%
	Metale ciężkie	max. 0,002%		Metale ciężkie	max. 0,0005%
	Miedź	max. 0,005%		Magnez	max. 0,002%
	Sód	max. 0,15%		Sód	max. 0,03%
	Wapń	max. 0,02%		Wapń	max. 0,002%
	Żelazo	max. 0,001%		Żelazo	max. 0,001%
KCl cz.	Zawartość	min. 99%	**NH_4NO_3 cz.**	Zawartość	min. 99%
	Substancje nierozpuszczalne w wodzie	max. 0,02%		Arsen	max. 0,0001%
	Azot ogólny	max. 0,003%		Wapń	max. 0,005%
	Bromki	max. 0,005%		Azotyny	max. 0,0008%
	Fosforany(V)	max. 0,001%		Żelazo	max. 0,001%
	Jodki	max. 0,002%		Siarczany(VI)	max. 0,01%
	Siarczany(VI)	max. 0,005%		Chlorki	max. 0,004%
	Metale ciężkie	max. 0,001%		Fosforany(V)	max. 0,001%
	Wapń	max. 0,005%		Metale ciężkie	max. 0,0006%
	Żelazo	max. 0,0005%			
	Magnez	max. 0,002%			
$(NH_4)_2SO_4$ cz.	Zawartość	min. 97%	**$(NH_4)_2HPO_4$ cz.**	Zawartość	min. 98%
	Substancje nierozpuszczalne w wodzie	max. 0,01%		Substancje nierozpuszczalne w wodzie	max. 0,01%
	Pozostałość po prażeniu	max. 0,06%		Azotany(V)	max. 0,002%
	Wolne kwasy (H_2SO_4)	max. 0,05%		Chlorki	max. 0,002%
	Chlorki	max. 0,002%		Siarczany(VI)	max. 0,01%
	Azotany(V)	max. 0,005%		Metale ciężkie	max. 0,002%
	Fosforany(V)	max. 0,002%		Arsen	max. 0,0005%
	Metale ciężkie	max. 0,002%		Potas	max. 0,02%
	Arsen	max. 0,001%		Sód	max. 0,02%
	Żelazo	max. 0,001%		Żelazo	max. 0,002%
H_2SO_4 cz.	Zawartość	min 96%	**H_3PO_4 ekstrakcyjny**	Zawartość	67,4%
	Azot	max. 0,0001%		Wapń	0,0001%
	Chlorki	0,0001%		Magnez	0,927%
	Selen	0,0002%		Żelazo	0,721%
	Żelazo	0,00005%		Cynk	0,0343%
	Ołów	0,0002%		Miedź	0,0013%
	Arsen	0,000003%		Nikiel	0,0067%
HNO_3 techniczny	Zawartość	49,0-60,0%		Chrom	0,0268%
	Tlenki azotu	max. 0,5%		Kadm	0,0028%
	Chlorki	max. 0,01%			

11. Charakterystyka surowców odpadowych

11.1. Osady ściekowe

Metoda końcowego zagospodarowania osadów ściekowych jest w dużej mierze determinowana właściwościami fizyko-chemicznymi osadów ściekowych, które są zależne od ilości i rodzaju ścieków, stanu technicznego kanalizacji, poziomu uprzemysłowienia regionu, procesów oczyszczania ścieków oraz przeróbki powstałych osadów ściekowych.

11.1.1. Charakterystyka oczyszczalni ścieków

W pracy przeanalizowano suszone osady ściekowe pochodzące z 12 komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce, których lokalizację przedstawiono na rysunku 17. Reprezentatywne próbki osadów ściekowych zostały pobrane z hal suszarniczych w okresie od marca do października 2013 roku.

Wszystkie oczyszczalnie ścieków są oczyszczalniami mechaniczno-biologicznymi, które przyjmują ścieki gospodarczo-bytowe i przemysłowe. Oczyszczalnie ścieków w Żywcu, Nowym Targu i Tarnowie charakteryzują się największym udziałem ścieków przemysłowych (odpowiednio 48,4%, 46,5% i 39,5%).

Rysunek 17. *Lokalizacje, z których pobrano osady ściekowe wykorzystane w pracy*

Procesy przeróbki powstałych osadów ściekowych oraz ich końcowe zagospodarowanie dla poszczególnych oczyszczalni przedstawiono w tabeli 12. W podstawowym ciągu przeróbki osadów

w wybranych oczyszczalniach ścieków znajduje się zagęszczanie, stabilizacja, odwadnianie i suszenie. Zagęszczanie jest pierwszym procesem przeróbki osadów ściekowych mającym na celu usunięcie wody z osadu, co prowadzi do obniżenia kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych w kolejnych etapach przeróbki. W wyniku zagęszczenia uzyskuje się osad ściekowy z 6-8% zawartością suchej masy. Do osadów wstępnych najczęściej używane są zagęszczacze grawitacyjne, gdzie odprowadzanie wody następuje w wyniku sedymentacji cząstek osadu. Natomiast, w przypadku osadów nadmiernych proces zagęszczania zachodzi w zagęszczaczach mechanicznych, które wykorzystują działanie siły odśrodkowej (wirówki) lub pracują na zasadzie sita (zagęszczacze taśmowe, bębnowe) [244].

Zagęszczone osady ściekowe są poddawane procesom stabilizacji. Podstawowym celem stabilizacji osadu jest redukcja łatwo degradowanej materii organicznej, co skutkuje zmniejszeniem podatności na zagniwanie. W wybranych oczyszczalniach ścieków osady ściekowe są stabilizowane metodą fermentacji beztlenowej. Do zalet tego procesu można zaliczyć produkcję biogazu, który jest wykorzystywany na potrzeby oczyszczalni, znaczną redukcję masy osadu (nawet do 50%) oraz znaczną lub całkowitą redukcję patogenów i odorów. Proces fermentacji może być wspomagany przez proces dezintegracji, polegający na zniszczeniu struktury osadu na przykład poprzez gwałtowne zmiany ciśnienia lub działanie ultradźwięków. Nowym etapem przeróbki osadów ściekowych w Polsce, zwiększającym stabilizację jest hydroliza termiczna. Proces ten powoduje dezintegrację struktur komórkowych osadu, co w znacznym stopniu intensyfikuje proces fermentacji metanowej i poprawia efektywność odwadniania. Hydroliza termiczna zapewnia całkowitą higienizację osadu ściekowego i zwiększa potencjalną biodostępność składników pokarmowych oraz mikroskładników, co jest ważne w kontekście jego przyrodniczego zagospodarowania [13,140]. Instalacja do procesu hydrolizy termicznej w technologii firmy Cambi powstała w 2016 roku w oczyszczalni ścieków w Tarnowie.

Kolejnym etapem przeróbki osadów ściekowych jest odwadnianie. W tym celu stosowane są najczęściej wirówki dekantacyjne lub taśmowe i komorowe prasy filtracyjne. Proces odwadniania na wirówce opiera się na przyspieszonej sedymentacji cząstek osadu na skutek działania siły odśrodkowej. Wirówki pozwalają na uzyskanie zawartości suchej masy w osadach przefermentowanych na poziomie 22-30%. Praca pras filtracyjnych polega na procesie mechanicznego wyciskania wody z osadów z udziałem filtracji. Efektywność odwadniania taśmowych pras filtracyjnych dla osadów przefermentowanych stanowi 20-28%, a komorowych pras filtracyjnych do 40% [244].

W niektórych oczyszczalniach ścieków, zagęszczone osady ściekowe poddawane są suszeniu. W oczyszczalniach ścieków w Rzeszowie, Kędzierzyn-Koźle i Myszkowie osady ściekowe są suszone w solarnych suszarniach hybrydowych [87]. Proces suszenia w tego typu suszarniach polega na wykorzystaniu energii słonecznej do wnętrza hali oraz dodatkowemu ciepłu uzyskiwanemu ze źródeł

Tabela 12. *Charakterystyka oczyszczalni ścieków* [245]

Oczyszczalnia ścieków	Wielkość oczyszczalni, RLM	Udział ścieków komunalnych, %	Udział ścieków przemysłowych, %	Technologia przeróbki osadów	Ilość osadów ściekowych, Mg s.m. /rok	Końcowe zagospodarowanie osadów ściekowych
Nowy Targ	110 778	53,5	46,5	Zagęszczanie grawitacyjne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na wirówkach, suszenie	1 620	**R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania); **R12** Wymiana odpadów w celu poddania ich któremukolwiek z procesów wymienionych w pozycji R1 – R11.
Szczecin-Zdroje	114 852	72,9	27,1	Zagęszczanie, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na wirówkach, suszenie	1 083	**D10** Przekształcanie termiczne na lądzie (635 Mg s.m./rok); Stosowanie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu (448 Mg s.m./rok).
Szczecin-Pomorzany	375 701	81,9	18,1	Zagęszczanie grawitacyjne i mechaniczne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na prasach taśmowych, suszenie w suszarce taśmowej Biocon	4 226	**R10** Obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska (181 Mg s.m./rok); **D10** Przekształcanie termiczne na lądzie(4 045 Mg s.m./rok).
Gdynia-Dębogórze	431 461	91,1	8,9	Zagęszczanie grawitacyjne i mechaniczne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na prasach komorowych i wirówkach szybkoobrotowych, suszenie w obrotowej suszarce bębnowej, spalanie w piecu fluidalnym	7 337	**D10** Przekształcanie termiczne na lądzie; Stosowanie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu.
Częstochowa	256 624	87,8	12,2	Zagęszczanie grawitacyjne i mechaniczne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na prasach taśmowych, suszenie	2 966	**D10** Przekształcanie termiczne na lądzie (2 726 Mg s.m./rok); **R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania) + **R5** Recykling lub odzysk innych materiałów nieorganicznych lądzie (240 Mg s.m./rok);.
Ruda Śląska-Orzegów	36 577	95,5	4,5	Fermentacja tlenowa lub beztlenowa, odwadnianie na prasach filtracyjnych, suszenie	866	**D10** Przekształcanie termiczne na lądzie (2 726 Mg s.m./rok); **R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania);
Myszków	25 392	69,5	31,5	Tlenowa stabilizacja symultaniczna, odwadnianie na	882	**R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie

				zagęszczaczach i prasach taśmowych, suszenie słoneczne		i inne biologiczne procesy przekształcania) (882 Mg s.m./rok)
Rzeszów	222 881	94,3	5,7	Zagęszczanie grawitacyjne i mechaniczne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na prasach taśmowych, wapnowanie, suszenie słoneczne	4 083	Czasowe magazynowanie na terenie oczyszczalni (108 Mg s.m./rok); **R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania) (881 Mg s.m./rok).
Skarżysko-Kamienna	559 015	93,2	6,8	Fermentacja mezofilowa, możliwość suszenia	554	Po fermentacji jest wywożone na laguny osadowe celem hydrofilowego wykorzystania osadu (554 Mg s.m./rok)
Żywiec	193 927	51,6	48,4	Zagęszczanie mechaniczne, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na wirówkach dekantacyjnych, suszenie w suszarce taśmowej	1 693	**D10** Przekształcanie termicznie na lądzie (1539 Mg s.m./rok); Stosowanie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu (154 Mg s.m./rok).
Kędzierzyn-Koźle	72 057	85,4	14,6	Fermentacja beztlenowa, odwadnianie, suszenie w suszarce bębnowej	1 440	Stosowanie w rolnictwie (1 319 Mg s.m./rok) **D10** Przekształcanie termicznie na lądzie (50 Mg s.m./rok) Czasowe magazynowanie na terenie oczyszczalni (71 Mg s.m./rok)
Tarnów	301 589	60,5	39,5	Hydroliza termiczna, dezintegracja i higienizacja, fermentacja mezofilowa, odwadnianie na wirówkach dekantacyjnych, możliwość suszenia.	3 911	**R3** Recykling lub regeneracja substancji organicznych, które nie są stosowane jako rozpuszczalniki (w tym kompostowanie i inne biologiczne procesy przekształcania) (1 049 Mg s.m./rok); **R10** Obróbka na powierzchni ziemi przynosząca korzyści dla rolnictwa lub poprawę stanu środowiska (2 302 Mg s.m./rok); Stosowane do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz (560 Mg s.m./rok).

niekonwencjonalnych (ciepło odpadowe z chłodzenia generatora, wykorzystanie biogazu, pompy ciepła i energii z oczyszczonych ścieków [246]. Pozostałe oczyszczalnie ścieków są wyposażone w instalacje oparte na różnych typach suszarek termicznych, głównie taśmowych i bębnowych. Suszenie termiczne umożliwia uzyskanie ok. 90-95% zawartości suchej masy w osadzie. Niemniej jednak, proces ten charakteryzuje się wysoką energochłonnością, która zależy od zawartości wody w osadzie ściekowym poddawanym do suszenia oraz rozwiązań technicznych stosowanej suszarki [140].

Warto zaznaczyć, że suszenie osadów ściekowych nie jest ich końcową formą zagospodarowania, lecz jest to proces pozwalający na znaczną redukcję masy i objętości osadów ściekowych.

Osady ściekowe z wybranych oczyszczalni ścieków najczęściej są kompostowane lub poddawane innym procesom biologicznego przetwarzania (w Nowym Targu, Częstochowie, Rudzie Śląskiej-Orzegów, Myszkowie, Rzeszowie, Tarnowie), przekształcane termicznie w monospalarniach, współspalarniach lub cementowniach (w Szczecinie-Zdroju, Szczecinie-Pomorzany, Gdyni-Dębogórzu, Częstochowie, Żywcu, Rudzie Śląskiej-Orzegowie, Kędzierzynie-Koźlu) i stosowane w rolnictwie lub do rekultywacji terenów (w Szczecinie-Zdroju, Szczecinie-Pomorzany, Gdyni-Dębogórzu, Żywcu, Kędzierzynie-Koźlu, Tarnowie).

11.1.2. Ocena potencjału nawozowego osadów ściekowych

Zdjęcia wybranych osadów ściekowych wykorzystanych w pracy zamieszczona na rysunku 18, a ich skład przedstawiono w tabeli 13. Zawartość materii organicznej w osadach ściekowych waha się od 54,4% w osadzie ściekowym Skarżysko-Kamienna do 78,4% w przypadku osadu ściekowego Nowy Targ. Parametr ten świadczy o stopniu stabilizacji osadów ściekowych. Zgodnie z literaturą specjalistyczną, osad jest ustabilizowany, jeśli zawartość materii organicznej po procesie stabilizacji (biologicznej, chemicznej czy termicznej) zmniejszyła się co najmniej o 38%. Natomiast, zgodnie z niemieckimi wytycznymi osady ściekowe dzielą się na ustabilizowane i nieustabilizowane na podstawie wartości bezwzględnej zawartości materii organicznej w osadach ściekowych:

- >65% s.m. materii organicznej – osad nieustabilizowany,
- 60-65% s.m. materii organicznej – osad słabo ustabilizowany,
- 55-60% s.m. materii organicznej – osad ustabilizowany,
- <55% s.m. materii organicznej – osad bardzo dobrze ustabilizowany [205].

Na tej podstawie tylko osady ściekowe Rzeszów, Żywiec i Skarżysko-Kamienna można uznać za ustabilizowane. Osady pochodzące z oczyszczalni ścieków Szczecin-Pomorzany, Gdynia-Dębogórze i Częstochowa uważane byłyby za słabo ustabilizowane, natomiast pozostałe osady ściekowe (Nowy Targ, Szczecin-Zdroje, Ruda Śląska-Orzegów, Myszków, Kędzierzyn-Koźle

Osad ściekowy Skarżysko-Kamienna

Osad ściekowy Kędzierzyn-Koźle

Osad ściekowy Żywiec

Osad ściekowy Rzeszów

Rysunek 18. *Zdjęcia wybranych suszonych osadów ściekowych*

Tabela 13. *Charakterystyka osadów ściekowych*

Osad ściekowy	pH	W[1]	MO[2]	N	P_2O_5	K_2O	MgO	CaO	Na_2O	Fe	Al	Mo	Mn	Co	B
		% s.m.										mg/kg s.m.			
Nowy Targ	6,77	13,3	78,4 ±0,04	6,80 ±0,04	3,51 ±0,02	0,633 ±0,032	0,534 ±0,02	2,39 ±0,02	0,297 ±0,015	1,28 ±0,02	0,627 ±0,031	0,166 ±0,006	200 ±10	3,49 ±0,17	21,9 ±1,1
Szczecin-Zdroje	6,71	8,37	67,1 ±0,04	4,01 ±0,12	7,44 ±0,11	0,240 ±0,012	0,985 ±0,01	6,06 ±0,06	0,118 ±0,006	2,88 ±0,04	1,00 ±0,05	2,26 ±0,11	227 ±11	5,65 ±0,28	79,6 ±4,0
Szczecin-Pomorzany	7,08	3,39	62,9 ±0,2	4,41 ±0,18	8,35 ±0,08	0,374 ±0,019	1,27 ±0,03	3,64 ±0,03	0,108 ±0,005	2,53 ±0,08	1,56 ±0,08	1,60 ±0,08	154 ±8	4,69 ±0,23	92,9 ±4,6
Gdynia-Dębogórze	7,10	51,6	65,0 ±0,04	4,75 ±0,04	8,96 ±0,03	0,323 ±0,016	1,00 ±0,01	2,17 ±0,01	0,143 ±0,007	1,70 ±0,21	2,34 ±0,12	3,33 ±0,17	252 ±13	5,35 ±0,27	8,64 ±0,43
Częstochowa	6,95	4,79	60,3 ±0,1	6,54 ±0,08	8,21 ±0,18	0,209 ±0,010	0,852 ±0,01	4,38 ±0,05	0,134 ±0,007	5,89 ±0,21	0,795 ±0,038	4,37 ±0,22	469 ±23	15,4 ±0,8	5,27 ±0,26
Ruda Śląska-Orzegów	6,47	20,8	72,1 ±0,1	6,23 ±0,04	7,67 ±0,02	1,13 ±0,06	0,885 ±0,01	1,65 ±0,01	0,207 ±0,010	2,58 ±0,01	0,766 ±0,038	0,957 ±0,048	559 ±28	20,7 ±1,0	9,15 ±0,46
Myszków	6,95	7,75	75,8 ±0,2	6,54 ±0,03	5,35 ±0,10	1,07 ±0,05	1,24 ±0,02	1,69 ±0,01	0,139 ±0,007	1,27 ±0,01	0,663 ±0,033	10,4 ±0,5	475 ±24	25,2 ±1,3	32,5 ±1,6
Rzeszów	7,31	11,2	56,9 ±0,5	4,57 ±0,04	7,23 ±0,10	1,02 ±0,05	1,50 ±0,01	3,78 ±0,02	0,242 ±0,012	1,23 ±0,01	0,847 ±0,042	2,36 ±0,12	242 ±12	16,3 ±0,8	2,66 ±0,13
Skarżysko-Kamienna	7,15	13,1	54,4 ±0,1	4,07 ±0,03	6,80 ±0,05	0,436 ±0,022	1,19 ±0,01	5,67 ±0,07	0,173 ±0,009	1,41 ±0,31	1,14 ±0,06	2,71 ±0,14	371 ±19	5,99 ±0,30	6,48 ±0,32
Żywiec	6,99	6,51	55,4 ±0,04	4,44 ±0,04	7,24 ±0,25	0,345 ±0,017	0,651 ±0,04	3,19 ±0,02	0,154 ±0,008	6,99 ±0,68	0,732 ±0,037	12,6 ±0,6	535 ±27	29,7 ±1,5	18,43 ±0,92
Kędzierzyn-Koźle	6,88	6,49	67,7 ±0,2	4,52 ±0,05	5,67 ±0,06	0,219 ±0,011	1,10 ±0,01	6,12 ±0,04	0,161 ±0,008	2,02 ±0,05	0,838 ±0,042	2,59 ±0,13	754 ±38	9,67 ±0,48	9,94 ±0,50
Tarnów	6,68	8,16	67,1 ±0,02	4,60 ±0,06	3,51 ±0,07	0,728 ±0,004	0,668 ±0,004	5,61 ±0,01	0,239 ±0,046	2,21 ±0,05	0,149 ±0,07	0,281 ±0,016	3,77 ±0,75	0,190 ±0,010	0,765 ±0,034

[1] W – zawartość wilgoci
[2] MO – zawartość materii organicznej

i Tarnów) można uważać za nieustabilizowane.

Analizowane osady ściekowe charakteryzują się wysoką zawartością pierwiastków pokarmowych, zwłaszcza azotu i fosforu. Średnia zawartość azotu w badanych materiałach wynosi 5,12%. Najwyższą wartością (6,80% N) charakteryzuje się osad ściekowy Nowy Targ, natomiast, najniższą (4,01%) osad ściekowy Szczecin-Zdroje. Zawartość fosforu w osadach ściekowych waha się od 3,51% P_2O_5, w przypadku osadu ściekowego Nowy Targ, do 8,96% P_2O_5 w przypadku osadu ściekowego Gdynia-Dębogórze. Osady ściekowe cechują się zazwyczaj niskim stężeniem potasu [247], co zostało potwierdzone w przeprowadzonych badaniach. Zawartość potasu w analizowanych osadach mieści się w granicach 0,209-1,13% K_2O.

Oprócz pierwiastków biogennych osady ściekowe zawierają znaczące ilości drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów. Zawartość magnezu w analizowanych materiałach waha się od 0,534% do 1,87% MgO, wapnia od 1,65% do 6,12% CaO, a sodu od 0,108% do 0,297% Na_2O.

Osady ściekowe odznaczają się wysoką zawartością żelaza i glinu, osiągając maksymalne wartości odpowiednio 6,99% Fe w przypadku osadu ściekowego Żywiec i 2,34% Al dla osadu ściekowego Gdynia-Dębogórze. Tak wysoka zawartość tych pierwiastków jest związana z etapem oczyszczania ścieków, podczas którego dodaje się sole żelaza i glinu, wspomagającym usuwanie fosforu, oraz z procesem chemicznego kondycjonowania osadów, poprawiającym stopień odwadniania [248].

Zawartość żelaza i glinu w osadach ściekowych będzie mieć wpływ na potencjalną biodostępność fosforu, która odgrywa istotną rolę podczas ich przyrodniczego wykorzystania, gdyż związki fosforu z żelazem i glinem charakteryzują się niską rozpuszczalnością w wodzie [249]. Z jednej strony jest to pozytywne zjawisko, ponieważ będzie zapobiegać stratom fosforu do środowiska. Z drugiej strony może to ograniczyć pobór odpowiedniej ilości fosforu przez rośliny.

W celu określenia dostępności fosforu najbardziej efektywne są badania polowe. Jednakże, ze względu na ich czasochłonność i koszty, często stosowane są różne metody ekstrakcji chemicznej [250]. W osadach ściekowych zanalizowano zawartość form fosforu rozpuszczalnych w wodzie i w roztworze cytrynianu amonu (pH=7). Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 14.

Wszystkie osady ściekowe, z wyjątkiem osadów ściekowych Ruda Śląska-Orzegów, Nowy Targ i Myszków charakteryzują się bardzo niską zawartością fosforu rozpuszczalnego w wodzie – poniżej 10% całkowitej zawartości fosforu. Zawartość fosforu rozpuszczalnego w roztworze cytrynianu amonu jest zróżnicowana i waha się od 29,1% (Tarnów) do 94,3% (Gdynia-Dębogórze) całkowitego stężenia fosforu. Badania naukowe wskazują na pozytywną korelację pomiędzy zawartością fosforu rozpuszczalnego w cytrynianie amonu a agronomiczną efektywnością osadów ściekowych i nawozów na bazie surowców alternatywnych, pomimo ich niskiej rozpuszczalności w wodzie [251,252]. Dodatkowo, wysoka biodostępność fosforu w osadach ściekowych została potwierdzona w krótko- oraz długoterminowych badaniach polowych [248,253,254].

***Tabela 14**. Zawartość rozpuszczalnych i przyswajalnych form fosforu w osadach ściekowych*

Osad ściekowy	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5	Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5
	%			
Nowy Targ	0,647±0,02	18	1,09±0,004	31
Szczecin-Zdroje	0,393±0,006	5,3	5,78±0,08	78
Szczecin-Pomorzany	0,684±0,001	8,2	6,97±0,02	83
Gdynia-Dębogórze	0,412±0,021	4,6	8,43±0,04	94
Częstochowa	0,119±0,003	1,5	5,55±0,01	68
Ruda Śląska-Orzegów	1,46±0,04	19	4,98±0,02	65
Myszków	2,45±0,13	46	3,36±0,04	63
Rzeszów	0,555±0,007	7,7	6,16±0,03	85
Skarżysko-Kamienna	0,674±0,003	9,9	5,63±0,01	83
Żywiec	0,157±0,01	2,2	6,54±0,01	90
Kędzierzyn-Koźle	0,500±0,006	8,8	4,43±0,09	78
Tarnów	0,700±0,001	10	2,05±0,02	29

Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych jest jednym z głównych kryteriów pozwalających na ich stosowanie w rolnictwie. Rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych [157] określa dopuszczalne wartości metali ciężkich (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) w osadach ściekowych w zależności od potencjalnego zastosowania. Wyniki badań przedstawione w tabeli 15 dowodzą, że wszystkie osady ściekowe spełniają wymagania normowe i mogą być zagospodarowane przyrodniczo z wyjątkiem osadu ściekowego Kędzierzyn-Koźle, w którym stężenie Zn jest wyższe niż wartość dopuszczalna w przypadku stosowania osadu ściekowego w rolnictwie lub do rekultywacji terenu na cele nierolne. Biorąc pod uwagę fakt, że 85,4% dopływających ścieków do oczyszczalni ścieków w Kędzierzynie-Koźle to są ścieki komunalne, można przypuszczać że głównymi źródłami Zn w danym osadzie ściekowym są ocynkowane żelazne rury, krany, spływy dachowe, zbiorniki na wodę deszczową, żywność lub produkty do pielęgnacji ciała [255].

Ze względu na wysoką zawartość materii organicznej oraz składników odżywczych, osad ściekowy może być traktowany jako nawóz (organiczny czy organiczno-mineralny) lub środek wspomagający uprawę roślin. Dopuszczalne wartości metali ciężkich w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz środkach wspomagających uprawę roślin przedstawiono w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykonania niektórych przepisów o nawozach i nawożeniu [228]. Zawartość Cd w we wszystkich osadach ściekowych jest 2-3 razy wyższa niż wartość dopuszczalna dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych oraz środków wspomagających uprawę roślin (5 mg/kg). Wyjątek stanowi osad ściekowy Żywiec zawierający Cd w ilości 1,88 mg/kg. Zawartość Cr w próbkach osadów ściekowych jest bardzo zróżnicowana i waha się od 32,4 mg/kg do 303 mg/kg. Stężenie Cr w osadach ściekowych Nowy Targ, Częstochowa i Skarżysko-Kamienna przekracza wartość dopuszczalną 100 mg/kg. W przypadku zawartości Hg tylko sześć osadów ściekowych (Nowy Targ, Szczecin-Zdroje, Szczecin-Pomorzany, Częstochowa, Myszków i Kędzierzyn-Koźle) spełniają wymagania normowe ustanowione przytoczonym

Tabela 15. *Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych*

Osad ściekowy		Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
		mg/kg s.m.						
Nowy Targ		7,85 ±0,01	139,1 ±3,4	38,6 ±2,0	0,0831 ±0,0042	23,1 ±1,0	12,1 ±0,1	521,4 ±25,7
Szczecin-Zdroje		13,0 ±0,4	40,9 ±2,0	499 ±6	0,103 ±0,005	31,3 ±1,6	41,4 ±0,9	1244 ±75
Szczecin-Pomorzany		14,7 ±0,7	32,4 ±1,3	191 ±11	0,107 ±0,005	37,8 ±1,5	33,8 ±0,6	906,8 ±58,3
Gdynia-Dębogórze		13,1 ±0,8	45,7 ±2,7	224 ±1	3,07 ±0,15	41,0 ±1,8	42,0 ±1,3	1116 ±42
Częstochowa		15,6 ±,2	303 ±3	271 ±4	1,07 ±0,05	136 ±1	96,8 ±1,5	2110 ±56
Ruda Śląska-Orzegów		14,9 ±0,1	53,9 ±1,5	66,6 ±1,5	7,15 ±0,36	41,8 ±2,0	64,5 ±0,1	1153 ±54
Myszków		13,7 ±1,1	58,3 ±0,6	37,2 ±2,8	0,461 ±0,096	39,3 ±2,6	168 ±0,4	2157 ±53
Rzeszów		14,4 ±0,7	91,0 ±3,1	201 ±1	7,20 ±0,36	63,7 ±1,3	44,3 ±1,2	1119 ±60
Skarżysko-Kamienna		11,6 ±0,2	247 ±16	326 ±2	2,62 ±0,13	65,6 ±2,5	97,5 ±2,8	4504 ±24
Żywiec		1,88 ±0,03	66,1 ±0,4	193 ±14	2,28 ±0,15	90,1 ±2,2	29,8 ±0,1	936,4 ±12,8
Kędzierzyn-Koźle		7,60 ±1,02	85,9 ±2,0	197 ±6	0,640 ±0,032	79,5 ±12,8	60,4 ±5,4	3804 ±123
Tarnów		15,1 ±0,8	69,1 ±2,7	107 ±2	2,45 ±1,64	54,7 ±0,5	79,5 ±0,9	1264 ±81
Dopuszczalne wartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych w zależności od celu wykorzystania	1*	20	500	1000	16	300	750	2500
	2*	25	1000	1200	20	400	1000	3500
	3*	50	2500	2000	25	500	1500	5000
Dopuszczalne wartości metali ciężkich w nawozach organicznych, organiczno-mineralnych i środkach wspomagających uprawę roślin		5	100	brak	2	60	140	brak

*1 – przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie lub do rekultywacji gruntów na cele rolne,

*2 – przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych do rekultywacji terenów na cele nierolne,

*3 – przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Niebieskim kolorem zaznaczono wartości przekraczające dopuszczalne stężenia metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania.

Czerwonym kolorem zaznaczono wartości przekraczające dopuszczalne stężenia metali ciężkich w nawozach organicznych, organiczno-mineralnych oraz środkach wspomagających uprawę roślin.

rozporządzeniem. Zawartość Ni w osadach ściekowych Częstochowa, Żywiec, Rzeszów, Skarżysko-Kamienna i Kędzierzyn-Koźle przekracza dopuszczalną wartość (60 mg/kg). Wszystkie osady ściekowe, oprócz osadu ściekowego Myszków, spełniają wymagania normowe odnośnie zawartości Pb w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych oraz środkach wspomagających uprawę roślin.

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że żaden z zanalizowanych osadów ściekowych nie spełnia wymagań dotyczących zawartości metali ciężkich i nie może być zdefiniowany i stosowany jako nawóz organiczny, organiczno-mineralny czy środek wspomagający uprawę roślin.

Wysoka zawartość metali ciężkich jest najczęściej wynikiem ich koncentracji w ściekach przemysłowych, głównie z procesu galwanizacji, przemysłu chemicznego i przemysłu metalowego. Jednakże, nie zaobserwowano zależności pomiędzy udziałem ścieków przemysłowych a stężeniem metali ciężkich w poszczególnych osadach ściekowych. Dla przykładu, osad ściekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków Żywiec, gdzie udział ścieków przemysłowych był największy (48,4%), nie spełnia wymagań normowych dla dwóch metali – Hg i Ni. Dodatkowo, przekroczenia dopuszczalnych wartości nie są znaczące. Natomiast, osady ściekowe z oczyszczalni ściekowe w Rzeszowie, Skarżysku-Kamiennej i Częstochowie z najmniejszym udziałem ścieków przemysłowych (odpowiednio 5,7%, 6,8% i 12,2%) zawierają po 3-4 metale ciężkie, których stężenie jest wyższe niż dopuszczalne wartości dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych oraz środków wspomagających uprawę roślin. W związku z tym, nie można wykluczyć, że podstawowymi źródłami metali ciężkich w badanych osadach ściekowych będą gospodarstwa domowe i spływy powierzchniowe. Cd w ściekach bytowych może pochodzić przede wszystkim z akumulatorów do użytku domowego, farb, produktów spożywczych, detergentów i produktów do pielęgnacji ciała. Do głównych źródeł Pb zalicza się stare instalacje wodociągowe, pigmenty malarskie, baterie, kosmetyki, Ni – przetwórstwo spożywcze, instalacje sanitarne, powłoki ochronne, produkty elektroniczne, Cr – stal nierdzewna, barwniki, farby, a Hg – amalgamaty, termometry, środki do konserwacji drewna, produkty antybakteryjne. Na zawartość metali ciężkich w spływach powierzchniowych znaczący wpływ ma lokalizacja ośrodków przemysłowych, zwłaszcza hut i elektrowni węglowych, zanieczyszczenie dróg i środków transportu, budownictwo, erozja gleby, itd. [255–257].

Identyfikacja i ilościowe określenie podstawowych źródeł metali ciężkich w ściekach ma kluczowe znaczenie w kontekście zmniejszenia ich stężenia w osadach ściekowych i potencjalnej akumulacji podczas przyrodniczego wykorzystania osadów. Należy jednak podkreślić, że metale ciężkie w ściekach bytowych czy spływach często pochodzą ze źródeł rozproszonych, co utrudnia ich kwantyfikację. Opracowane są różne technologie usuwania metali ciężkich z osadów ściekowych, takie jak ługowanie chemiczne [258], bioługowanie [259], remediacja elektrokinetyczna [260], wykorzystanie wody w stanie nadkrytycznym [261], fotokataliza [262], zastosowania nanocząstek

[263], itp. Jednakże, mimo zadawalających wyników, technologie te nie zostały wdrożone na szeroką skalę ze względu na opłacalność i ograniczenia techniczne.

Zgodnie w wynikami badań rentgenograficznych osady ściekowe charakteryzują się strukturą amorficzną, co związane jest z dużą zawartością materii organicznej. W tabeli 16 przedstawiono fazy krystaliczne, które udało się zidentyfikować w osadach ściekowych. Najbardziej powszechną faza krystaliczna jest kwarc oraz kalcyt. W osadach ściekowych Ruda Śląska i Żywiec zidentyfikowano związki fosforu w postaci berlinitu, a w osadzie ściekowym Rzeszów w postaci fosforanu(V) wapnia.

***Tabela 16**. Wynik analizy rentgenograficznej osadów ściekowych*

Osad ściekowy	SiO_2	$CaSiO_3$	$CaCO_3$	CaO	$Ca_3(PO_4)_2$	$AlPO_4$
Nowy Targ	Struktura amorficzna					
Szczecin-Zdroje	Struktura amorficzna					
Szczecin-Pomorzany	Struktura amorficzna					
Gdynia-Dębogórze	+		+			
Częstochowa	+		+			
Ruda Śląska-Orzegów	+					+
Myszków	+		+			
Rzeszów	+		+		+	
Skarżysko-Kamienna	+		+	+		
Żywiec	+	+	+			+
Kędzierzyn-Koźle	+		+			
Tarnów	+		+			

Podsumowanie

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że suszone osady ściekowe mogą być cennym źródłem materii organicznej oraz składników pokarmowych. Jednakże, nie spełniają wymagań odnośnie zawartości metali ciężkich dla nawozów mineralno-organicznych, organicznych i środków wspomagających uprawę roślin zgodnie z rozporządzeniem. Uzasadnionym jest stosowanie osadów ściekowych jako surowca do produkcji nawozów, co pozwoli na zmniejszenie zawartości metali ciężkich w wyniku procesu rozcieńczenia oraz umożliwi recykling materii organicznej i składników pokarmowych.

Z obliczeń statystycznych (tabela 17) wynika, że osady ściekowe są bardzo zróżnicowane pod względem zawartości głównych składników pokarmowych oraz metali ciężkich w zależności od oczyszczalni ścieków. Największym współczynnikiem zmienności w osadach ściekowych cechują się zawartość rtęci (112%), chromu (83,8%), ołowiu (65,5%) i potasu (61,9%). W związku z tym, potencjał osadu ściekowego jako surowca do produkcji nawozów mineralno-organicznych powinien być oceniony indywidualnie dla każdej oczyszczalni ścieków.

Tabela 17. *Dane statystyczne dla wybranych cech osadów ściekowych*

	MO	N	P_2O_5	K_2O	Cr	Pb	Ni	Cd	Hg
	% s.m.				mg/kg s.m.				
Wartość maksymalna	78,4	6,80	8,96	1,13	303	168	136	15,6	7,20
Wartość minimalna	54,4	4,01	3,51	0,209	32,4	12,1	23,1	1,88	0,0831
Średnia	65,3	5,12	6,66	0,561	103	64,2	58,7	12,0	2,27
Odchylenie standardowe	7,74	1,06	1,79	0,347	86,1	42,0	31,5	4,14	2,53
Względne odchylenie standardowe	0,119	0,208	0,269	0,619	0,838	0,655	0,536	0,346	1,12
CV, %	11,9	20,8	26,9	61,9	83,8	65,5	53,6	34,6	112

Przy wyborze osadów ściekowych do dalszych etapów badań kierowano się zawartością metali ciężkich, ponieważ uznano, że to one są czynnikiem limitującym. Obliczono maksymalny możliwy udział osadu ściekowego w składzie nawozów mineralno-organicznych, który pozwala na otrzymanie produktu spełniającego wymagania normowe pod kątem zawartości metali ciężkich. Udział ten kształtuje się różnie w zależności od poszczególnych metali (tabela 18).

Tabela 18. *Maksymalny możliwy udział osadów ściekowych w składzie nawozów w zależności od zawartości poszczególnych metali ciężkich*

Osad ściekowy	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni
	%				
Nowy Targ	63	71	100	100	100
Szczecin-Zdroje	38	100	100	100	100
Szczecin-Pomorzany	34	100	100	100	100
Gdynia-Dębogórze	38	100	65	100	100
Częstochowa	32	33	100	100	44
Ruda Śląska-Orzegów	33	100	28	100	100
Myszków	36	100	100	83	100
Rzeszów	34	100	27	100	94
Skarżysko-Kamienna	43	40	76	100	91
Żywiec	100	100	87	100	66
Kędzierzyn-Koźle	65	100	100	100	75
Tarnów	33	100	81	100	100

Maksymalny możliwy udział osadów ściekowych Szczecin-Zdroje, Szczecin-Pomorzany, Gdynia-Dębogórze, Częstochowa, Ruda Śląska-Orzegów, Myszków, Rzeszów, Skarżysko-Kamienna i Tarnów w składzie nawozów mineralno-organicznych kształtuje się w przedziale 32-43%. Jest to związane z wysoką zawartością kadmu w osadach, która 2-3 razy przekracza dopuszczalną wartość w nawozach mineralno-organicznych. Największy możliwy udział w składzie nawozów mineralno-organicznych mogą mieć osady ściekowe Kędzierzyn-Koźle oraz Żywiec, odpowiednio 65% i 66%. Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe oraz zaostrzenia przepisów co do zawartości Cd w nawozach [264,265], do dalszych badań nad wytworzeniem formulacji nawozowych wykorzystano osady ściekowe Kędzierzyn-Koźle oraz Żywiec.

11.2. Surowce alternatywne

W celu wytworzenia pełnowartościowych nawozów o wysokiej zawartości składników pokarmowych, niezbędne jest dodanie do osadów ściekowych składników mineralnych. Biorąc pod uwagę przejście UE na gospodarkę o obiegu zamkniętym uzasadnionym jest wykorzystanie w tym celu surowców ze źródeł odnawialnych. Zawracanie surowców odpadowych do środowiska jest również elementem polityki proekologicznej, mającej na celu ograniczenie ilości powstających odpadów i obniżenie kosztów ich utylizacji.

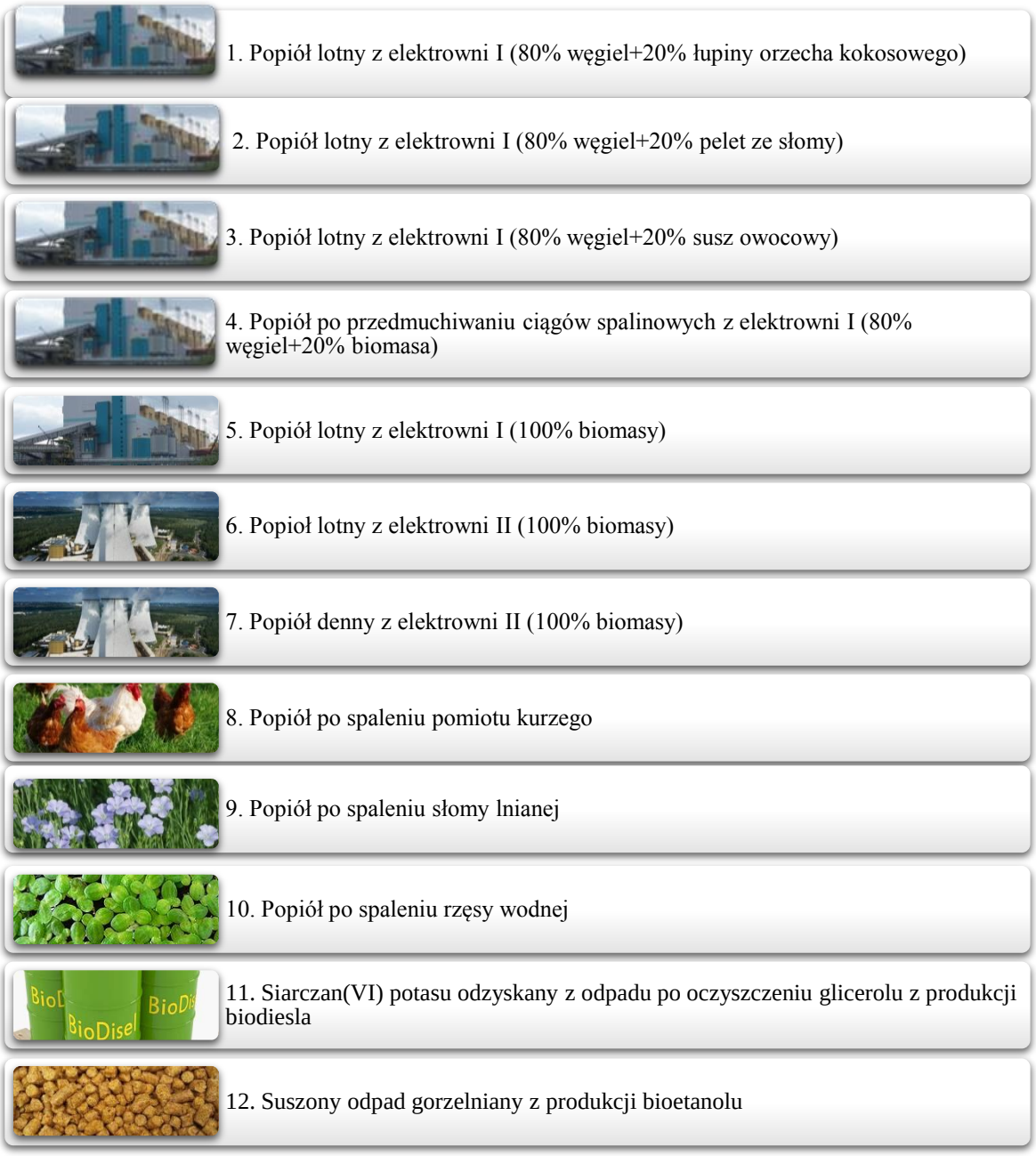
W pracy przeanalizowano szereg odpadów pochodzących głównie z biomasy, które są zasobne w fosfor oraz potas i mogą stanowić cenny surowiec alternatywny w przemyśle nawozowym. Większość surowców alternatywnych stanowiły popioły pochodzące z przemysłu energetycznego. W Polsce podstawowym źródłem energii jest węgiel kamienny lub brunatny. Aktualne cele polityki energetycznej Unii Europejskiej skierowane są na konieczność zwiększenia udziału energii ze źródeł odnawialnych w sektorze energetyczno-paliwowym. Zgodnie z dyrektywą w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych [229] docelowy udział źródeł odnawialnych w zużyciu energii w Polsce do 2020 powinien wynosić 15%. Obecnie biomasa jest głównym źródłem energii odnawialnej. Udział biomasy w pozyskaniu energii odnawialnej w Polsce w 2017 roku wynosił 67,9% [266]. Można więc spodziewać się wzrostu dostępności tego typu odpadu na rynku.

Lista scharakteryzowanych materiałów przedstawiona na rysunku 19 i obejmuje popioły ze współspalania węgla i biomasy oraz ze spalania 100% biomasy z dwóch elektrowni w Polsce, popiół po spaleniu pomiotu kurzego, słomy lnianej, rzęsy wodnej, odpad gorzelniany po produkcji bioetanolu i siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po czyszczeniu glicerolu z produkcji biodiesla.

W blokach opalanych 100% biomasą w obu elektrowniach jako paliwo stosowa jest biomasa leśna, głównie zrębki drzewne i odpady rolnicze (pelet z łusek słonecznika, makuchu rzepakowego, słomy, podestylacyjnego suszu zbożowego, otrąb zbożowych, gliceryna, itp.). Proces spalania zachodzi w piecu fluidalnym ze złożem cyrkulacyjnym. Powstające popioły denne są składowane, a następnie utylizowane. Natomiast, w przypadku popiołów lotnych prowadzone są prace naukowo-badawcze nad możliwością ich przyrodniczego zagospodarowania.

Popiół po spaleniu pomiotu kurzego wykorzystany w pracy pochodził ze spalarni przemysłowej, która znajduje się w pobliżu fermy drobiu hodowanego metodą ściółkową na słomie. Proces spalania pomiotu kurzego wraz ze ściółką przebiega w piecu obrotowym, a powstający popiół jest utylizowany. Popiół po spaleniu słomy lnianej został uzyskany podczas procesu spalania na miejscu zbioru nasion lnu.

Odpad gorzelniany scharakteryzowany w pracy pochodzi z przemysłowego procesu produkcji bioetanolu z kukurydzy. Jest to suszony odpad podestylacyjny, który obecnie jest wykorzystywany jako dodatek do pasz lub w bezpośrednim karmieniu bydła.



Rysunek 19. *Analizowane surowce alternatywne do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych*

Ocenie potencjału nawozowego został poddany również popiół po spaleniu rzęsy wodnej uzyskany w warunkach laboratoryjnych (spalanie w piecu muflowym w atmosferze powietrza w temperaturze 650°C przez 3 godziny) oraz siarczan(VI) potasu odzyskany w procesie spalania pozostałości glicerolowej w ćwiećtechnicznym piecu obrotowym w temperaturze 900°C.

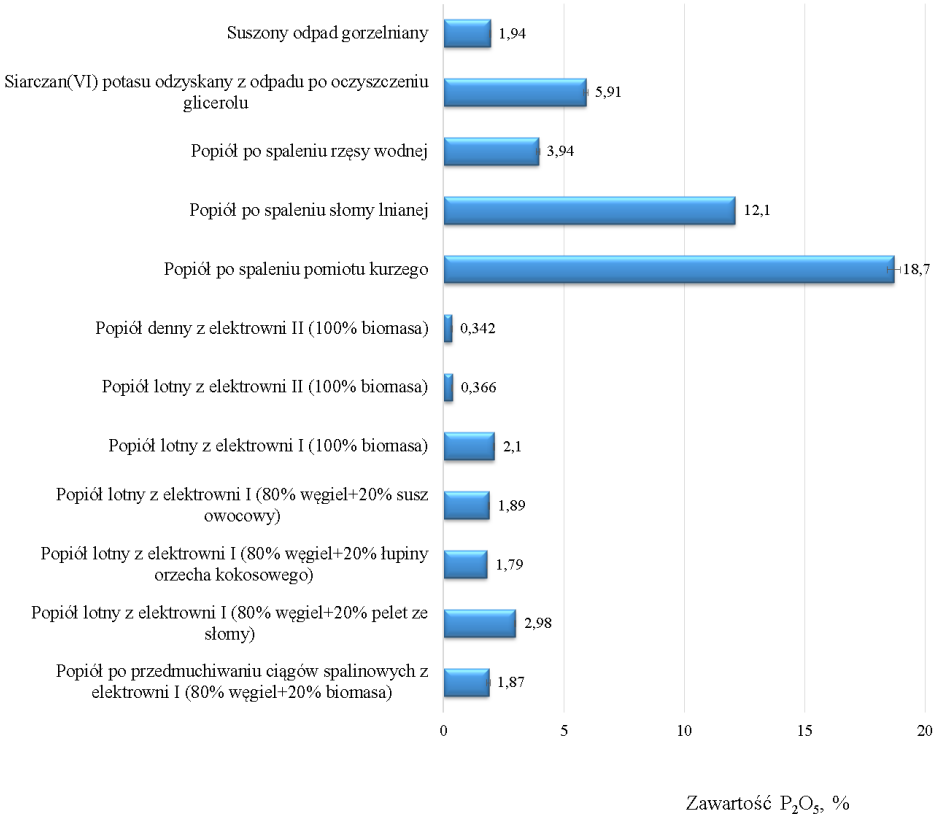
11.2.1. Właściwości fizyko-chemiczne surowców alternatywnych

Mając na uwadze potencjalne zastosowanie badanych materiałów, szczególną uwagę zwrócono na zawartość głównych składników pokarmowych oraz metali ciężkich, ponieważ będą one

odgrywać kluczową rolę z punktu widzenia przyrodniczego zagospodarowania surowców alternatywnych.

Surowce alternatywne są ubogie w azot, zawierając poniżej 0,5% N, co wynika z sposobu powstawania tych rodzajów odpadów. Wyjątek stanowił odpad gorzelniany, gdzie zawartość azotu wynosi 4,58% N.

Zawartość fosforu w badanych materiałach predstawiono na rysunku 20. Najwyższą zawartością fosforu cechują się popioły po spaleniu pomiotu kurzego i słomy lnianej, zawierając odpowiednio 18,7% i 12,1% P_2O_5.. Siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu zawiera 5,91% P_2O_5. Fosfor ten pochodził z rzepaku, który był surowcem w procesie produkcji biodiesla. Popiół po spaleniu rzęsy wodnej charakteryzuje się dość niską zawartością fosforu na poziomie 3,94% P_2O_5. Zawartość fosforu w popiołach ze współspalania i spalania biomasy z elektrowni I mieści się w granicach 0,342-2,98% P_2O_5. Nie stwierdzono znaczących różnic w zawartości tego pierwiastka pomiędzy popiołami ze spalania i współspalania biomasy.



***Rysunek 20**. Zawartość fosforu w surowcach alternatywnych*

Przeprowadzono analizę surowców alternatywnych na zawartość rozpuszczalnych form fosforu, wyniki której przedstawiono w tabeli 19. Wszystkie badane materiały charakteryzują się bardzo niską zawartością związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie z wyjątkiem odpadu gorzelnianego. Wynika to z faktu, że fosfor w popiołach z biomasy i pomiotu kurzego występuje najczęściej w formie apatytu i fosforanów(V) żelazowo-potasowych, które cechują się bardzo niską

rozpuszczalnością w wodzie [167,267]. Natomiast, w przypadku odpadu gorzelnianego fosfor znajduje się w formie nieorganicznej (32-46%) i organicznej – głównie w postaci fitynów [268]. Większość surowców alternatywnych charakteryzuje się zawartością przyswajalnych związków fosforu powyżej 60% w stosunku do całkowitej zawartości P_2O_5, co świadczy o ich dobrej dostępności.

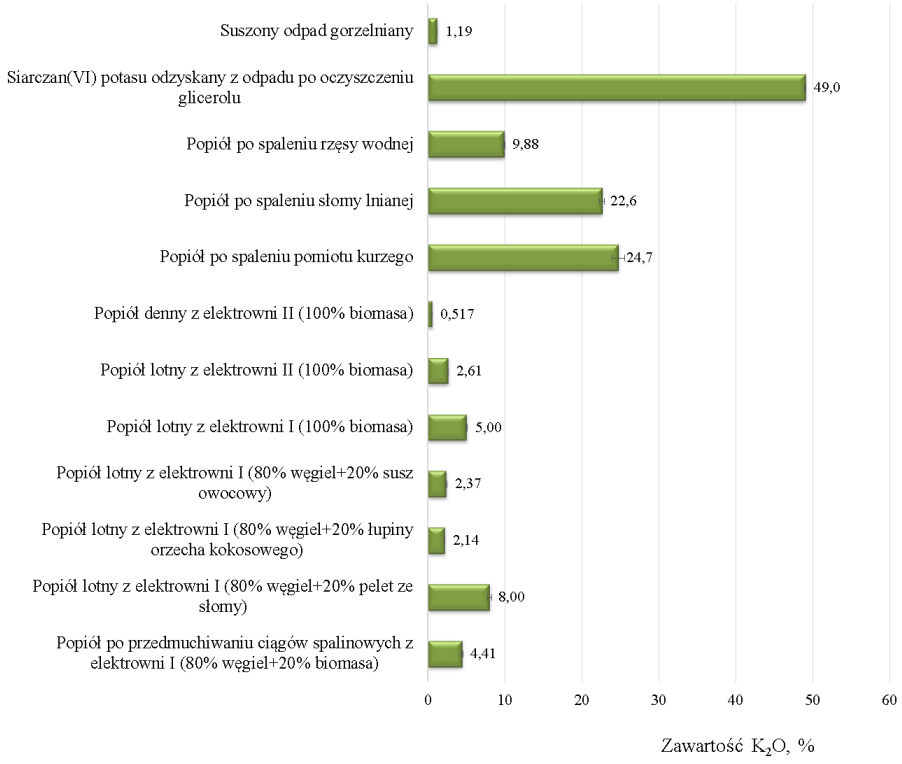
***Tabela 19**. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w surowcach alternatywnych*

Surowiec	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5	Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5
	%			
Popiół po przedmuchiwaniu ciągów spalinowych z elektrowni I (80% węgiel+20% biomasa)	<0,01	-	0,791±0,001	42,2
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% pelet ze słomy)	<0,01	-	1,96±0,003	65,8
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% łupiny orzecha kokosowego)	<0,01	-	1,32±0,01	73,7
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% susz owocowy)	<0,01	-	1,41±0,001	74,6
Popiół lotny z elektrowni I (100% biomasa)	<0,01	-	1,44±0,05	68,8
Popiół lotny z elektrowni II (100% biomasa)	<0,01	-	0,0768±0,0050	21,0
Popiół denny z elektrowni II (100% biomasa)	<0,01	-	0,0482±0,0008	14,1
Popiół po spaleniu pomiotu kurzego	0,0669±0,0013	0,36	17,4±0,5	92,9
Popiół po spaleniu słomy lnianej	0,0885±0,0015	0,73	7,30±0,16	60,4
Popiół po spaleniu rzęsy wodnej	<0,01	-	2,61±0,03	66,2
Siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu	0,383±0,008	6,49	4,35±0,002	73,6
Suszony odpad gorzelniany	1,28±0,01	66,2	1,31±0,05	67,3

Z rysunku 21 wynika, że najwyższą zawartością potasu cechuje się siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu – 49,0% K_2O. O połowę mniej potasu zawierają popioły po spaleniu pomiotu kurzego oraz słomy lnianej, odpowiednio 24,7% i 22,6% K_2O. Popiół po spaleniu rzęsy wodnej zawiera 9,88% K_2O, natomiast popioły z współspalania i spalania biomasy są ubogie w potas. Najwyższą zawartością potasu wśród popiołów z elektrowni charakteryzuje się popiół ze współspalania węgla i peletu ze słomy z elektrowni II (8,00% K_2O) oraz popiół ze spalania biomasy z elektrowni I (5,00% K_2O).

Surowce alternatywne są bogate w drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy, zawartość których przedstawiono w tabeli 20. Najwyższym stężeniem magnezu i wapnia charakteryzuje się popiół po spaleniu pomiotu kurzego, odpowiednio 10,5% MgO i 13,5% CaO. Zawartość magnezu w popiołach z elektrowni przemysłowych mieści się w granicach 0,911-1,87% w przeliczeniu na MgO. Z kolei zawartość wapnia jest bardzo zróżnicowana i waha się od 0,0187% CaO w przypadku popiołu z biomasy z elektrowni II do 12,6% CaO dla popiołu z węgla i łupin orzecha kokosowego z elektrowni I. Źródłem magnezu i wapnia w popiołach z elektrowni

przemysłowych jest biomasa oraz węgiel, w którym zawartość danych pierwiastków zazwyczaj mieści się w zakresie 0,3-4% MgO i 0,4-27,8% CaO [269].



Rysunek 21. *Zawartość potasu w surowcach alternatywnych*

W przypadku zawartości żelaza w analizowanych materiałach, maksymalne wartości osiągają popioły z elektrowni I ze współspalania węgla z biomasą (0,706-1,01%). Porównywalną zawartością żelaza charakteryzują się popiół po spaleniu pomiotu kurzego – 0,782%. Zawartość żelaza w popiele po spaleniu słomy lnianej i rzęsy wodnej wynosi odpowiednio 0,329% i 0,371%, natomiast reszta surowców alternatywnych cechuje się bardzo niską zawartością tego pierwiastka (<0,0206%).

Najwyższą zawartością cynku charakteryzują się popioły po spaleniu słomy lnianej, pomiotu kurzego oraz rzęsy wodnej, odpowiednio 7225 mg/kg, 2288 mg/kg i 844 mg/kg. Zawartość cynku w popiołach z elektrowni przemysłowych ze współspalania i spalania biomasy mieści się w granicach 118-410 mg/kg. Siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu zawiera 16 mg Zn/kg, a odpad gorzelniany 61,9 mg Zn/kg.

Omawiane surowce alternatywne charakteryzują się niską zawartością miedzi. Najwięcej tego pierwiastka zawiera popiół po spaleniu pomiotu kurzego (694 mg/kg) oraz popiół po spaleniu słomy lnianej (157 mg/kg). Wysoka zawartość Zn i Cu w popiele z pomiotu kurzego związana jest z wysokim stężeniem tych pierwiastków w oborniku i może pochodzić z dodatków paszowych stosowanych w celu promowania wzrostu kur [270]. Popioły z elektrowni przemysłowych cechują się niską zawartością miedzi na poziomie 22,5-76,6 mg/kg. Nie zaobserwowano znaczących różnic pomiędzy zawartością miedzi w popiołach ze współspalania i spalania biomasy. Najwyższą

Tabela 20. *Zawartość wybranych pierwiastków w surowcach alternatywnych*

	pH	MgO	CaO	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd	Hg
		% s.m.			mg/kg s.m.						
Popiół po przedmuchiwaniu ciągów spalinowych z elektrowni I (80% węgiel+20% biomasa)	11,5	0,911 ±0,18	5,75 ±0,06	0,706 ±0,015	118 ±3	35,6 ±2,1	35,5 ±0,1	43,5 ±1,0	<45,0	14,4 ±0,5	0,0425 ±0,0015
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% pelet ze słomy)	11,7	1,46 ±0,04	8,67 ±0,12	1,01 ±0,01	195 ±2	47,9 ±0,1	37,8 ±2,2	51,9 ±0,1	<45,0	17,6 ±1,3	0,0588 ±0,0009
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% łupiny orzecha kokosowego)	12,4	1,87 ±0,04	12,9 ±0,2	0,963 ±0,002	277 ±36	76,6 ±1,7	33,8 ±1,4	49,4 ±2,2	<45,0	18,0 ±0,6	0,00984 ±0,0002
Popiół lotny z elektrowni I (80% węgiel+20% susz owocowy)	12,3	1,76 ±0,02	12,6 ±0,1	0,881 ±0,006	213 ±2	70,2 ±1,1	37,7 ±0,1	54,3 ±4,5	<45,0	17,2 ±0,6	0,0258 ±0,0088
Popiół lotny z elektrowni I (100% biomasa)	11,6	2,99 ±0,06	0,130 ±0,001	0,0137 ±0,0008	282 ±3	68,6 ±0,8	22,7 ±0,3	31,4 ±0,3	40,4 ±4,2	11,6 ±0,2	0,184 ±0,009
Popiół lotny z elektrowni II (100% biomasa)	10,3	0,0117 ±0,0002	0,0562 ±0,0007	0,00477 ±0,00005	223 ±2	38,2 ±1,6	39,3 ±3,2	44,2 ±1,3	<45,0	<2,50	0,0444 ±0,0022
Popiół denny z elektrowni II (100% biomasa)	10,3	0,00489 ±0,00019	0,0187 ±0,0001	0,00173 ±0,00033	410 ±26	22,5 ±0,8	32,9 ±3,8	16,3 ±0,03	<45,0	<2,50	0,00340 ±0,00017
Popiół po spaleniu pomiotu kurzego	12,0	10,5 ±0,05	13,5 ±0,1	0,782 ±0,098	2288 ±29	694 ±19	110 ±8	175 ±4	19,1 ±0,4	5,30 ±0,10	0,237 ±0,0119
Popiół po spaleniu słomy lnianej	13,0	0,436 ±0,017	4,38 ±0,44	0,329 ±0,030	7225 ±44	157 ±4	28,8 ±7	6,82 ±0,10	20,6 ±0,6	5,16 ±0,27	0,0112 ±0,0006
Popiół po spaleniu rzęsy wodnej	13,3	3,70 ±0,005	4,66 ±0,13	0,371 ±0,012	844 ±22	4,4 ±0,2	25,6 ±0,2	7,78 ±0,004	29,2 ±1,0	2,67 ±0,05	0,335 ±0,019
Siarczan(VI) potasu odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu	10,0	0,190 ±0,006	0,00202 ±0,00004	0,0167 ±0,0003	16,0 ±0,1	9,85 ±0,15	8,22 ±0,002	2,31 ±0,003	12,6 ±0,01	2,90 ±0,003	0,0141 ±0,0007
Suszony odpad gorzelniany	4,96	0,490 ±0,027	0,0340 ±0,0017	0,0206 ±0,0018	61,9 ±0,1	5,64 ±0,03	37,9 ±2,2	<2,00	<10,0	2,91 ±0,10	0,0230 ±0,0012

zawartością niklu i chromu odnotowano w popiele po spaleniu pomiotu kurzego 110 mg/kg i 175 mg/kg. W popiołach z elektrowni zawartość niklu waha się od 22,7 mg/kg do 37,8 mg/kg, a chromu mieści się w granicach 16,3-54,3 mg/kg. Nikiel i chrom w popiołach ze współspalania i spalania biomasy zazwyczaj pochodzą ze stali, stanowiącej elementy urządzenia do pozyskiwania i przetwarzania biomasy oraz instalacji spalania i kontroli emisji gazów spalinowych [271]. W pozostałych surowcach alternatywnych zawartość niklu mieści się w granicach 8,2-38 mg/kg, a chromu poniżej 10 mg/kg.

Zawartość ołowiu we wszystkich badanych materiałach utrzymuje się poniżej 45 mg Pb/kg. W przypadku kadmu najwyższą zawartością odznaczają się popioły z elektrowni I z współspalania i spalania biomasy (11,6-18,0 mg/kg), natomiast popioły z elektrowni II cechują się bardzo niskim stężeniem danego pierwiastka (<2,5 mg/kg). Popiół po spaleniu pomiotu kurzego zawiera 5,30 mg Cd/kg, popiół po spaleniu słomy lnianej i rzęsy wodnej zawierają odpowiednio 5,16 mg Cd/kg i 2,67 mg Cd/kg. Zawartość Cd w siarczanie(VI) potasu odzyskanym z odpadu po oczyszczeniu glicerolu i odpadzie gorzelnianym wynosi poniżej 3 mg Cd/kg.

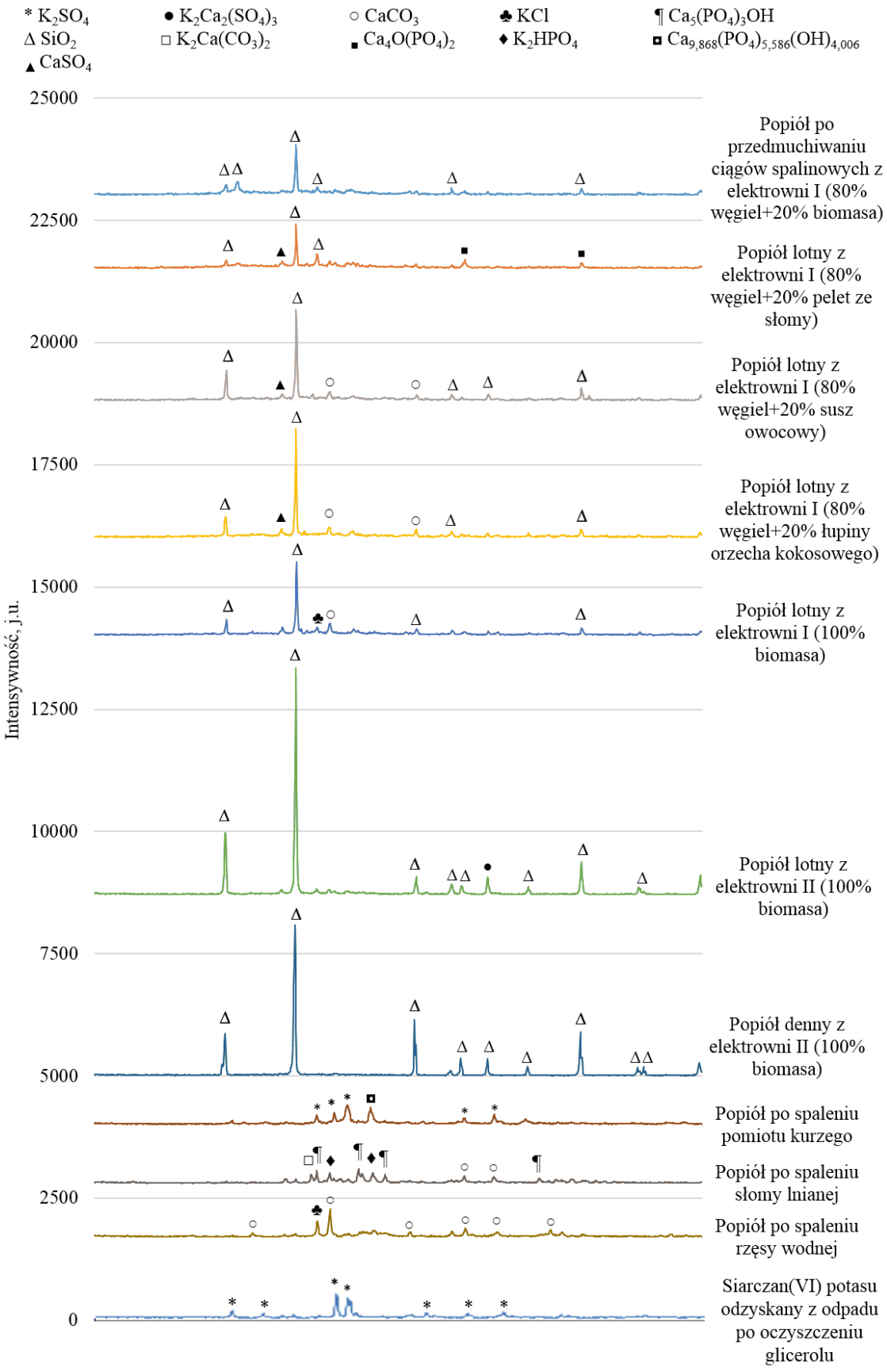
Wszystkie surowce alternatywne charakteryzują się bardzo niską zawartością rtęci. Najwięcej rtęci zawierają popioły po spaleniu rzęsy wodnej, pomiotu kurzego oraz popiół z elektrowni I po spaleniu biomasy, odpowiednio 0,335 mg/kg, 0,237 mg/kg i 0,184 mg/kg. Zawartość Hg w pozostałych materiałach jest poniżej 0,060 mg/kg.

1% wyciągi wodne badanych materiałów cechują się odczynem silnie alkalicznym, osiągając wartości pH 10,0-13,3, w zależności od surowca. Wyjątek stanowi odpad gorzelniany, gdzie wartość pH wynosi 4,96.

Surowce alternatywne zostały poddane analizie rentgenograficznej, wyniki której prezentują dyfraktogramy na rysunku 22. Główną fazą krystaliczną w popiołach przemysłowych z elektrowni jest krzemionka. Dodatkowo, zidentyfikowane zostały fazy krystaliczne fosforanu(V) czterowapniowego ($Ca_4O(PO_4)_2$), węglanu wapnia ($CaCO_3$) oraz siarczanu(VI) wapniowo-potasowego ($K_2Ca_2(SO_4)_3$). Popiół po spaleniu pomiotu kurzego zawiera w swoim składzie siarczan(VI) potasu oraz hydroksyapatyt ($Ca_5(PO_4)_3OH$), co jest zgodne z danymi literaturowymi [269]. W skład fazowy popiołów po spaleniu biomasy, słomy lnianej i rzęsy wodnej wchodzą związki potasu, fosforu i wapnia (KCl, K_2HPO_4, $Ca_5(PO_4)_3OH$, $CaCO_3$). Produkt odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu zidentyfikowano jako 100% siarczan(VI) potasu, natomiast suszony odpad gorzelniany charakteryzuje się strukturą amorficzną.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że surowce alternatywne mają bardzo zróżnicowany skład pod kątem zawartości składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich, co jest uwarunkowane ich sposobem pozyskiwania.

Na właściwości i skład popiołów decydujący wpływ ma jakość paliwa. W przypadku współspalania czy spalania biomasy zmienność składu popiołów będzie spowodowana rodzajem



***Rysunek 22**. Dyfraktogramy surowców alternatywnych*

biomasy, gatunkiem rośliny i jej wiekiem, warunkami środowiskowymi uprawy, stosowaniem nawozów i pestycydów, techniką zbioru, przetwarzaniem, przechowywaniem, itp. [272]. Paliwem w tzw. „zielonych blokach" najczęściej jest zrębka drewna i biomasa leśna, które charakteryzują się niską zawartością składników pokarmowych. Z kolei, biomasa rolnicza i zielona są bogate w potas i fosfor. Istotne znaczenie podczas spalania czy współspalania biomasy ma zastosowana technologia spalania oraz warunki przeprowadzenia procesu. W skład popiołów z biomasy przygotowanych w warunkach polowych i laboratoryjnych (popioły po spaleniu słomy lnianej, rzęsy wodnej) wchodzi tylko pozostałość po procesie spalania. Natomiast, przemysłowe popioły z biomasy są zanieczyszczone, przede wszystkim krzemem, który pochodzi ze złoża fluidalnego, oraz innymi metalami pochodzącymi z instalacji przetwarzania i spalania biomasy [269,273].

Podsumowanie

Surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych mogą stanowić wartościowy produkt nawozowy. Niemniej jednak, bezpośrednie wykorzystanie popiołów nie jest zalecane z uwagi na wysokie pH oraz zawartość metali ciężkich [274].

Mając na uwadze niską zawartość składników pokarmowych, popioły z elektrowni przemysłowych oraz odpad gorzelniany zostały wykluczone z kolejnych etapów prowadzonych badań. Dodatkowym argumentem w przypadku popiołów była relatywnie wysoka zawartość metali ciężkich, zwłaszcza kadmu, które na etapie opracowania składów mieszanek nawozowych mogą stanowić istotny problem. Bardzo duży potencjał jako alternatywne źródło potasu ma produkt odzyskany z odpadu po oczyszczeniu glicerolu, zawierający 49,0% K_2O. Jednakże, z uwagi na niską dostępność tego typu odpadu nie został on uwzględniony w badaniach nad wytwarzaniem nawozów mineralno-organicznych. Z tego też powodu, został odrzucony popiół po spaleniu rzęsy wodnej. Do kolejnego etapu badań zostały wybrane popioły po spaleniu pomiotu kurzego i słomy lnianej, ze względu na najwyższą spośród badanych surowców zawartość fosforu oraz potasu. Ponadto, surowce te są bogate w drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy, niezbędne dla prawidłowego wzrostu roślin.

12. Badania nad doborem receptury mieszanek nawozowych

12.1. Wytwarzania nawozów w skali laboratoryjnej

Wstępne badania nad możliwością wytwarzania nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych były ukierunkowane na dobór poszczególnych komponentów oraz ich odpowiedniej ilości, które pozwalają na uzyskanie pełnowartościowych produktów w formie granulatów o parametrach zgodnych z rozporządzeniem, tj.:

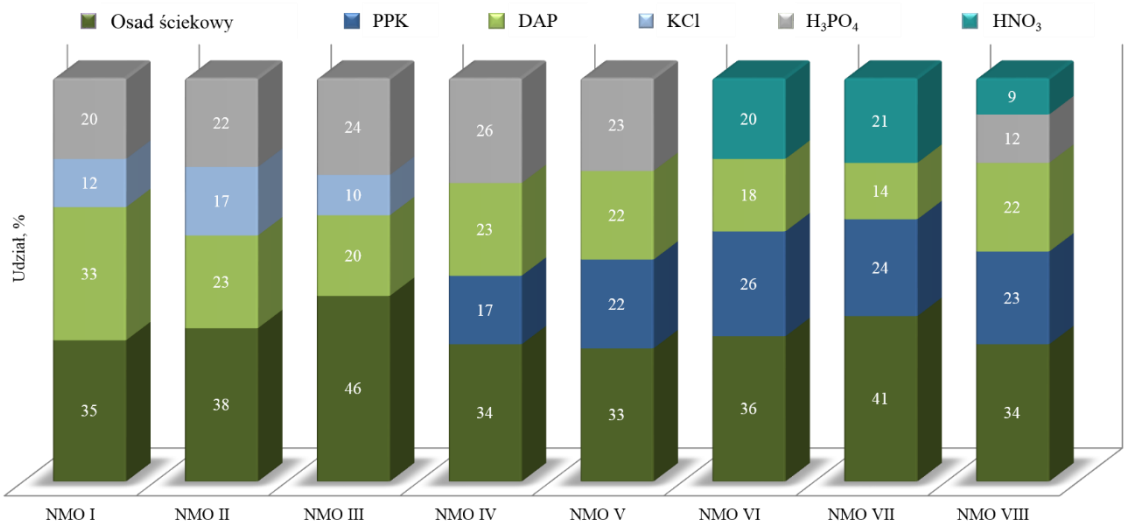
- zawartość materii organicznej nie mniej niż 20%;
- suma głównych składników pokarmowych co najmniej 20%;

- zawartość metali ciężkich nie więcej niż 5 mg Cd, 140 mg Pb, 100 mg Cr, 60 mg Ni i 2 mg Hg na kg s.m. nawozu [228].

W warunkach laboratoryjnych przygotowano 8 mieszanek nawozowych na bazie osadu ściekowego Kędzierzyn-Koźle zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 0. Skład mieszanek nawozowych przedstawiono w tabeli 21, natomiast udział poszczególnych komponentów na rysunku 23.

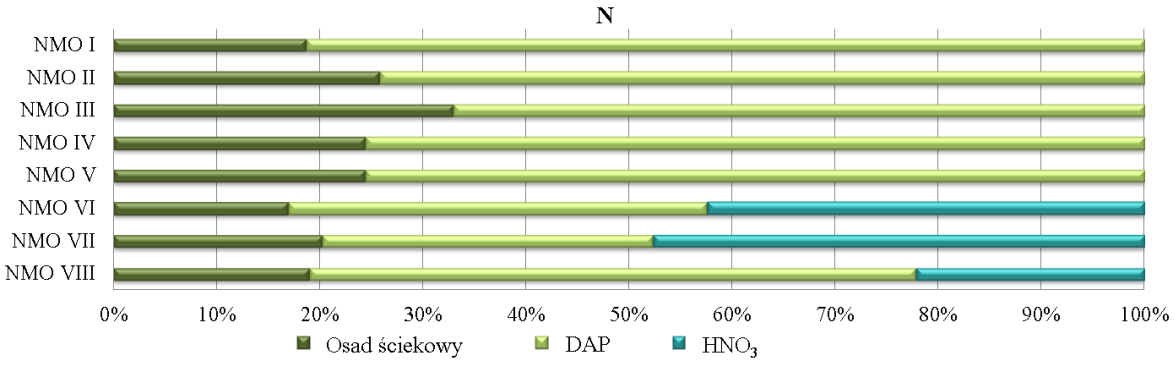
***Tabela 21**. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów*

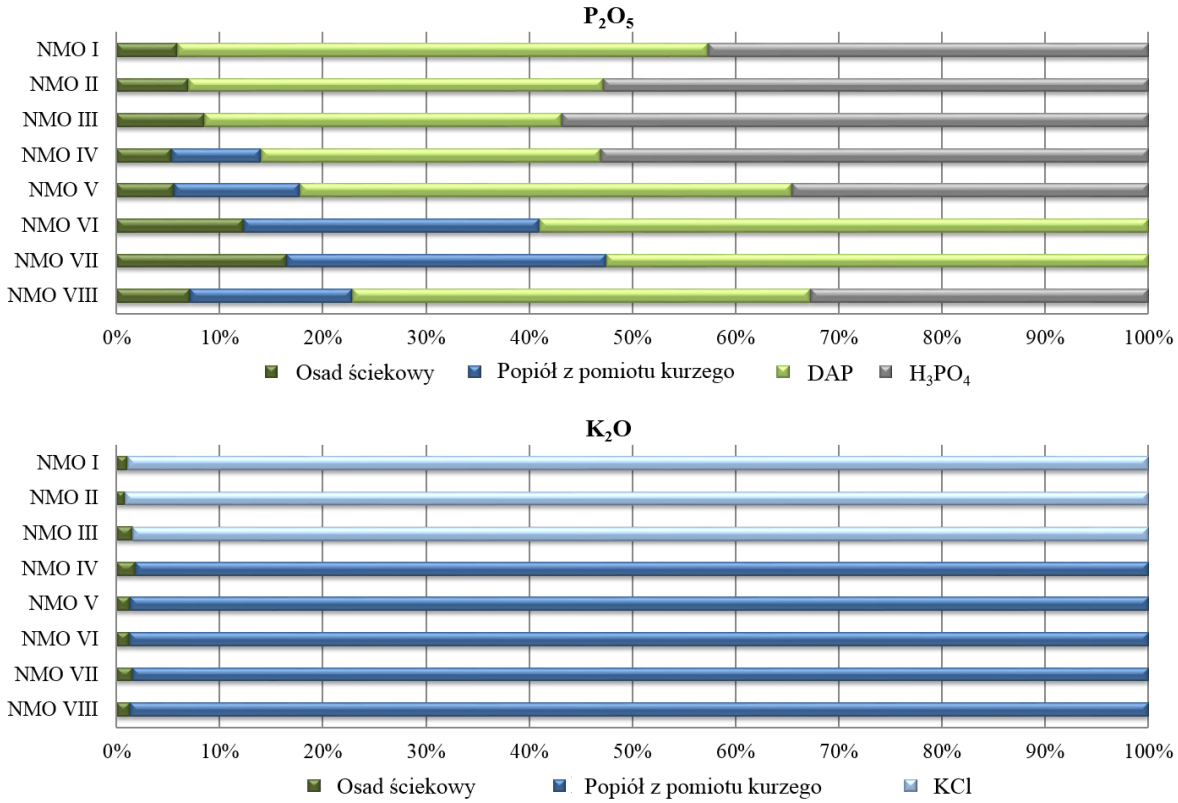
Nawóż	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
NMO I	Osad ściekowy	32	2,0	2,06	6,10
	DAP	30			
	KCl	11			
	H_3PO_4 (67%)	27			
	Woda	9,1			
NMO II	Osad ściekowy	34	1,8	3,12	4,36
	DAP	21			
	KCl	15			
	H_3PO_4 (67%)	30			
	Woda	8,0			
NMO III	Osad ściekowy	41	1,8	3,07	4,02
	DAP	18			
	KCl	9			
	H_3PO_4 (67%)	32			
	Woda	6,5			
NMO IV	Osad ściekowy	30	1,6	2,59	5,96
	DAP	20			
	PPK	15			
	H_3PO_4 (67%)	35			
	Woda	5			
NMO V	Osad ściekowy	30	1,9	2,87	6,32
	DAP	20			
	PPK	20			
	H_3PO_4 (67%)	30			
	Woda	7			
NMO VI	Osad ściekowy	31	1,7	3,01	6,44
	DAP	16			
	PPK	22			
	HNO_3 (55%)	31			
	Woda	9,6			
NMO VII	Osad ściekowy	35	1,3	2,33	6,16
	DAP	12			
	PPK	20			
	HNO_3 (55%)	33			
	Woda	17			
NMO VIII	Osad ściekowy	30	1,9	2,74	6,39
	DAP	20			
	PPK	20			
	H_3PO_4 (67%)	16			
	HNO_3 (55%)	14			
	Woda	6			



***Rysunek 23**. Udział poszczególnych komponentów w składzie nawozów (w przeliczeniu na 100% surowców)*

Zawartość osadu w mieszankach nawozowych została dobrana na podstawie składu pierwiastkowego i mieściła się w granicach od 33% do 46%. Taka ilość osadu ściekowego pozwala na wprowadzenie odpowiedniej do spełnienia wymagań normowych ilości materii organicznej (>20%), a z drugiej strony ogranicza wprowadzenie metali ciężkich do końcowego produktu. Oprócz materii organicznej z osadem ściekowym do nawozów został wprowadzony azot i fosfor w ilościach odpowiednio 17-33% i 6-16% całkowitej zawartości danych pierwiastków (rysunek 24). Aby uzyskać nawozy mineralno-organiczne o całkowitej zawartości NPK powyżej 20% do mieszanek nawozowych NMO I-III zostały dodane chlorek potasu i fosforan(V) dwuamonowy. W mieszankach nawozowych NMO IV-VIII KCl zamieniono na popiół po spaleniu pomiotu kurzego (PPK) w celu zwiększenia udziału P i K pochodzącego ze źródeł odnawialnych. W ten sposób w mieszankach tych 100% potasu wprowadzono z surowcami odpadowymi. Do granulacji mieszanek nawozowych zostały wykorzystane kwas azotowy(V) i fosforowy(V), które spełniały funkcję spoiwa, a także były źródłem azotu i fosforu.





***Rysunek 24**. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pochodzących z różnych surowców*

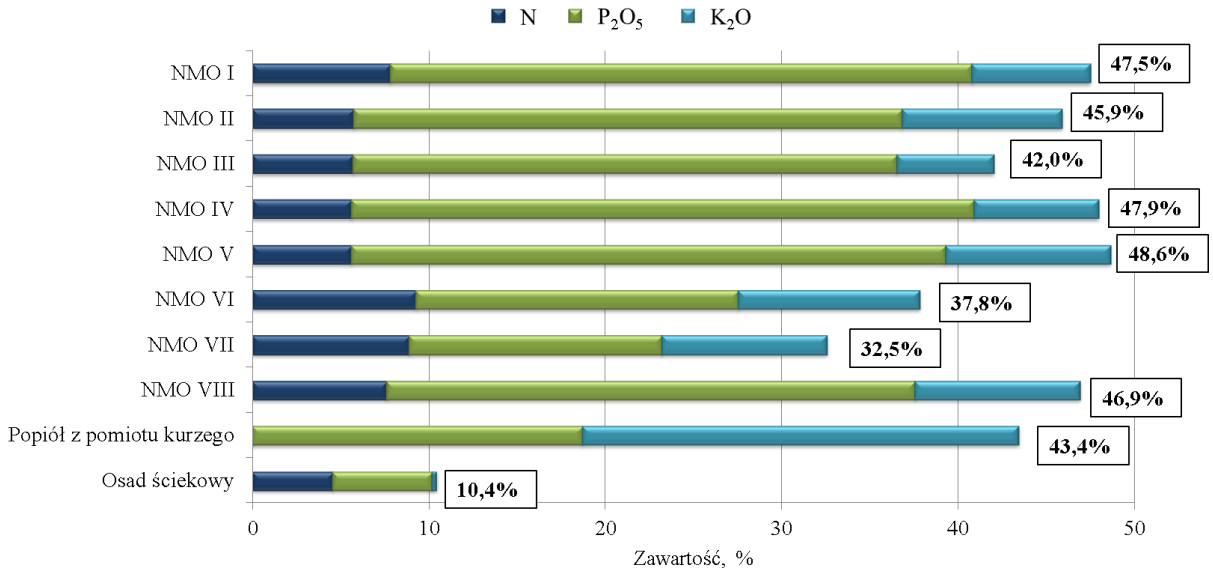
Zawartość głównych składników pokarmowych w uzyskanych nawozach przedstawia tabela 22. Zawartość azotu w uzyskanych produktach mieści się w granicach od 5,59% do 9,26% N i jest uzależniona od składu mieszanki nawozowej. Nawozy NMO I-V, w skład których wchodzi kwas fosforowy(V), cechują się wysoką zawartością fosforu, na poziomie 30,8-35,3% P_2O_5. Zawartość fosforu w mieszankach nawozowych zawierających kwas azotowy(V) oraz mieszaninę kwasów azotowego(V) i fosforowego(V) kształtuje się odpowiednio na poziomie 14,3-18,3% P_2O_5 i 29,9% P_2O_5. Stężenie potasu w przeliczeniu na K_2O w nawozach oscyluje w granicach 6,67-10,3%. Różnice w zawartości potasu związane są z rodzajem źródła tego pierwiastka oraz jego ilości.

***Tabela 22**. Zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach*

Nawóz	N	P_2O_5	K_2O
	% s.m.		
NMO I	7,81±0,08	33,0±0,8	6,67±0,4
NMO II	5,99±0,01	31,1±0,9	9,07±0,01
NMO III	5,67±0,16	30,8±0,2	5,49±0,09
NMO IV	5,60±0,05	35,3±0,9	7,02±0,08
NMO V	5,59±0,10	33,7±0,2	9,34±0,03
NMO VI	9,26±0,25	18,3±0,2	10,3±0,12
NMO VII	8,88±0,09	14,3±0,01	9,35±0,19
NMO VIII	7,61±0,16	29,9±0,3	9,34±1,1

Wszystkie uzyskane produkty charakteryzują się wysoką całkowitą zawartością głównych składników pokarmowych, która waha się od 32,5% do 48,6% (rysunek 25). Wartości te są

zdecydowanie wyższe w porównaniu z całkowitą zawartością NPK w osadzie ściekowym, a w przypadku nawozów NMO I, II, IV, V i VIII są również wyższe niż w popiele po spaleniu pomiotu kurzego. Biorąc pod uwagę całkowitą zawartość głównych składników pokarmowych, można stwierdzić, że uzyskane nawozy będą konkurencyjne w stosunku do wieloskładnikowych nawozów mineralnych, a dodatkowo będą wzbogacać glebę w składniki organiczne.

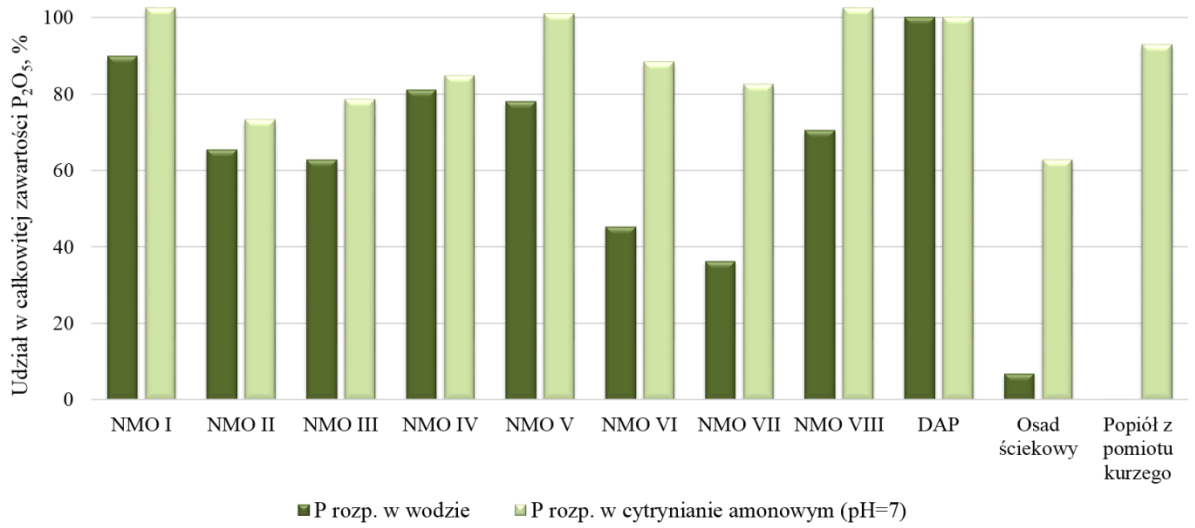


***Rysunek 25**. Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach, osadzie ściekowym i popiele z pomiotu kurzego*

Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w uzyskanych produktach jest ważnym parametrem w kontekście ich przydatności nawozowej. W celu oceny danego parametru została przeprowadzona ekstrakcja nawozów w wodzie oraz roztworze cytrynianu amonu (pH=7). Zawartość rozpuszczalnych form fosforu przedstawiono w tabeli 23, a ich udział w całkowitej zawartości fosforu zamieszczono na rysunku 26.

***Tabela 23**. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach*

Nawóz	**Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie**	**Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu (pH=7)**
	% s.m.	
NMO I	29,7±0,01	33,8±0,2
NMO II	20,3±0,3	22,8±0,04
NMO III	19,4±0,1	24,2±0,6
NMO IV	28,6±0,3	29,9±0,3
NMO V	26,3±0,01	34,0±0,01
NMO VI	8,3±0,2	16,2±0,1
NMO VII	5,2±0,2	11,8±0,3
NMO VIII	21,1±0,2	30,7±0,2



***Rysunek 26**. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5*

Otrzymane nawozy charakteryzują się bardzo wysoką zawartością związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie, która stanowi ponad 60% całkowitej zawartości fosforu. Wyjątek stanowią nawozy NMO VI i VII, gdzie niższa zawartość rozpuszczalnych w wodzie form fosforu wynika z większego udziału fosforu pochodzącego z surowców alternatywnych (osad ściekowy, popiół z pomiotu kurzego). Natomiast zawartość związków fosforu rozpuszczalnych w cytrynianie amonu jest na bardzo wysokim poziomie we wszystkich nawozach. Wartości wahają się od 73% do 100% całkowitej zawartości P_2O_5, co świadczy o bardzo dobrej biodostępności fosforu.

Oprócz wysokiej zawartości składników odżywczych, uzyskane nawozy zawierają drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy. Zawartość wapnia w mieszankach nawozowych w przeliczeniu na CaO mieści się w granicach 1,5-4,8%, a magnezu 0,77-3,2% MgO. Zgodnie z rozporządzeniem w sprawie nawozów [250] wapń i magnez mogą być zadeklarowane jako składniki drugorzędne, jeśli pierwiastki te występują w ilościach 2% CaO i 2% MgO. Z danych przedstawionych w tabeli 24 wynika, że wapń spełnia to wymaganie i może być zadeklarowany w nawozach z wyjątkiem NMO I i II. W przypadku zawartości magnezu tylko mieszanki nawozowe zawierające popiół po spaleniu pomiotu kurzego (NMO IV-VIII) spełniają wymaganie zgodnie z rozporządzeniem.

Minimalna zawartość mikroskładników pokarmowych, którą można zadeklarować w nawozach do upraw polowych i użytków zielonych zawierających podstawowe oraz drugorzędne składniki pokarmowe wynosi 0,5% dla żelaza (Fe), 100 mg/kg dla cynku (Zn) i 100 mg/kg dla miedzi (Cu). Uzyskane nawozy spełniają wymagania odnośnie zawartości żelaza zgodnie z rozporządzeniem. Produkty końcowe charakteryzują się bardzo wysoką zawartością cynku, osiągając wartość ponad 2000 mg/kg w przypadku nawozów NMO V-VII. Zawartość miedzi w uzyskanych produktach znajduję się w granicach 112-309 mg/kg. Zn i Cu mogą być zadeklarowane jako składniki mikroelementowe we wszystkich nawozach.

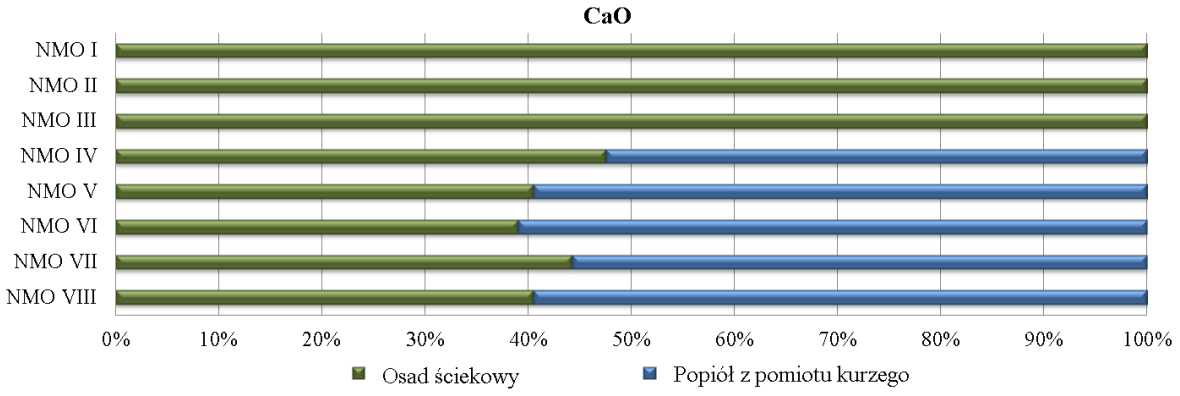
***Tabela 24**. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach*

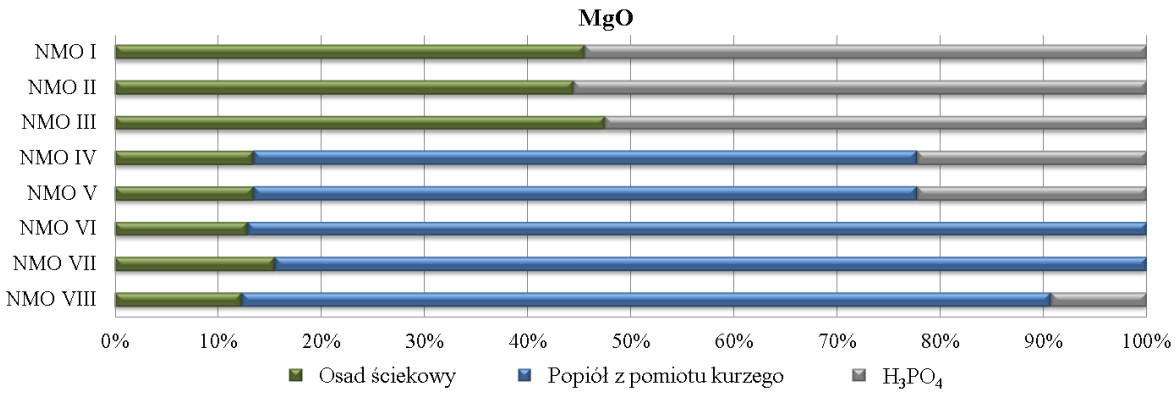
Nawóz	CaO	MgO	Fe	Zn	Cu
	% s.m.			mg/kg s.m.	
NMO I	1,6±0,09	0,81±0,15	0,89±0,001	910±7	112±1
NMO II	1,5±0,07	0,77±0,09	1,0±0,04	1040±68	124±2
NMO III	2,1±0,04	0,97±0,05	1,1±0,04	1170±46	147±0,4
NMO IV	3,3±0,02	2,7±0,2	1,0±0,01	1980±56	280±0,3
NMO V	4,0±0,10	3,0±0,3	1,0±0,04	2210±38	243±2
NMO VI	4,7±0,001	3,1±0,01	0,83±0,01	2250±55	309±2
NMO VII	4,5±0,13	2,6±0,01	0,86±0,01	2350±55	295±1
NMO VIII	4,8±0,12	3,1±0,4	0,89±0,01	1320±58	274±1

Przeprowadzona analiza pierwiastkowa wyraźnie dowodzi, że wraz z wprowadzeniem popiołu po spaleniu pomiotu kurzego do mieszanek nawozowych, rośnie zawartość drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów. W nawozach NMO IV-VIII zawartość wapnia, magnezu, cynku i miedzi jest 2-3 razy wyższa w porównaniu z nawozami NMO I-III, które nie zawierają popiołu po spaleniu pomiotu kurzego.

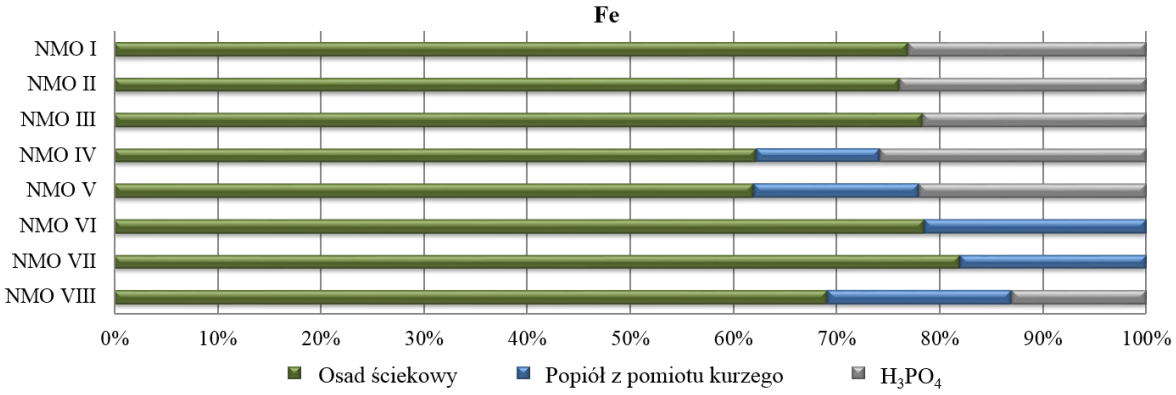
Należy podkreślić, że większość drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów w nawozach pochodzi z surowców odpadowych (rysunki 27, 28). Udział wapnia pochodzącego z osadu ściekowego i popiołu z pomiotu kurzego stanowi 100%. W przypadku magnezu, 44-100% tego pierwiastka, w zależności od składu mieszanki, pochodzi z surowców odpadowych. Znaczna część Mg jest wprowadzana z kwasem fosforowym(V) (ok. 55% w nawozach NMO I-III). Głównym źródłem żelaza w nawozach jest osad ściekowy, który odpowiada za 62-82% udział tego pierwiastka.

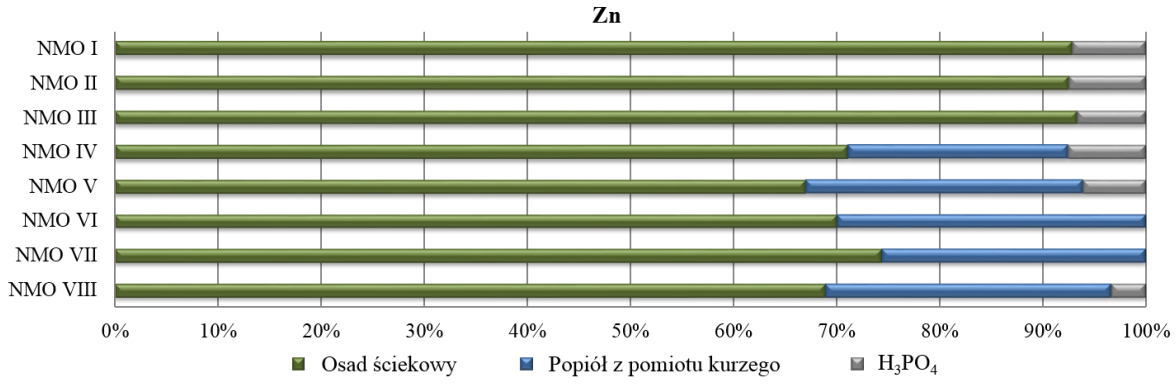
Ponad 90% Zn i Cu w nawozach NMO I-III pochodzi z osadu ściekowego. W przypadku pozostałych nawozów udział Zn z osadów ściekowych kształtuje się na poziomie 67-70%, natomiast Cu pochodzi z popiołu z pomiotu kurzego (67-72%).

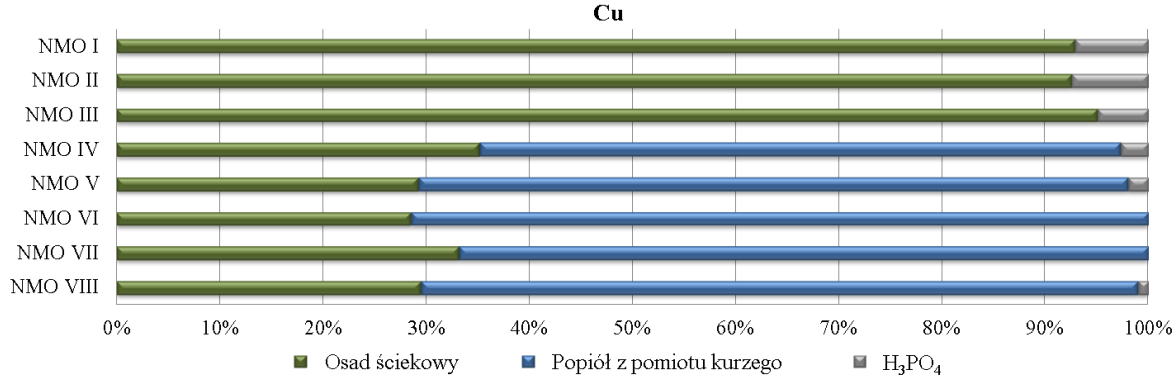




***Rysunek 27**. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pochodzących z różnych surowców*







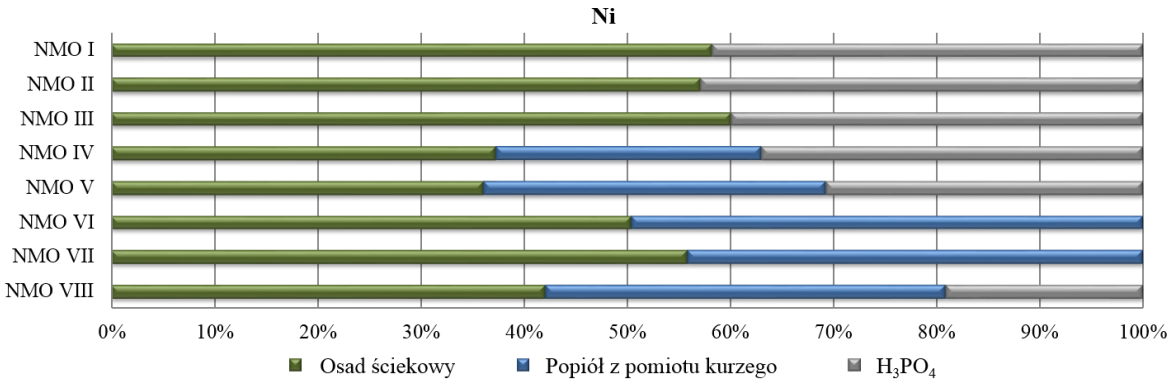
***Rysunek 28**. Udział mikroelementów w nawozach pochodzących z różnych surowców*

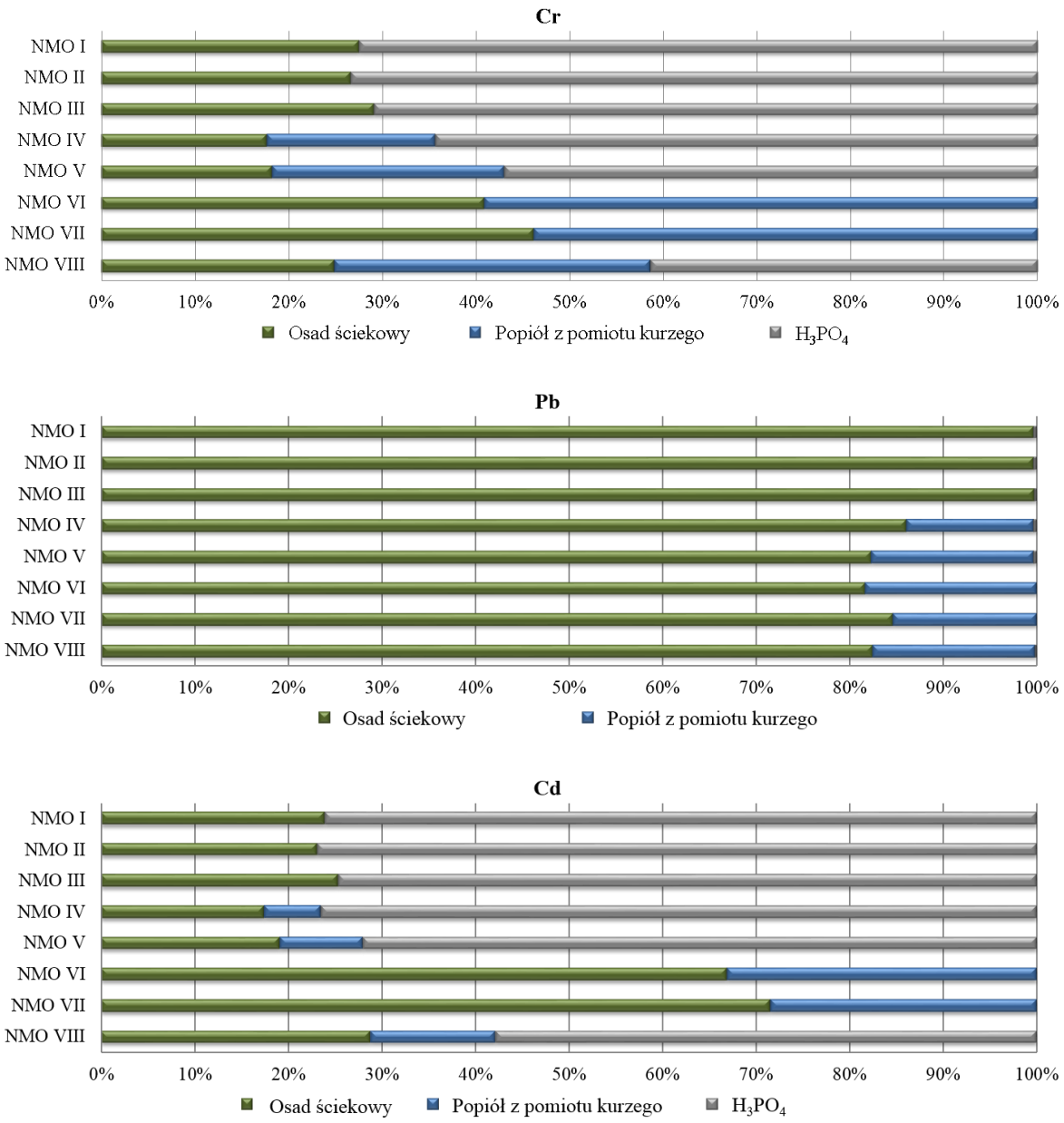
Zawartość metali ciężkich w nawozach przedstawiono w tabeli 25. Uzyskane produkty spełniają wymagania dla nawozów mineralno-organicznych pod względem zawartości niklu. Zawartość ołowiu w nawozach jest o 80-90% niższa niż wartość dopuszczalna dla nawozów mineralno-organicznych. Zawartość chromu i kadmu w mieszankach nawozowych NMO I-V oraz NMO VIII przekracza wartości normowe. Najwyższym stężeniem danych pierwiastków cechują się nawozy, w skład których wchodzi kwas fosforowy(V). Nawozy NMO VI i VII, do których został dodany kwas azotowy(V) spełniają wymagania normowe odnośnie zawartości chromu i kadmu.

Tabela 25. *Zawartość metali ciężkich w nawozach (czerwonym kolorem zaznaczono przekroczone wartości dopuszczalne)*

Nawóz	Ni	Cr	Pb	Cd
	mg/kg s.m.			
NMO I	31,2±0,6	168±0,2	18,9±0,4	10,3±0,4
NMO II	39,1±0,1	197±3	20,4±0,8	12,3±0,4
NMO III	35,4±0,6	211±5	24,5±1,3	12,7±0,4
NMO IV	50,2±0,1	229±14	26,2±1,7	13,0±1,2
NMO V	55,2±0,5	246±7	24,2±0,6	14,6±0,2
NMO VI	47,7±0,1	81,5±0,3	12,7±0,9	1,60±0,06
NMO VII	45,1±0,2	77,0±4,2	10,8±0,3	1,54±0,14
NMO VIII	50,7±0,4	131±0,3	15,2±0,6	7,46±0,12
Dopuszczalne wartości	60	100	140	5

Jak wynika z rysunku 29, Ni w nawozach pochodzi z surowców alternatywnych oraz kwasu fosforowego(V). Głównym źródłem Pb w uzyskanych nawozach jest osad ściekowy, z którym wprowadzano 82-100% danego pierwiastka. Natomiast, wiekszość Cd (58-76%) oraz Cr (43-73%) w nawozach NMO I-V i VIII pochodzi z kwasu fosforowego(V).





***Rysunek 29**. Udział metali ciężkich w nawozach pochodzących z różnych surowców*

Na podstawie wyników badań nawóz NMO VI został wytypowany do badań w skali wielkolaboratoryjnej jako cechujący się najlepszymi parametrami użytkowymi. Dodatkowo, wytypowana została mieszanka nawozowa NMO VIII, skład której został zmodyfikowany poprzez zmniejszenie ilości kwasu fosforowego(V) w celu ograniczenia wprowadzenia metali ciężkich (głównie Cr i Cd) do produktu końcowego.

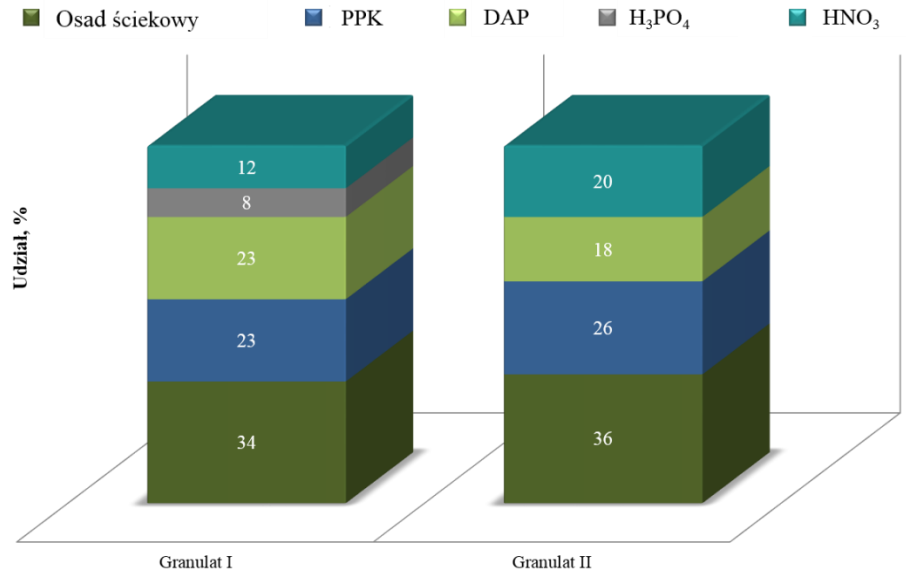
12.2. Wytwarzania nawozów w skali wielkolaboratoryjnej

W celu weryfikacji parametrów procesu, przeprowadzono proces granulacji wybranych mieszanek nawozowych w skali wielkolaboratoryjnej. Granulacji zostały poddane mieszanki nawozowe NMO VIII, zwana dalej granulat I, oraz NMO VI, zwana dalej granulat II. Procedura

wytwarzania nawozów została przeprowadzona zgodnie z opisem w rozdziale 10.20. Skład mieszanek nawozowych przedstawiono w tabeli 26, a udział poszczególnych składników w nawozach na rysunku 30.

Tabela 26. *Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów*

Nawóz	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
Granulat I	Osad ściekowy	300	1,8	4,33	6,69
	PPK	200			
	DAP	200			
	H_3PO_4 (67%)	100			
	HNO_3 (55%)	200			
	Woda	80			
Granulat II	Osad ściekowy	300	1,7	3,98	6,40
	PPK	220			
	DAP	160			
	HNO_3 (55%)	320			
	Woda	400			



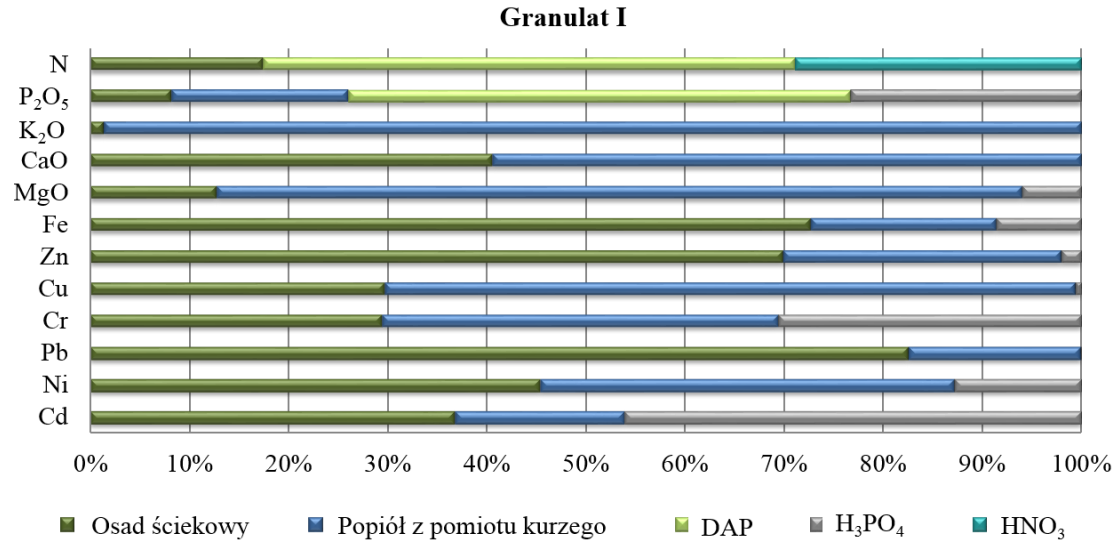
Rysunek 30*. Udział poszczególnych składników w składzie nawozów granulowanych w skali wielkolaboratoryjnej (w przeliczeniu na 100% surowców)*

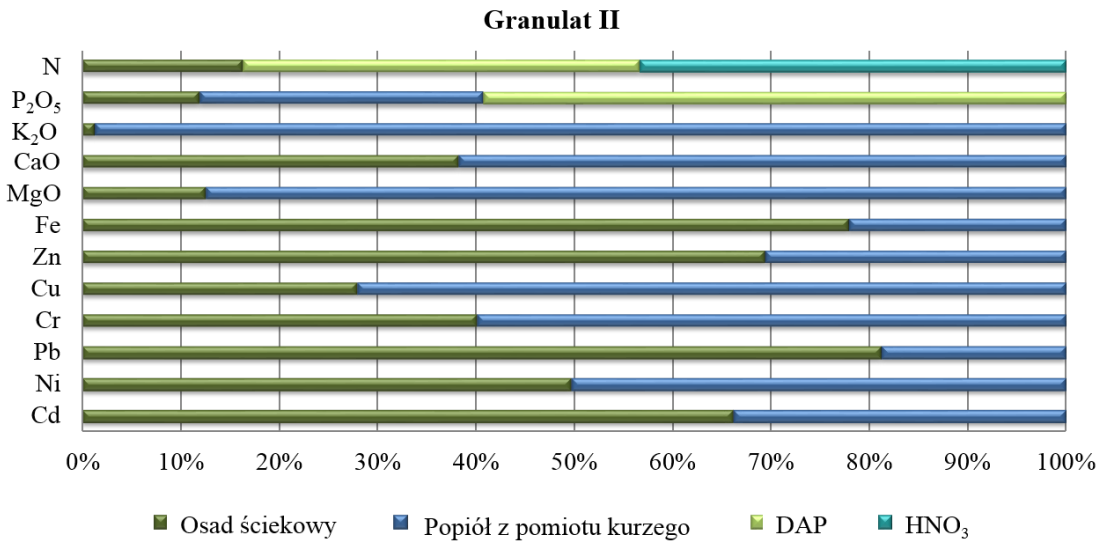
Ilość fazy ciekłej, która pozwala na całkowite zgranulowanie mieszaniny została obliczona na podstawie wyników badań laboratoryjnych. Podczas procesu granulacji I mieszanina kwasów fosforowego(V) i azotowego(V) była natryskiwana na surowce sypkie jak w przypadku granulacji w skali laboratoryjnej. Natomiast w procesie granulacji II faza ciekła została wprowadzona za pomocą pompy dozującej w sposób ciągły. Sposób dozowania fazy ciekłej nie wpłynął znacząco na ilość zużytego roztworu do granulacji. Stosunek fazy stałej do fazy ciekłej wynosił 1,8 i 1,7 odpowiednio w procesie granulacji I i II. Po zakończeniu procesu granulacji uzyskane granule zostały wysuszone i podane analizie fizyko-chemicznej, wyniki której przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27. *Zawartość wybranych pierwiastków w nawozach granulowanych otrzymanych w skali wielkolaboratoryjnej (czerwonym kolorem zaznaczono przekroczone wartości dopuszczalne)*

Parametr		Granulat I	Granulat II
N	% s.m.	6,08±0,42	6,80±0,58
P_2O_5		25,2±0,4	19,8±0,2
P_2O_5 rozp. w wodzie		16,3±0,4	9,54±0,77
P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu pH=7		24,9±0,8	18,6±0,11
K_2O		5,91±0,42	6,21±0,18
CaO		5,08±0,04	5,67±0,04
MgO		2,34±0,03	2,52±0,03
Fe		0,949±0,012	0,995±0,008
Zn	mg/kg s.m.	1276±10	1978±10
Cu		283±9	319±11
Cr		104±1	65,5±2,6
Ni		40,8±1,1	37,4±0,2
Pb		50,6±2,0	45,1±0,6
Cd		3,06±0,07	<1

Całkowita zawartość składników pokarmowych w uzyskanych nawozach wynosi 37,2% i 32,8% dla granulatu I i granulatu II. Udział azotu oraz fosforu w nawozach pochodzących z surowców alternatywnych stanowi odpowiednio ok. 16% i 40%. W przypadku potasu, 100% danego składnika pokarmowego pochodzi ze źródeł odnawialnych (rysunek 31). Uzyskane produkty charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością związków fosforu. Zawartość form fosforu rozpuszczalnych w wodzie stanowi 64,7% całkowitej zawartości P_2O_5 dla granulatu I i 48,2% w przypadku granulatu II. Zawartość związków fosforu rozpuszczalnych w cytrynianie amonu wynosi powyżej 90% całkowitej zawartości fosforu, co potwierdza dobrą przydatność nawozową uzyskanych produktów.





Rysunek 31. *Udział poszczególnych pierwiastków w nawozach pochodzących z różnych surowców*

Nawozy charakteryzują się wystarczająca do zadeklarowania zawartością Ca, Mg, Fe, Zn oraz Cu. Ponad 90% drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów w przypadku granulatu I i 100% w przypadku granulatu II pochodzi z surowców odnawialnych (rysunek 31).

Granulat I spełnia wymagania normowe stawiane nawozom mineralno-organicznym pod względem zawartości metali ciężkich z wyjątkiem Cr. Zawartość Cr można zredukować poprzez zmniejszenie ilości surowców odpadowych lub kwasu fosforowego(V) w składzie danego nawozu. Granulat II charakteryzuje się zawartością metali ciężkich poniżej wartości dopuszczalnych.

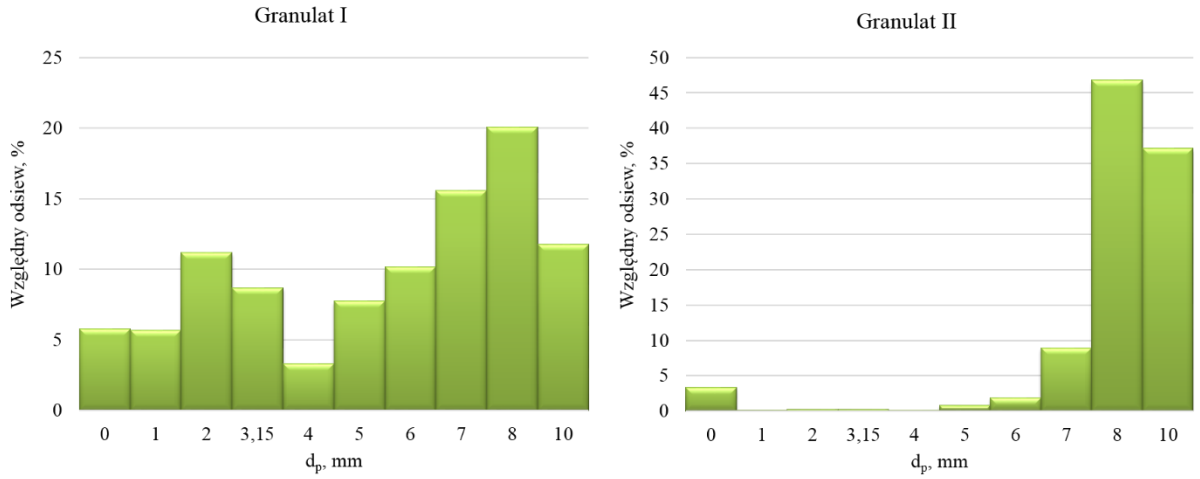
Na rysunku 32 przedstawione są zdjęcia nawozów granulowanych w skali wielkolaboratoryjnej. Można zaobserwować, że nawóz I zawiera granule o różnych rozmiarach i nieregularnych kształtach. W przypadku produktu nawozowego II granule cechują się jednorodnością pod względem rozmiaru.

Granulat I Granulat II

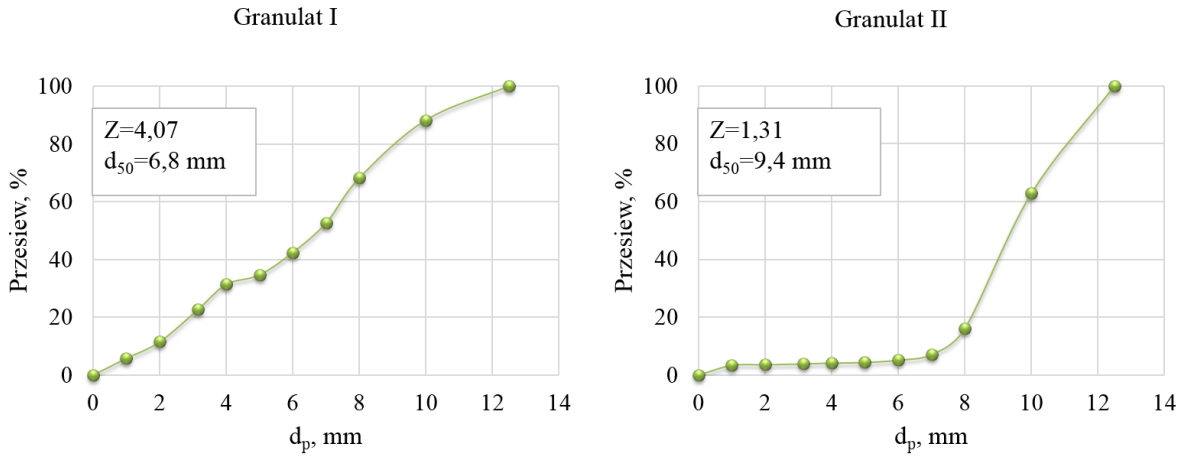
Rysunek 32. *Zdjęcia nawozów granulowanych w skali wielkolaboratoryjnej*

Różnice w rozmiarach granul nawozów potwierdzone zostały wynikami analizy sitowej (rysunek 33) i mogą wynikać ze sposobu wprowadzania fazy ciekłej podczas procesu granulacji. Stosowanie pompy dozującej w przypadku granulacji II pozwala na bardziej równomierne dozowanie cieczy, a co za tym idzie powstawanie granul o regularnych kształtach. Największy udział w granulacie I mają frakcje odsiewu o rozmiarze ziaren 7-8 mm (15,6%), 8-10 mm (20,1%), i 10-12,5 mm (11,8%). W przypadku granulatu II udział frakcji odsiewu >8 mm wynosi 84%.

Na podstawie krzywych ziarnowych przedstawionych na rysunku 34 określone zostały średnica miarodajna d_{10} oraz średnica przeciętna d_{60} granul i obliczono wskaźniki różnoziarnistości uzyskanych nawozów. Wartości te spełniają warunek $1 \leq Z \leq 5$ dla granulatu I i granulatu II, co oznacza, że obydwa nawozy są klasyfikowane jako równoziarniste.



Rysunek 33. *Względny odsiew poszczególnych klas ziarnowych*



Rysunek 34. *Krzywe ziarnowe nawozów*

Gęstość nasypowa odgrywa znaczącą rolę podczas mechanicznego rozsiewu nawozów. Uzyskane produkty cechują się stosunkowo niską gęstością nasypową, która wynosi 0,56 kg/dm^3 dla granulatu I i 0,50 kg/dm^3 dla granulatu II. Dla porównania nawozy mineralne charakteryzują się

gęstością nasypową w zakresie 0,85-1,1 kg/dm^3. Natomiast, gęstość nasypowa dla nawozów mineralno-organicznych (z osadem ściekowym, obornikiem, torfem) mieści się w zakresie 0,61-1,0 kg/dm^3 [275].

Podsumowanie

Z przeprowadzonych wstępnych badań wynika, że przygotowane formulacje nawozowe na bazie osadów ściekowych podlegają procesowi granulacji roztworem kwasów, a otrzymane z nich nawozy mineralno-organiczne charakteryzują się dobrymi parametrami nawozowymi:

- całkowita zawartość NPK > 20%;
- zawartość przyswajalnych form fosforu (rozpuszczalnych w cytrynianie amonu pH=7) >70%
- zawartość CaO i MgO >2%;
- zawartość Fe >0,5%, Zn i Cu >0,01%.

Nie spełnione zostały wymagania odnoście zawartość Cd i Cr w niektórych nawozach. Mając na uwadze fakt, że głównym źródłem Cd i Cr w uzyskanych nawozach jest kwas fosforowy(V), w kolejnych etapach badań został on zastąpiony kwasem siarkowym(VI). Dodatkowo, w celu ograniczenia zawartości czynników przeszkadzających w końcowych produktach, ilość popiołu z pomiotu kurzego została ograniczona w składzie nawozów, a osad ściekowy Kędzierzyn-Koźle zamieniono na osad ściekowy Żywiec, cechujący się mniejszą zawartością Cd i Cr.

Parametry procesu granulacji nawozów na bazie osadów ściekowych zostały zweryfikowane w skali wielkolaboratoryjnej, w wyniku czego uzyskano nawozy charakteryzujące się dobrymi właściwościami fizyko-chemicznymi.

13. Wytwarzanie formulacji nawozowych o dedykowanym składzie

Rośliny mają zróżnicowane zapotrzebowanie na składniki pokarmowe. Zależy to między innymi od budowy systemu korzeniowego roślin oraz okresu wegetacji. Najczęściej zasobność gleby nie pokrywa wymagań pokarmowych roślin. Dlatego, aby uzyskać optymalny plon niezbędne jest prawidłowe określenie potrzeb pokarmowych konkretnej uprawy i na ich podstawie, dobór odpowiedniego nawozu oraz jego dawki [276]. Potrzeby pokarmowe są wyznaczane na podstawie ilości składników odżywczych pobieranych przez rośliny na 1 tonę plonu, z uwzględnieniem plonu pobocznego. W tabeli 28 zamieszczono wymagania pokarmowe dla rozpatrywanych roślin.

Tabela 28. *Wymagania pokarmowe dla wybranych roślin na 1 tonę plonu [277].*

Roślina	**N**	**P_2O_5**	**K_2O**	**N:P:K**
	kg/ha			
Rzepak ozimy	80	34,3	111,4	2,3:1:3,3
Kukurydza	20,1	9,4	24,7	2,1:1:2,6
Słonecznik	37,4	24,9	110	1,5:1:4,4

W pracy podjęto próbę wytwarzania wieloskładnikowych nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie do trzech upraw roślin (rzepak, kukurydza, słonecznik). Podstawowym celem badań było opracowanie receptur nawozów, które spełniają wymagania stawiane nawozom mineralno-organicznym, zgodnie z rozporządzeniem, a jednocześnie charakteryzują się stosunkiem głównych składników pokarmowych, wymaganym przez konkretne rośliny i całkowitą zawartością NPK powyżej 20% charakterystyczną dla nawozów mineralnych. Dodatkowo, dążono do maksymalnego udziału surowców odpadowych w składzie nawozów, zgodnie z założeniami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Na podstawie wymagań pokarmowych roślin dla każdej z trzech upraw opracowano 8 receptur nawozów. Spośród nawozów uzyskanych w skali laboratoryjnej wybrano te, które charakteryzują się najkorzystniejszymi właściwościami dla odpowiedniej uprawy i proces ich granulacji powtórzono w skali wielkolaboratoryjnej. Otrzymane nawozy scharakteryzowano pod kątem właściwości fizyko-chemicznych oraz pod względem efektywności nawozowej.

13.1. Wyniki badań surowców odpadowych

Do badań nad wytwarzaniem nawozów dedykowanych wykorzystano suszony osad ściekowy Żywiec oraz popioły po spaleniu pomiotu kurzego i słomy lnianej w celu wzbogacenia nawozów w składniki pokarmowe i mikroelementy pochodzące ze źródeł odnawialnych. Aby uzyskać bezpieczny pod kątem bakteriologicznym i parazytologicznym nawóz, osad ściekowy został poddany badaniom na obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella* oraz na zawartość żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.* i *Toxocara sp.*. Wyniki badań wykazały, że osad ściekowy Żywiec nie stwarza zagrożenia sanitarnego.

W Polsce jak i w większości krajów europejskich zawartość trwałych substancji organicznych w osadach ściekowych i popiołach przeznaczonych do przyrodniczego wykorzystania nie jest limitowana. Jednakże, niektóre doniesienia literaturowe wskazują na możliwą wysoką zawartość toksycznych związków organicznych w tego typu odpadach, które mogą szkodliwie oddziaływać na środowisko i ludzi [10,278,279]. Z tego powodu, surowce odpadowe wyselekcjonowane do wytwarzania nawozów dedykowanych zostały podane analizie na zawartość 17 kongenerów PCDD/F, 6 kongenerów PCB o właściwościach niepodobnych do dioksyn oraz 16 WWA, które są uważane za najbardziej toksyczne [280,281]. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 29-31.

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że osad ściekowy Żywiec charakteryzuje się bardzo niską zawartością dioksyn i furanów, która wynosi 4,1 ng TEQ/kg. Dla przykładu, zgodnie z ustawodawstwem Niemiec, Portugalii i Czech, dopuszczalna zawartość PCDD/F w osadach ściekowych przeznaczonych do przyrodniczego zagospodarowania wynosi 100 ng TEQ/kg, w Luxemburgu wartością limitowaną jest 20 ng TEQ/kg [282]. W popiele po spaleniu pomiotu kurzego wykryto 9 z 17 kongenerów PCDD/F, a w popiele ze słomy lnianej jedynie 8. Sumaryczna

zawartość dioksyn i furanów dla danych surowców została obliczona z uwzględnieniem górnego limitu oznaczania niewykrytych kongenerów. Wartości te są na bardzo niskim poziomie.

***Tabela 29**. Zawartość PCDD/F w surowcach odpadowych*

Oznaczany kongener PCDD/F	Zawartość, ng/kg	Wartość cząstkowa TEQ, ng/kg	Zawartość, ng/kg	Wartość cząstkowa TEQ, ng/kg	Zawartość, ng/kg	Wartość cząstkowa TEQ, ng/kg
	Osad ściekowy		Popiół z pomiotu kurzego		Popiół ze słomy lnianej	
2,3,7,8-TeCDD	1,4	1,4	LOQ	0,015	LOQ	0,0090
1,2,3,7,8-PeCDD	0,62	0,62	LOQ	0,011	LOQ	0,011
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,32	0,032	LOQ	0,0020	LOQ	0,0021
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,3	0,13	0,19	0,019	0,074	0,0074
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,2	0,12	LOQ	0,0025	LOQ	0,0023
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	24	0,24	1,4	0,014	0,66	0,0066
OCDD	130	0,039	3,7	0,0011	1,9	0,00057
2,3,7,8-TeCDF	2,5	0,25	8,4	0,84	0,079	0,0079
1,2,3,7,8-PeCDF	2,6	0,078	0,019	0,00057	LOQ	0,00027
2,3,4,7,8-PeCDF	2,2	0,66	0,076	0,023	0,047	0,014
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,9	0,19	LOQ	0,0026	0,058	0,0058
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,3	0,13	LOQ	0,0033	LOQ	0,0029
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,08	0,0080	LOQ	0,0024	LOQ	0,0024
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,3	0,13	LOQ	0,0024	LOQ	0,0024
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8,2	0,082	0,35	0,0035	0,17	0,0017
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,90	0,0090	0,037	0,00037	LOQ	0,00025
OCDF	2,5	0,00075	1,9	0,00057	1,1	0,00033
Wynik oznaczenia podany jako WHO-PCDD/F-TEQ		**4,1**		**0,94**		**0,077**
LOQ podana jako WHO- PCDD/F-TEQ dla sumy kongenerów		0,088		0,047		0,039

Zawartość sumaryczna 6 kongenerów PCB dla osadu ściekowego wynosi 11 µg/kg. Dla porównania dopuszczalna zawartość Σ6 PCB dla osadów ściekowych kierowanych do gleby w Luxemburgu i Austrii wynosi 200 µg/kg [282]. Popioły z pomiotu kurzego i słomy lnianej cechują się bardzo niską zawartością Σ6 PCB, osiągając wartości odpowiednio 0,38 µg/kg i 0,066 µg/kg.

***Tabela 30**. Zawartość PCB o właściwościach nie podobnych do dioksyn w surowcach odpadowych*

Oznaczany kongener PCB	Zawartość, µg/kg		
	Osad ściekowy	Popiół z pomiotu kurzego	Popiół ze słomy lnianej
PCB 28	4,6	0,34	0,037
PCB 52	1,2	0,022	0,011
PCB 101	0,71	0,0089	0,0087
PCB 138	0,65	0,0044	0,0031
PCB 153	2,9	0,0051	0,0048
PCB 180	0,72	0,0029	0,0018
Zawartość sumaryczna	**11**	**0,38**	**0,066**
LOQ (podano dla zawartości sumarycznej)	0,00930	0,00062	0,00051

Zawartość WWA w badanym osadzie ściekowym wynosi 5502 µg/kg. Spośród 16 WWA największy udział w sumie oznaczonych związków mają piren (21%), fluoranten (13%),

benzo(b)fluoranten (10%) i fenantren (10%). W literaturze naukowej podawane są wartości WWA dla osadów ściekowych znajdujące się w granicach 29-56700 µg/kg i są uzależnione od pochodzenia osadu i procesów jego przeróbki [281]. Popioły po spaleniu pomiotu kurzego i słomy lnianej charakteryzują się bardzo niską zawartością WWA odpowiednio 20 µg/kg i 24 µg/kg.

Tabela 31. *Zawartość WWA w surowcach odpadowych*

Nazwa związku	Zawartość, µg/kg		
	Osad ściekowy	**Popiół z pomiotu kurzego**	**Popiół ze słomy lnianej**
naftalen	123	5,5	6,6
acenaftylen	6,4	1,0	2,7
acenaften	52	2,5	6,5
fluoren	261	5,7	3,7
fenantren	537	2,8	2,8
antracen	56	0,25	0,11
fluoranten	733	0,59	0,80
piren	1154	0,50	0,41
benz(a)antracen	283	0,14	0,060
chrysen	374	0,30	0,11
benzo(b)fluoranten	562	0,17	0,080
benzo(k)fluoranten	196	0,09	0,070
benzo(a)piren	359	0,080	0,060
indeno(1,2,3-cd)piren	311	0,11	0,080
dibenzo(ah)antracen	64	0,070	0,050
benzo(ghi)perylen	431	0,16	0,060
Suma	**5502** ± 1100	**20** ± 4,0	**24** ± 4,8

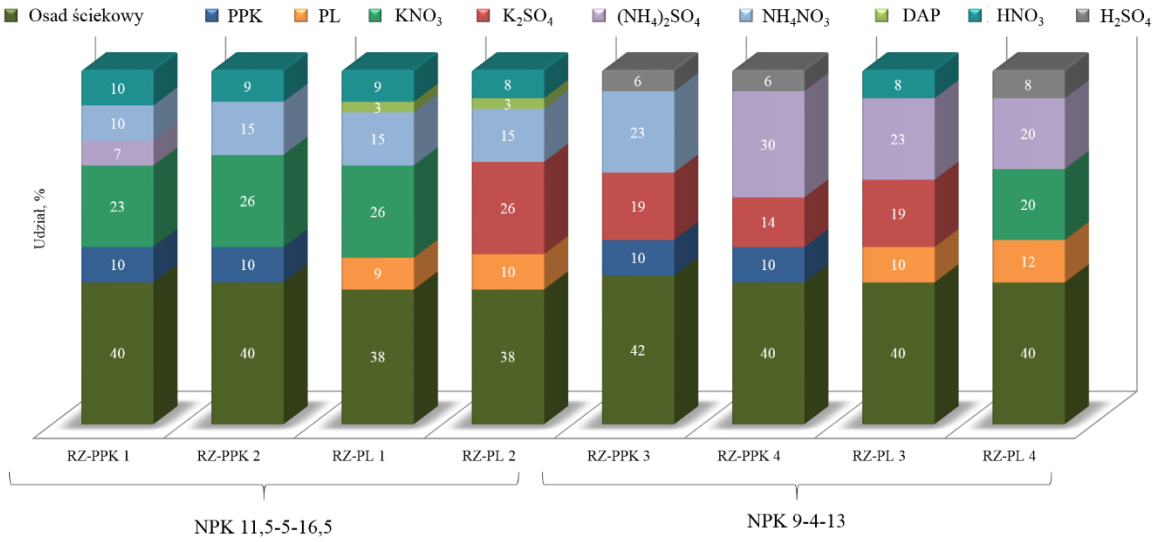
13.2. Nawozy dedykowane w skali laboratoryjnej

13.2.1. Nawozy pod uprawę rzepaku

Do uprawy rzepaku opracowano receptury nawozów mineralno-organicznych o dwóch formulacjach nawozowych: NPK 11,5-5-16,5 i NPK 9-4-13. Dla każdej formulacji wytworzono po 4 nawozy, z których dwa zawierały popiół po spaleniu pomiotu kurzego (PPK), a reszta popiół po spaleniu słomy lnianej (PL). Skład mieszanek nawozowych przedstawiono w tabeli 32, a udział poszczególnych komponentów zamieszczono na rysunku 35.

Tabela 32. *Skład mieszanek nawozowych pod uprawę rzepaku oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów*

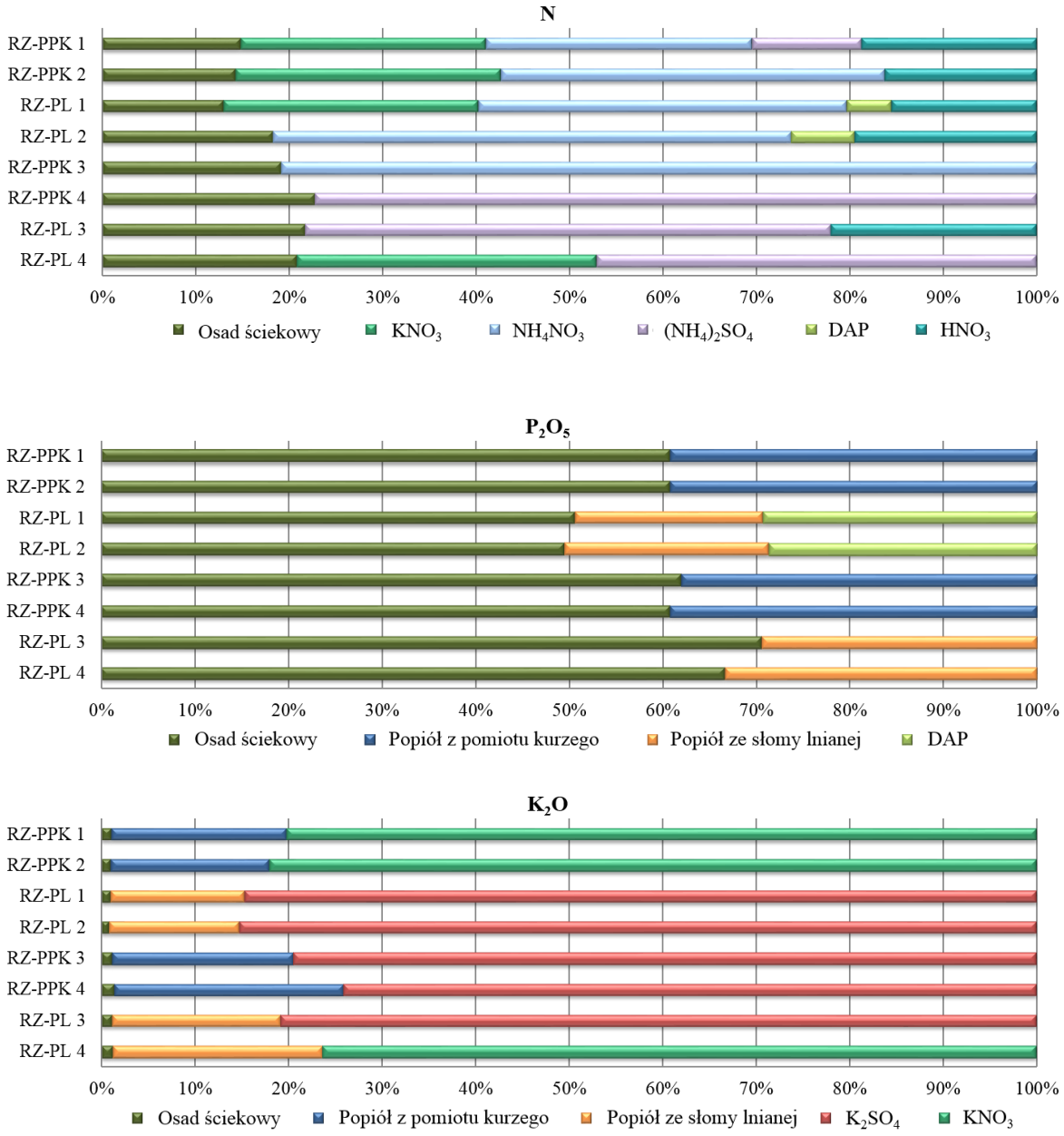
Nawóz	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
NPK 11,5-5-16,5					
RZ-PPK 1	Osad ściekowy	40	2,2	4,42	5,64
	PPK	10			
	NH_4NO_3	10			
	KNO_3	23			
	$(NH_4)_2SO_4$	7			
	HNO_3 (55%)	18,2			
	Woda	22			
RZ-PPK 2	Osad ściekowy	40	2,4	2,85	6,51
	PPK	10			
	NH_4NO_3	15			
	KNO_3	26			
	HNO_3 (55%)	16,4			
	Woda	22			
RZ-PL 1	Osad ściekowy	38	2,4	3,30	6,35
	PL	9			
	NH_4NO_3	15			
	DAP	3			
	KNO_3	26			
	HNO_3 (55%)	16,4			
	Woda	22			
RZ-PL 2	Osad ściekowy	38	2,5	3,61	6,87
	PL	8			
	NH_4NO_3	15			
	DAP	3			
	KNO_3	26			
	H_2SO_4 (95%)	8,4			
	Woda	28			
NPK 9-4-13					
RZ-PPK 3	Osad ściekowy	42	2,5	3,10	5,69
	PPK	10			
	NH_4NO_3	23			
	K_2SO_4	19			
	H_2SO_4 (95%)	6,3			
	Woda	32			
RZ-PPK 4	Osad ściekowy	40	2,3	2,30	5,92
	PPK	10			
	K_2SO_4	14			
	$(NH_4)_2SO_4$	30			
	H_2SO_4 (95%)	6,3			
	Woda	34			
RZ-PL 3	Osad ściekowy	40	2,1	3,80	5,09
	PPK	8			
	K_2SO_4	19			
	$(NH_4)_2SO_4$	23			
	HNO_3 (55%)	18,2			
	Woda	24			
RZ-PL 4	Osad ściekowy	40	2,3	3,01	5,85
	PL	12			
	KNO_3	20			
	$(NH_4)_2SO_4$	20			
	H_2SO_4 (95%)	8,4			
	Woda	31			



***Rysunek 35**. Udział poszczególnych składników w składzie nawozów pod uprawę rzepaku (w przeliczeniu na 100% surowców)*

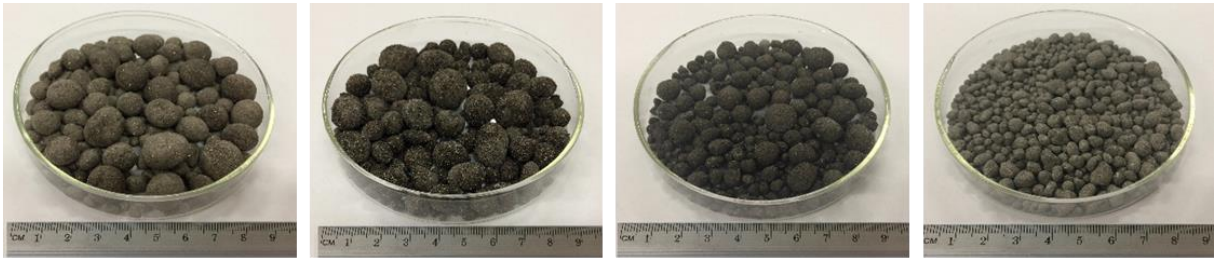
Skład mieszanek nawozowych został dobrany na podstawie charakterystyki poszczególnych komponentów. Ze względu na wysokie zapotrzebowanie rzepaku na azot i potas, do mieszanek nawozowych dodano wysokoskoncentrowane nawozy mineralne. Ich rodzaj oraz ilość zostały dobrane tak, aby uzyskać produkty o założonych formulacjach nawozowych.

Zawartość osadu ściekowego w nawozach pod uprawę rzepaku wynosiła 38-42%. Jest to minimalny udział osadu ściekowego, który pozwala na uzyskanie końcowego produktu o zawartości materii organicznej 20%. Udział popiołów po spaleniu pomiotu kurzego i słomy lnianej wahał się od 9% do 12%, w zależności od mieszanki nawozowej. We wszystkich nawozach z wyjątkiem RZ-PL 1 i RZ-PL 2 fosfor pochodził wyłącznie z surowców odnawialnych. Ze względu na niższą zawartość P_2O_5 w popiele po spaleniu słomy lnianej w porównaniu z popiołem z pomiotu kurzego, niezbędne było wzbogacenie mieszanek nawozowych RZ-PL 1 i RZ-PL 2 w fosfor pochodzący z surowców konwencjonalnych, aby otrzymać produkt o odpowiedniej charakterystyce (rysunek 36). Zawartość azotu pochodzącego z surowców odnawialnych w nawozach wynosiła 13-23%, a zawartość potasu stanowiła 15-26% całkowitej zawartości K_2O.



***Rysunek 36**. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców*

Na rysunku 37 przedstawiono zdjęcia granulowanych nawozów pod uprawę rzepaku. Nawozy różnią się między sobą pod względem rozmiaru ziaren, co jest związane ze składem poszczególnych nawozów i samym procesem granulacji. Zaobserwowano, że mieszanki nawozowe zawierające popiół po spaleniu pomiotu kurzego granulowały się łatwiej i szybciej w porównaniu z mieszankami zawierającymi popiół ze słomy lnianej.



RZ-PPK 3 RZ-PPK 4 RZ-PL 2 RZ-PL 4

***Rysunek 37**. Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę rzepaku*

Uzyskane nawozy charakteryzują się lekko kwaśnym i kwaśnym odczynem pH. Wartości pH 1% wyciągów wodnych nawozów wahają się od 5,09 do 6,87 (tabela 32).

Ze względu na różnice w zawartości składników pokarmowych w nawozach, które mogą wynikać z procesu wytwarzania, poboru próbek i analizy, w rozporządzeniu w sprawie nawozów [250] zostały określone tolerancje (dopuszczalne odchylenia) w zakresie deklarowania zawartości składników pokarmowych. Zgodnie z rozporządzeniem, tolerancje wyrażone jako wartości ujemne dla wieloskładnikowych nawozów wynoszą 1,1% masowych dla N, P_2O_5 i K_2O. Natomiast, całkowite odchylenie ujemne dla nawozów typu NPK nie może być większe od 1,9% od wartości zadeklarowanych.

Zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę rzepaku przedstawiono w tabeli 33. W przypadku nawozów o formulacji 11,5-5-16,5 nie występują znaczące różnice w zawartość głównych składników pokarmowych oprócz nawozów RZ-PPK 2 i RZ-PL 1, gdzie zawartość potasu jest o 1,5% niższa niż zakładano. Niemniej jednak, sumaryczne odchylenie od wartości zakładanych nie przekracza 1,9%.

W przypadku nawozów o formulacji 9-4-13 zawartości głównych składników pokarmowych znajdują się w zakresie tolerancji z wyjątkiem nawozu RZ-PL 3, gdzie sumaryczne odchylenie wynosi 2,29%.

Różnice w zawartościach głównych składników pokarmowych w nawozach w porównaniu z wartościami zakładanymi mogą być związane z niejednorodnością próbek surowców i nawozów oraz stratami azotu podczas procesu wytwarzania.

Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych w otrzymanych produktach mieści się w przedziale 23,7-33,1% i jest porównywalna z zawartością NPK w nawozach mineralnych takimi jak Amofoska (4-12-12) czy Lubofoska (4-10-18). Najbardziej zbliżonym stosunkiem NPK w porównaniu z wymaganym przez rzepak charakteryzują się nawozy RZ-PPK 1, RZ-PPK 2 i RZ-PL 3.

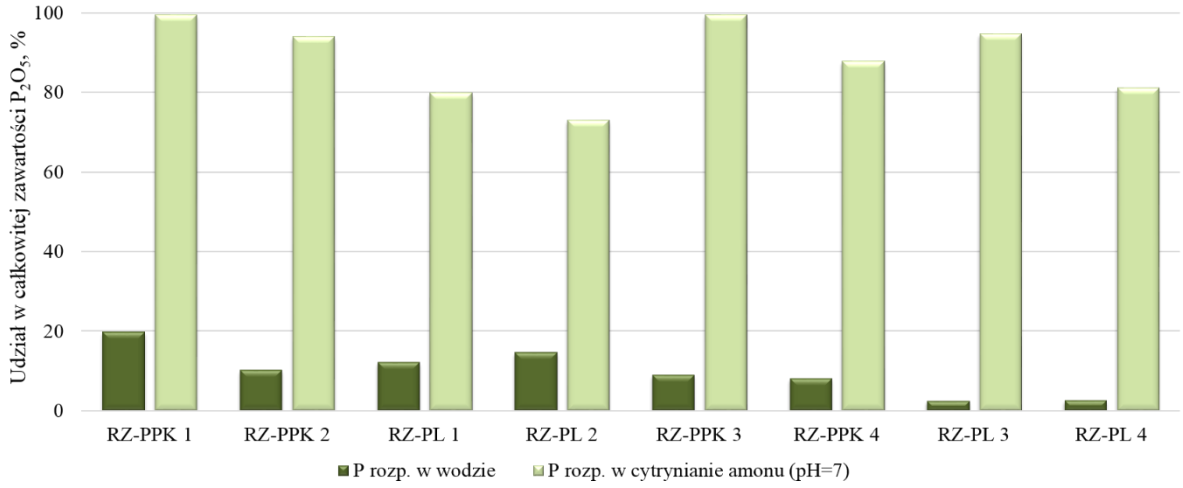
Tabela 33. *Zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę rzepaku*

	N	**P_2O_5**	**K_2O**	**Całkowita zawartość NPK**	**Stosunek NPK w nawozach**	**Wymagany stosunek NPK**
	% s.m.					
	NPK=11,5-5-16,5					
RZ-PPK 1	11,9±0,1	4,72±0,1	16,5±0,2	33,1	2,5:1:3,5	2,3:1:3,3
RZ-PPK 2	11,8±0,03	4,81±0,2	15,0±0,8	31,5	2,4:1:3,1	
RZ-PL 1	11,2±0,04	5,3±0,03	15,0±1,2	31,5	2,1:1:2,8	
RZ-PL 2	12,1±0,03	5,76±0,1	16,3±0,9	34,1	2,1:1:2,8	
	NPK=9-4-13					
RZ-PPK 3	9,43±0,04	4,53±0,3	16,0±1,1	30,0	2,1:1:3,5	
RZ-PPK 4	7,93±0,04	4,59±0,02	12,3±0,02	24,8	1,7:1:2,7	
RZ-PL 3	7,53±0,04	3,71±0,01	12,5±1,0	23,7	2,0:1:3,4	
RZ-PL 4	8,43±0,02	4,38±0,02	12,0±0,8	24,8	1,9:1:2,7	

Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w uzyskanych produktach przedstawiono w tabeli 34, a ich udział w całkowitej zawartości P_2O_5 na rysunku 38. Wszystkie nawozy cechują się niską zawartością związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie (3-20% całkowitej zawartości P_2O_5). Wynika to z faktu, że fosfor w nawozach pochodzi wyłącznie z surowców alternatywnych, gdzie znajduje się w formie nierozpuszczalnej w wodzie (fosfor organiczny, fosforan(V) żelaza/glinu, hydroksyapatyt). Natomiast zawartość form fosforu rozpuszczalnych w cytrynianie amonu w nawozach stanowi 73-99%, co świadczy o bardzo dobrej biodostępności fosforu. Nawozy RZ-PL 1 i RZ-PL 2 charakteryzują się nieznacznie wyższą zawartością rozpuszczalnych form fosforu w porównaniu z RZ-PL 3 i RZ-PL 4, co wynika z obecności w składzie tych nawozów wodorofosforanu(V) amonu.

Tabela 34*. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę rzepaku*

Nawóz	**Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie**	**Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu**
	% s.m.	
RZ-PPK 1	0,93±0,02	4,69±0,03
RZ-PPK 2	0,49±0,01	4,52±0,03
RZ-PL 1	0,64±0,23	4,23±0,05
RZ-PL 2	0,84±0,02	4,20±0,07
RZ-PPK 3	0,41±0,01	4,51±0,01
RZ-PPK 4	0,37±0,01	4,03±0,06
RZ-PL 3	0,10±0,01	3,51±0,04
RZ-PL 4	0,12±0,001	3,55±0,05



***Rysunek 38**. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę rzepaku*

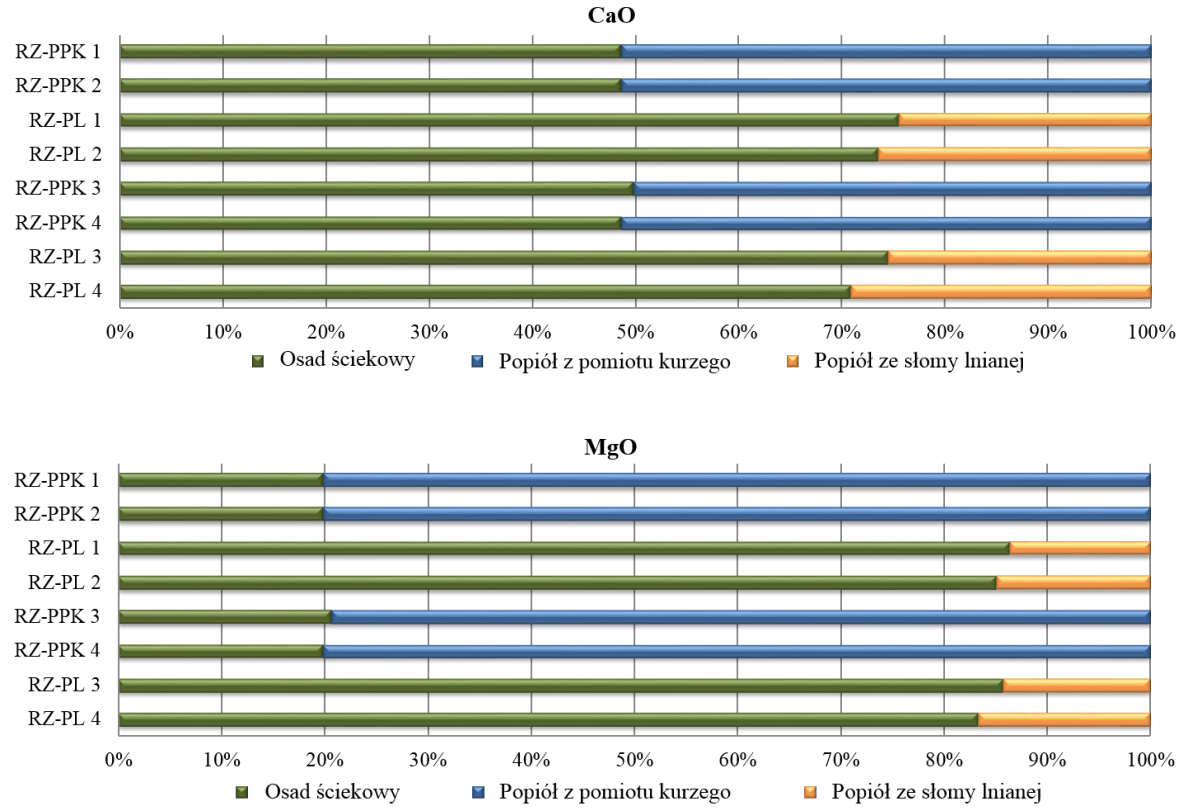
Otrzymane produkty zawierają duże ilości drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów (tabela 35). Zawartość wapnia waha się od 2,4% do 3,3% CaO i we wszystkich nawozach pierwiastek ten może być zadeklarowany jako drugorzędny składnik pokarmowy. Żaden nawóz nie charakteryzuje się wystarczającą do zadeklarowania zawartością magnezu. Produkty końcowe cechują się wysoką zawartością żelaza (2,8-3,5%). Zawartość cynku w nawozach mieści się w granicach 324-797 mg/kg, natomiast miedzi w zakresie 84-155 mg/kg. Fe oraz Zn mogą być zadeklarowane jako mikroskładniki pokarmowe we wszystkich nawozach. W przypadku Cu, tylko nawozy z popiołem z pomiotu kurzego (RZ-PPK 1, RZ-PPK 2, RZ-PPK 3, RZ-PPK 4) zawierają wystarczającą ilość tego mikroskładnika do zadeklarowania.

***Tabela 35**. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę rzepaku*

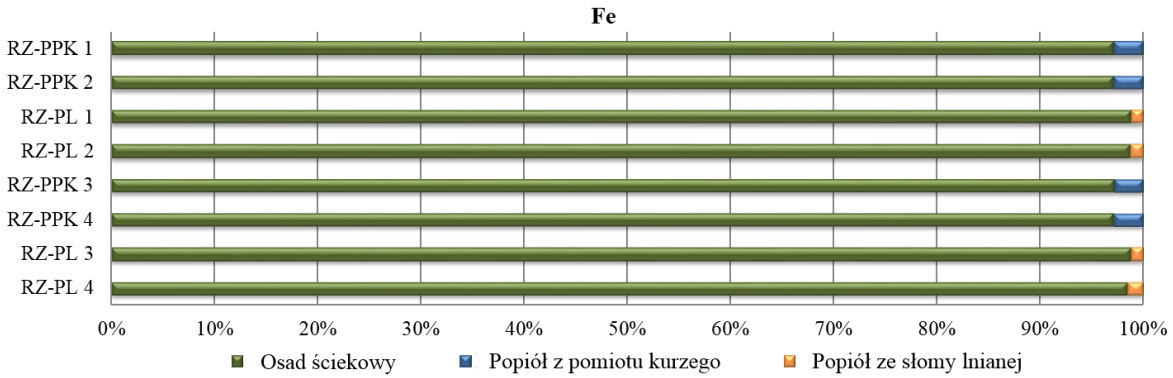
Nawóz	CaO	MgO	Fe	Zn	Cu
	% s.m.			mg/kg s.m.	
NPK=11,5-5-16,5					
RZ-PPK 1	2,4±0,3	1,8±0,09	2,8±0,3	541±12	146±4
RZ-PPK 2	2,5±0,3	1,9±0,1	3,0±0,01	797±37	150±2
RZ-PL 1	2,7±0,1	0,85±0,03	3,2±0,3	391±22	84±1
RZ-PL 2	3,3±0,02	1,0±0,02	3,2±0,02	324±2	92±0,2
NPK=9-4-13					
RZ-PPK 3	3,2±0,05	1,4±0,01	3,5±0,01	507±5	155±0,1
RZ-PPK 4	3,1±0,03	1,3±0,03	3,2±0,08	496±26	149±1
RZ-PL 3	2,9±0,09	0,84±0,1	3,2±0,3	408±19	87±0,3
RZ-PL 4	3,2±0,01	1,3±0,03	3,0±0,2	340±14	95±0,8

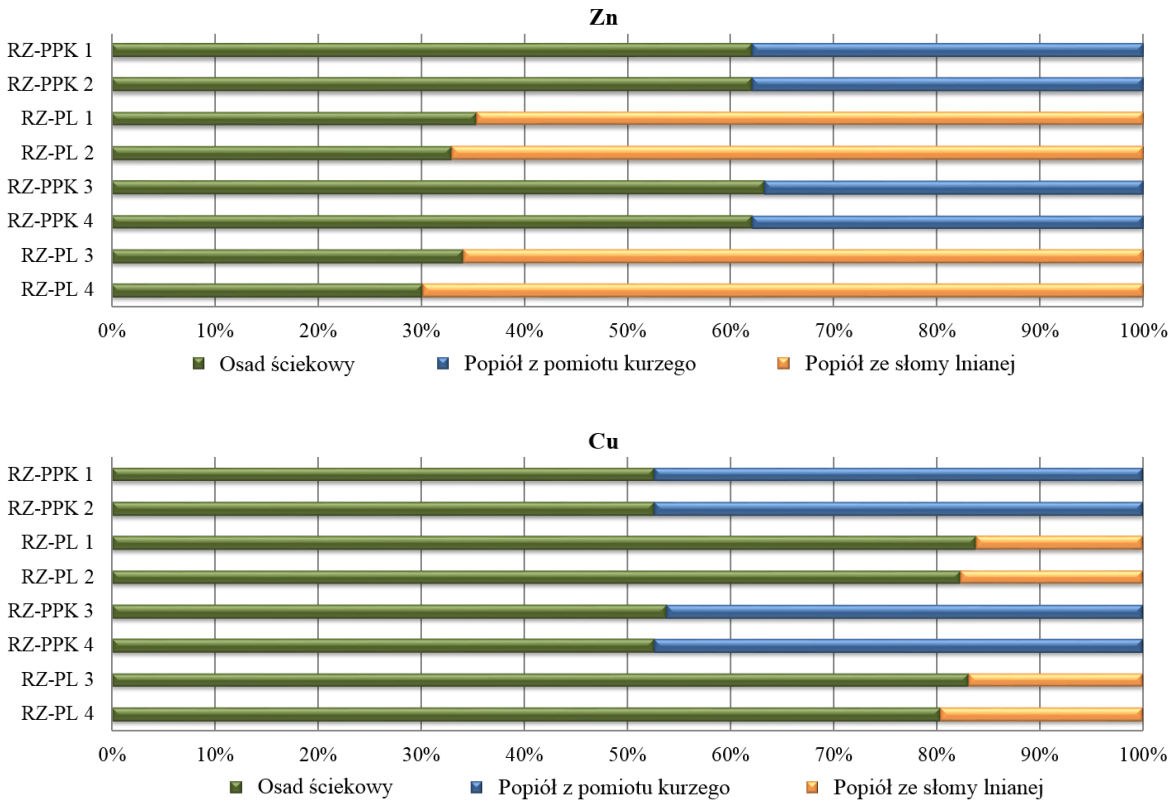
Warto podkreślić, że źródłem drugorzędnych składników pokarmowych (Ca, Mg) i mikroelementów (Fe, Zn, Cu) w nawozach są wyłącznie surowce alternatywne (rysunki 39, 40). Ponad 95% Fe we wszystkich mieszankach nawozowych pochodzi z osadu ściekowego. W mieszankach nawozowych zawierających popiół po spaleniu słomy lnianej >70% wapnia, >80% magnezu i >80% miedzi zostało wprowadzono z osadem ściekowym. W przypadku Zn głównym

źródłem danego pierwiastka jest popiół ze słomy lnianej. W mieszankach z dodatkiem popiołu z pomiotu kurzego, z popiołu pochodzi około 80% magnezu, 50% wapnia i 50% miedzi. Pozostałą ilość danych pierwiastków wprowadzono do nawozów z osadem ściekowym.



***Rysunek 39**. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców*





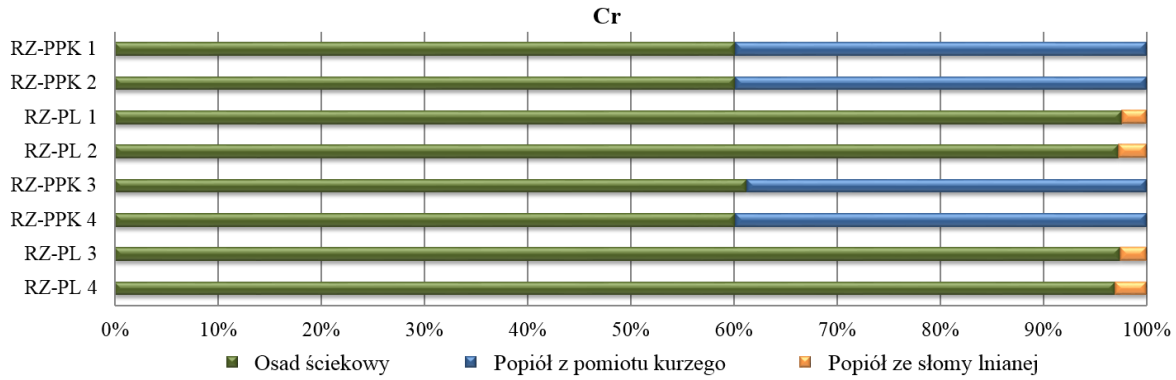
***Rysunek 40**. Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców*

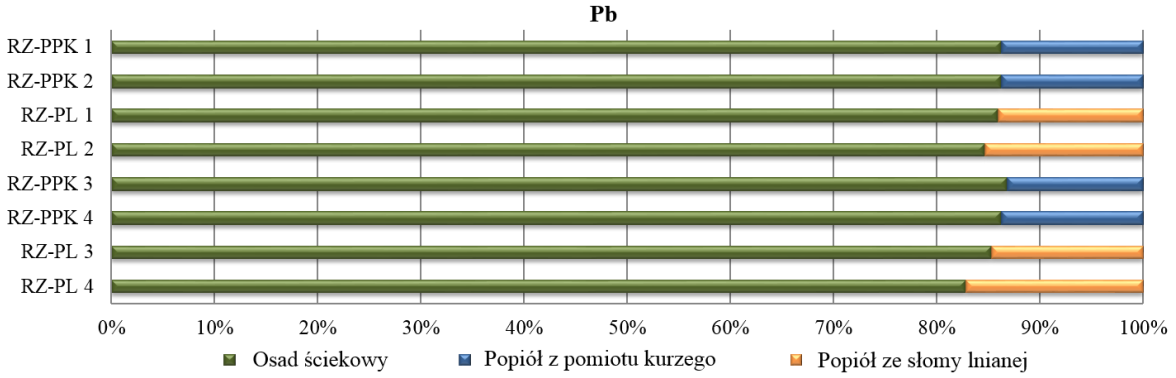
Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę rzepaku przedstawiono w tabeli 36. Wszystkie nawozy spełniają wymagania normowe dla nawozów mineralno-organicznych pod względem zawartości metali ciężkich. Co więcej, zawartość Hg i Pb w nawozach jest niższa, niż wartości dopuszczalne dla tych pierwiastków, odpowiednio o 63-85% i 85-89% w zależności od nawozu. Zawartość Ni w nawozach waha się od 38,5 mg/kg do 56,3 mg/kg. Uzyskane produkty, zawierające popiół po spaleniu pomiotu kurzego, charakteryzują się nieznacznie wyższym stężeniem Ni w porównaniu z nawozami, w skład których wchodzi popiół po spaleniu słomy lnianej. Zawartość Cr w nawozach mieści się w granicach 36,1-55,6 mg/kg, natomiast Cd w granicach 1,35-3,34 mg/kg.

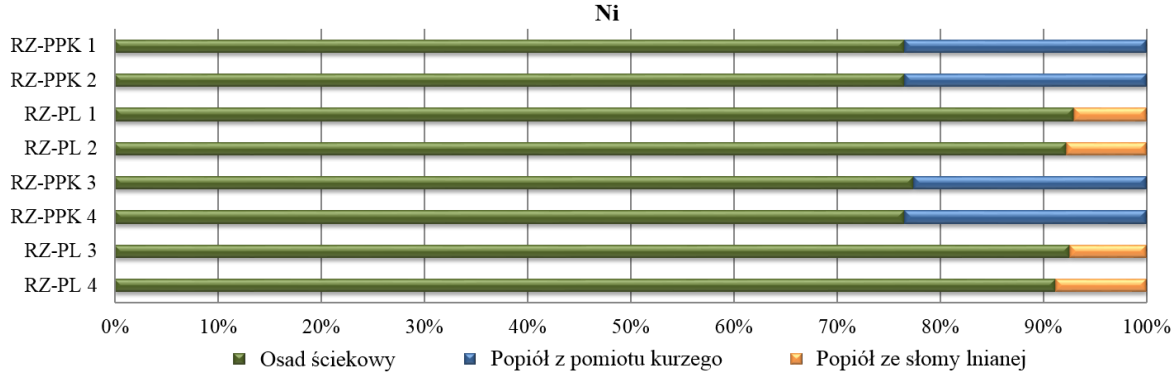
***Tabela 36.** Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę rzepaku*

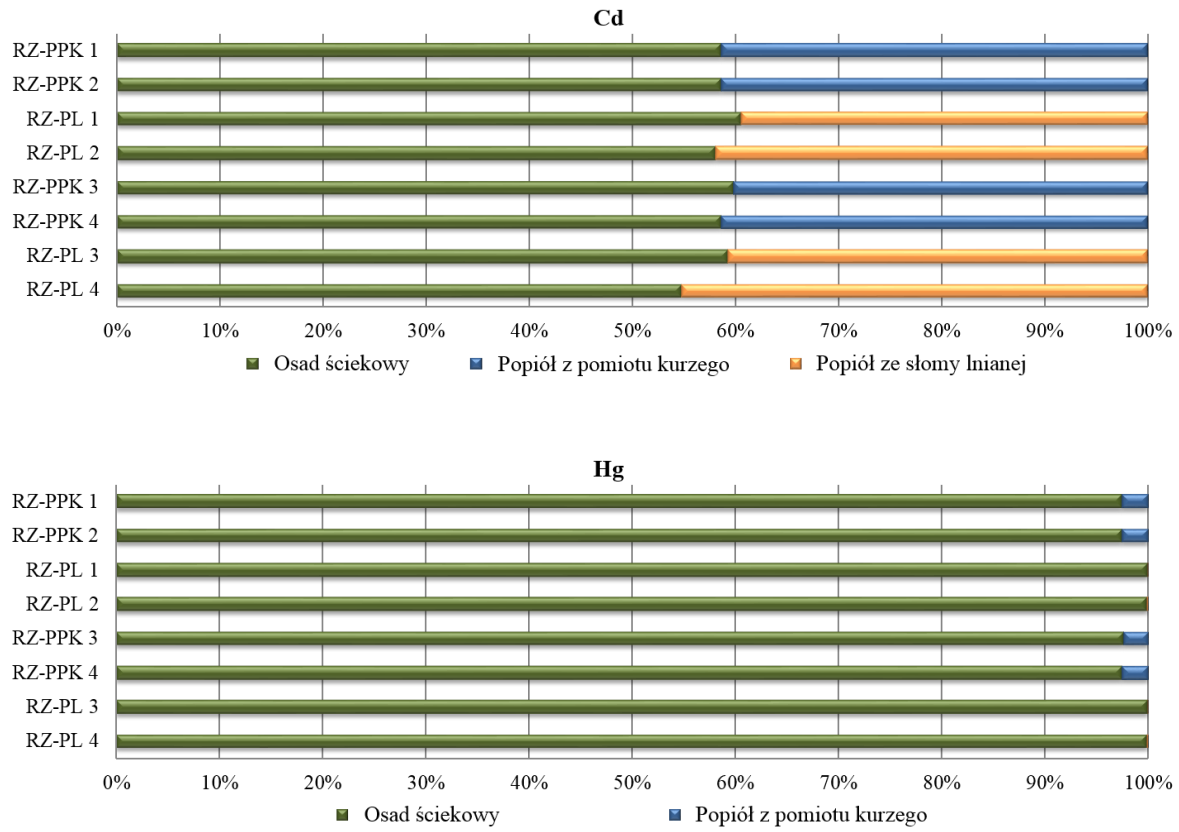
Nawóz	Cr	Pb	Ni	Cd	Hg
	mg/kg s.m.				
	NPK=11,5-5-16,5				
RZ-PPK 1	47,9±0,6	18,9±0,03	56,3±2,3	1,61±0,07	0,38±0,02
RZ-PPK 2	46,8±1,2	17,9±0,9	56,1±0,9	1,35±0,08	0,29±0,06
RZ-PL 1	38,0±0,8	19,6±0,8	38,5±0,9	2,68±0,23	0,34±0,01
RZ-PL 2	36,1±0,2	21,5±0,4	44,4±0,2	1,79±0,03	0,59±0,02
	NPK=9-4-13				
RZ-PPK 3	55,6±3,5	18,4±1,5	56,1±0,9	1,95±0,12	0,75±0,05
RZ-PPK 4	46,8±0,5	14,8±0,2	53,1±1,1	2,12±0,05	0,65±0,07
RZ-PL 3	42,3±0,3	15,2±1,5	41,4±0,1	3,34±0,28	0,49±0,03
RZ-PL 4	49,4±0,4	18,7±0,4	45,0±0,5	1,73±0,03	0,58±0,004
Dopuszczalne wartości	100	140	60	5	2

Jak wynika z rysunku 41, głównym źródłem metali ciężkich w nawozach mineralno-organicznych jest osad ściekowy. Udział Cr, Pb, Ni i Hg, które pochodzą z osadu w mieszankach nawozowych zawierających popiół po spaleniu słomy lnianej wynosi ponad 80%. W nawozach z popiołem z pomiotu kurzego udział ten waha się od 60%, w przypadku Cr, do 97% ,w przypadku Hg. Cd do mieszanek nawozowych jest wprowadzany zarówno z osadem ściekowym jak i popiołem z pomiotu kurzego i słomy lnianej.









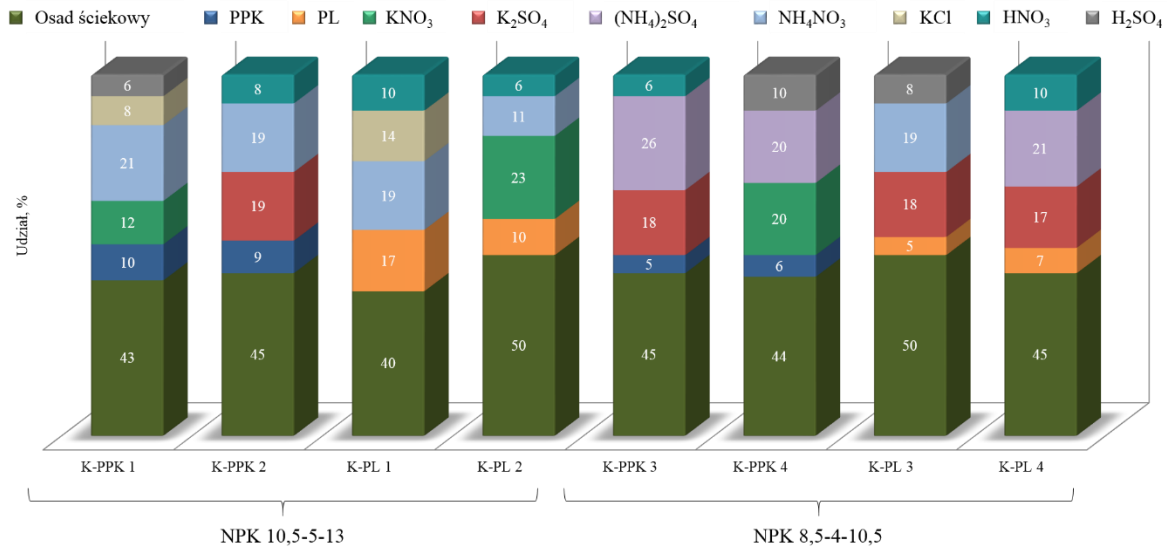
***Rysunek 41**. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców*

13.2.2. Nawozy pod uprawę kukurydzy

W kolejnych etapach badań opracowane zostały receptury nawozów dedykowanych pod uprawę kukurydzy o dwóch formulacjach nawozowych: NPK 10,5-5-13 i NPK 8,5-4-10,5. Dla każdej formulacji wytworzono 4 nawozy: 2 z dodatkiem popiołu po spaleniu pomiotu kurzego (PPK), a 2 z popiołem po spaleniu słomy lnianej (PL). Skład nawozów przedstawiono w tabeli 37, a udział poszczególnych składników zamieszczono na rysunku 42.

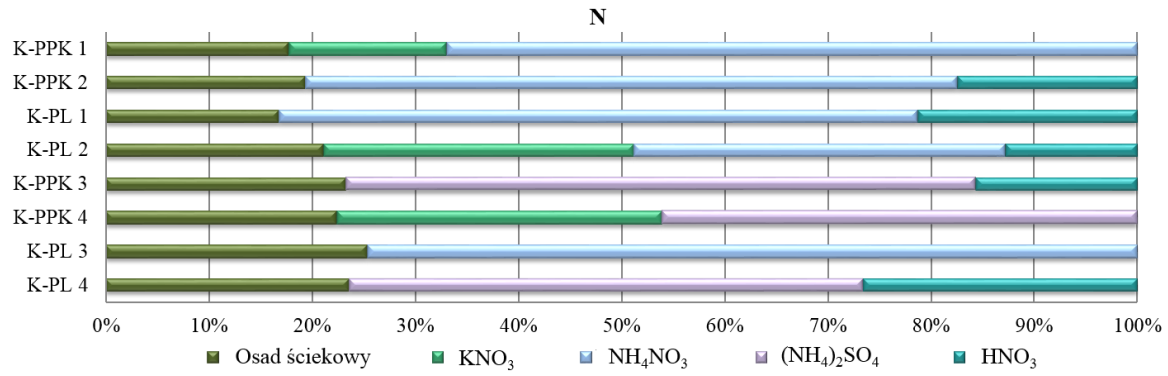
***Tabela 37**. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów*

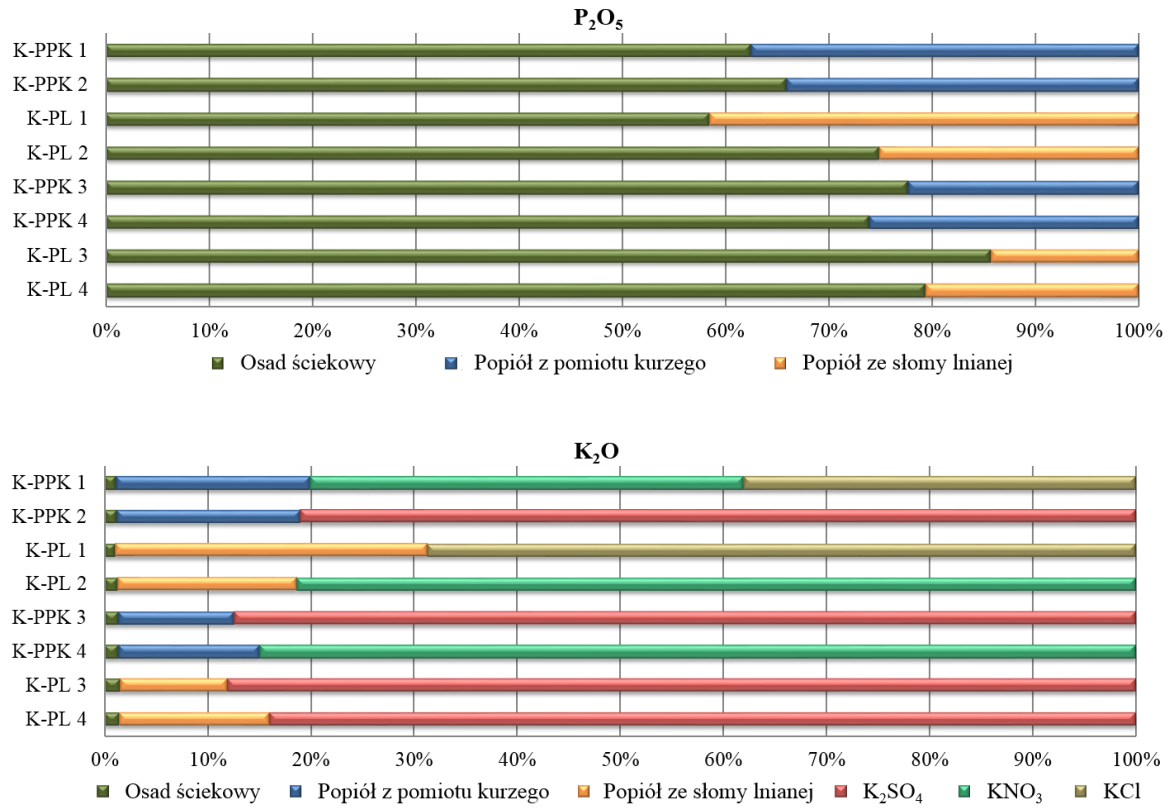
Nawóz	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
NPK=10,5-5-13					
K-PPK 1	Osad ściekowy	43	2,6	2,37	6,10
	PPK	10			
	NH_4NO_3	21			
	KNO_3	12			
	KCl	8			
	H_2SO_4 (95%)	6,3			
	Woda	30			
K-PPK 2	Osad ściekowy	45	2,3	2,66	5,96
	PPK	9			
	NH_4NO_3	19			
	K_2SO_4	19			
	HNO_3 (55%)	14,5			
	Woda	25			
K-PL 1	Osad ściekowy	40	2,2	3,06	7,49
	PL	17			
	NH_4NO_3	19			
	KCl	14			
	HNO_3 (55%)	18,2			
	Woda	23			
K-PL 2	Osad ściekowy	50	2,9	3,23	6,48
	PL	10			
	NH_4NO_3	11			
	KNO_3	23			
	HNO_3 (55%)	10,9			
	Woda	22			
NPK=8,5-4-10,5					
K-PPK 3	Osad ściekowy	45	2,4	3,44	5,97
	PPK	5			
	K_2SO_4	18			
	$(NH_4)_2SO_4$	26			
	HNO_3 (55%)	10,9			
	Woda	27			
K-PPK 4	Osad ściekowy	44	2,8	2,31	3,40
	PPK	6			
	KNO_3	20			
	$(NH_4)_2SO_4$	20			
	H_2SO_4 (95%)	10,5			
	Woda	22			
K-PL 3	Osad ściekowy	50	2,3	2,45	4,53
	PL	5			
	NH_4NO_3	19			
	K_2SO_4	18			
	H_2SO_4 (95%)	8,4			
	Woda	32			
K-PL 4	Osad ściekowy	45	2,3	3,38	5,21
	PL	7			
	K_2SO_4	17			
	$(NH_4)_2SO_4$	21			
	HNO_3 (55%)	18,2			
	Woda	31			



Rysunek 42. *Udział poszczególnych komponentów w nawozach pod uprawę kukurydzy (w przeliczeniu na 100% surowców)*

Zawartość surowców odnawialnych w składzie nawozów pod uprawę kukurydzy waha się od 50% do 60%, w zależności od mieszanki nawozowej. Ze względu na relatywnie wysokie zapotrzebowanie kukurydzy na azot i potas, odpowiednio 2,1 i 2,6 razy większe w stosunku do fosforu, mieszanki nawozowe wzbogacono w składniki mineralne pochodzące z nawozów konwencjonalnych w celu dopasowania zawartości NPK do założonych formulacji nawozowych. Jak przedstawiono na rysunku 43, 100% fosforu do nawozów wprowadzono z surowcami odpadowymi. Udział azotu pochodzącego ze źródeł odnawialnych stanowi ok. 21%, a udział potasu mieści się w zakresie 12-31% K_2O.





Rysunek 43. *Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych źródeł*

Zdjęcia uzyskanych nawozów pod uprawę kukurydzy przedstawiono na rysunku 44.

K-PPK 3 K-PL 3 K-PPK 1 K-PPK 2

Rysunek 44. *Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę kukurydzy*

Większość nawozów charakteryzuje się lekko kwaśnym oraz lekko zasadowym pH 1% wyciągów wodnych (5,97-7,49). W przypadku nawozów K-PPK 4 i K-PL 3 pH 1% wyciągów wodnych jest bardzo kwaśne (3,40-4,53), co jest związane ze zbyt dużą ilością kwasu siarkowego(VI) w nawozach w stosunku do ilości składników zasadowych, głównie popiołów (tabela 37).

Zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach przedstawiono w tabeli 38. Wszystkie nawozy cechują się zbliżoną do zakładanej lub nieznacznie wyższą zawartością fosforu i potasu. Występują różnice w zawartości azotu w nawozach K-PL 1 i K-PL 4, które mogą wynikać

ze strat azotu podczas procesu wytwarzania czy suszenia. We wszystkich nawozach sumaryczne odchylenie od wartości zakładanych nie przekraczają 1,9%.

Całkowita zawartość składników pokarmowych w nawozach pod uprawę kukurydzy mieści się w zakresie 21,9-28,7%. Nawozy spełniają wymagania odnośnie sumy głównych składników pokarmowych dla nawozów mineralnych (>20% NPK). Nawozy K-PPK 1, K-PL 2, K-PPK 4 i K-PL 3 cechują się najbardziej zbliżonym stosunkiem głównych składników pokarmowych do stosunku NPK pobieranego przez kukurydzę.

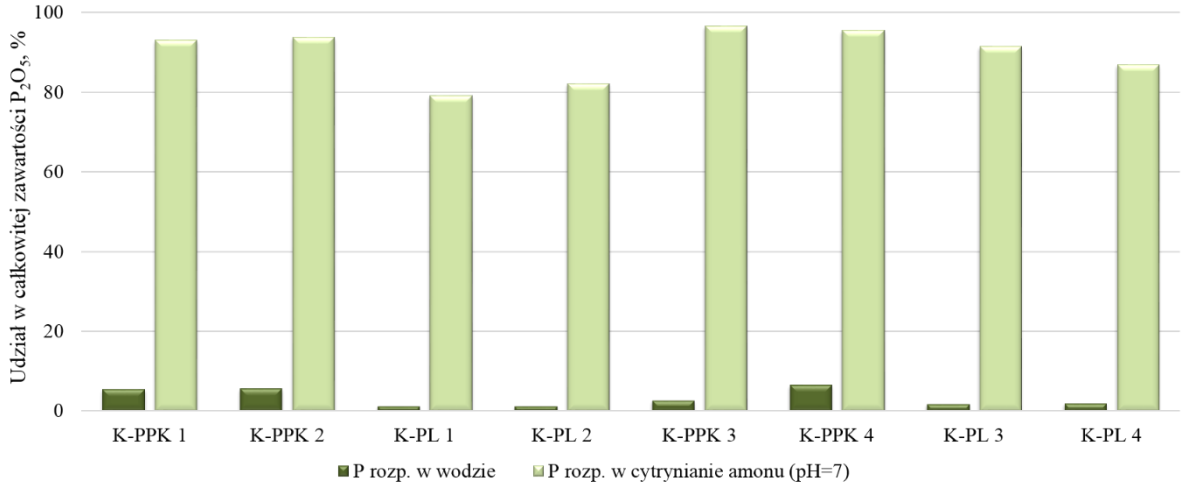
Tabela 38. *Zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę kukurydzy*

	N	**P_2O_5**	**K_2O**	**Całkowita zawartość NPK**	**Stosunek NPK w nawozach**	**Wymagany stosunek NPK**
	% s.m.					
	NPK=10,5-5-13					2,1:1:2,6
K-PPK 1	10,5±0,04	5,11±0,01	13,0±0,2	28,6	2,1:1:2,5	
K-PPK 2	9,90±0,04	5,10±0,01	13,3±0,4	28,3	1,9:1:2,6	
K-PL 1	9,41±0,04	5,23±0,05	12,9±0,1	27,6	1,8:1:2,5	
K-PL 2	10,2±0,03	4,89±0,01	13,7±0,2	28,7	2,1:1:2,8	
	NPK=8,5-4-10,5					
K-PPK 3	8,50±0,04	4,06±0,09	12,1±0,2	24,6	2,1:1:3,0	
K-PPK 4	8,84±0,04	4,44±0,05	11,1±0,2	24,3	2,0:1:2,5	
K-PL 3	9,01±0,04	4,21±0,0003	11,6±0,05	24,8	2,1:1:2,8	
K-PL 4	6,77±0,04	4,28±0,06	10,8±0,5	21,9	1,6:1:2,5	

Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach przedstawiono w tabeli 39, a udział w całkowitej zawartości P_2O_5 na rysunku 45. Wszystkie nawozy charakteryzują się bardzo niską zawartością form fosforu rozpuszczalnego w wodzie na poziomie 1,2-6,6% całkowitej zawartości P_2O_5. Natomiast, zawartość form fosforu rozpuszczalnych w roztworze cytrynianu amonu dla wszystkich nawozów wynosi powyżej 79% całkowitej zawartości fosforu. Biorąc pod uwagę fakt, że do roztworu cytrynianu amonu ekstrahowane są jony HPO_4^{2-} i $H_2PO_4^-$, które są pobierane przez rośliny, można wnioskować o dobrej przydatności nawozowej uzyskanych produktów.

Tabela 39*. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę kukurydzy*

Nawóz	**Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie**	**Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu (pH=7)**
	% s.m.	
K-PPK 1	0,28±0,0001	4,77±0,02
K-PPK 2	0,29±0,004	4,79±0,01
K-PL 1	0,064±0,002	4,14±0,04
K-PL 2	0,063±0,004	4,03±0,06
K-PPK 3	0,11±0,002	3,92±0,02
K-PPK 4	0,29±0,002	4,25±0,1
K-PL 3	0,080±0,001	3,86±0,03
K-PL 4	0,082±0,001	3,72±0,01



***Rysunek 45**. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę kukurydzy*

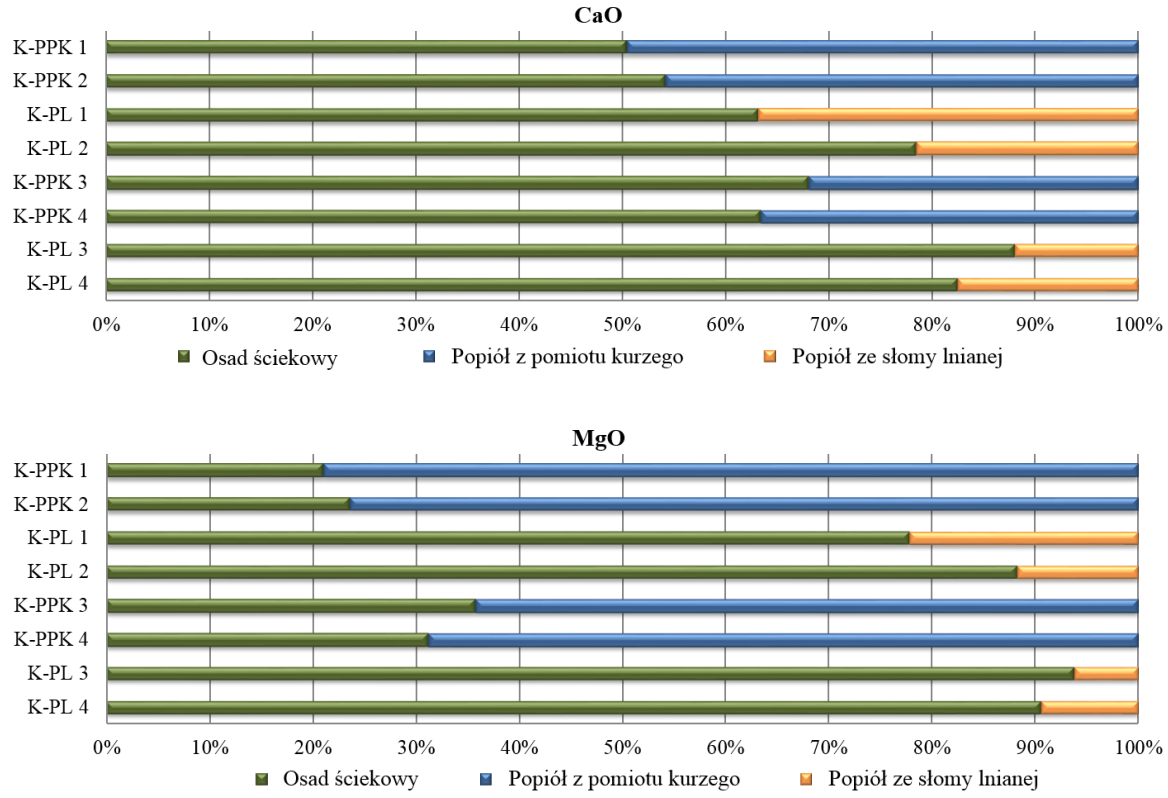
Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroskładników w nawozach pod uprawę kukurydzy przedstawiono w tabeli 40. Zawartość wapnia w uzyskanych produktach mieści się w zakresie 1,8-3,6% CaO, a magnezu 0,66-1,2% MgO. Wapń może być zadeklarowany jako drugorzędny składnik pokarmowy w nawozach z wyjątkiem nawozu K-PPK 3. Nawozy charakteryzują się podobną zawartością żelaza, która wynosi 3,2-3,6%. Zawartość cynku w nawozach kształtuje się na poziomie 412-551 mg/kg, natomiast miedzi 95-150 mg/kg. Żelazo, cynk oraz miedź w nawozach, z wyjątkiem K-PL 4, mogą być zadeklarowane jako mikroskładniki pokarmowe. W nawozie K-PL 4 zadeklarowane mogą być tylko żelazo i cynk.

***Tabela 40**. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę kukurydzy*

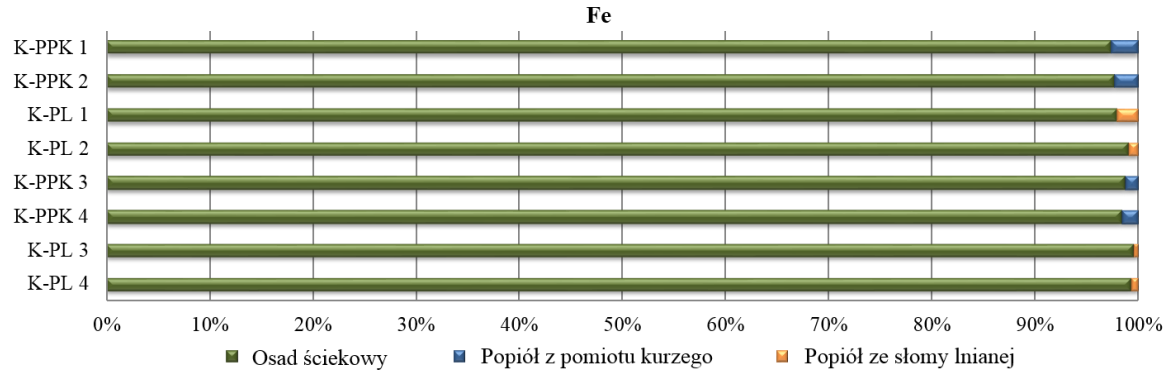
Nawóz	CaO	MgO	Fe	Zn	Cu
	% s.m.			mg/kg s.m.	
NPK=10,5-5-13					
K-PPK 1	2,7±0,001	1,2±0,01	3,2±0,01	456±26	150±0,03
K-PPK 2	2,2±0,04	1,1±0,02	3,4±0,03	551±7	149±1
K-PL 1	3,6±0,1	1,1±0,01	3,2±0,03	445±5	106±1
K-PL 2	3,6±0,02	1,0±0,01	3,6±0,02	458±7	107±1
NPK=8,5-4-10,5					
K-PPK 3	1,8±0,1	0,77±0,003	3,3±0,04	449±4	115±1
K-PPK 4	2,5±0,1	0,81±0,0002	3,6±0,03	474±13	126±0,4
K-PL 3	2,5±0,1	0,66±0,03	3,6±0,1	433±4	102±1
K-PL 4	3,3±0,02	0,78±0,02	3,4±0,01	412±5	95±2

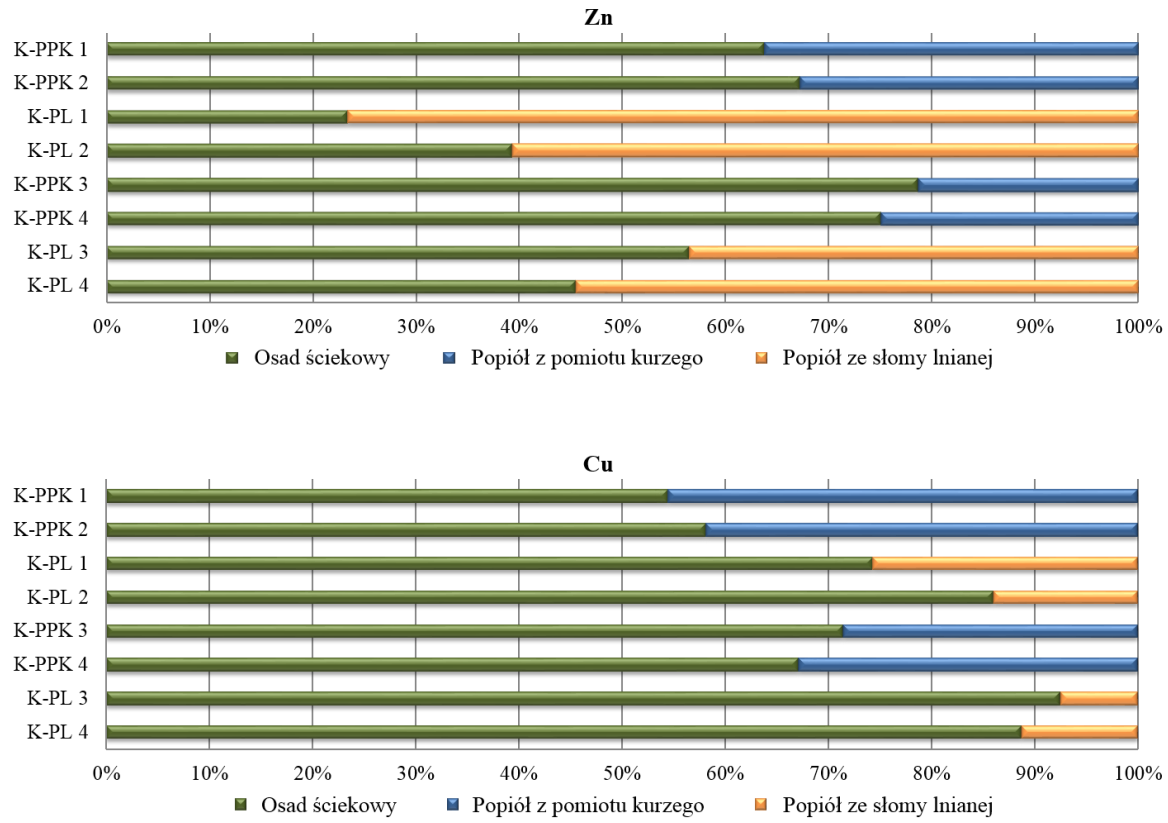
Drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy w nawozach pochodzą wyłącznie z surowców odnawialnych (rysunki 46, 47), a ich zawartości zależą od udziału poszczególnych surowców w składzie nawozów. We wszystkich nawozach ponad 97% żelaza wprowadzono z osadem ściekowym. W mieszankach nawozowych z dodatkiem popiołu z pomiotu kurzego większość wapnia (50-67%), cynku (63-78%) i miedzi (54-72%) również pochodzi z osadu ściekowego. Natomiast,

głównym źródłem magnezu jest popiół z pomiotu kurzego. W przypadku mieszanek nawozowych zawierających popiół ze słomy lnianej udział drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów pochodzących z osadu ściekowego stanowi 63-88% dla CaO, 77-93% dla MgO, 23-56% dla Zn i 74-88% dla Cu.



***Rysunek 46**. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzące z różnych surowców*





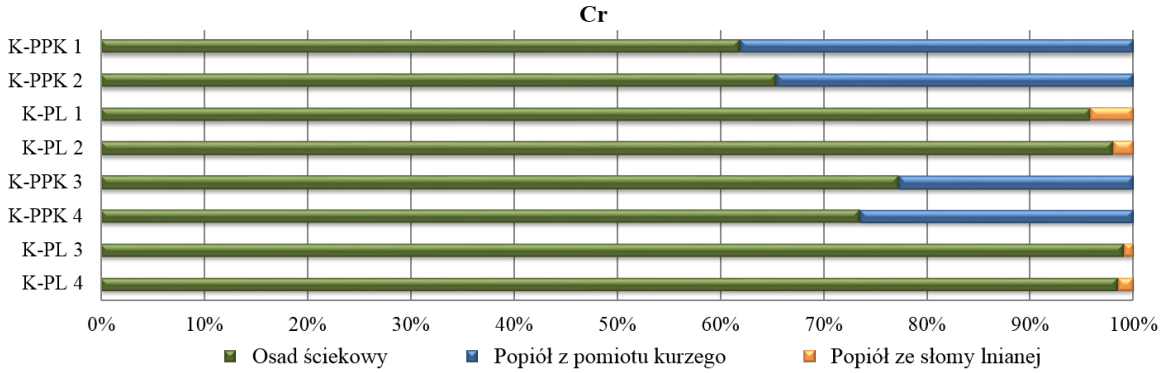
***Rysunek 47**. Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych źródeł*

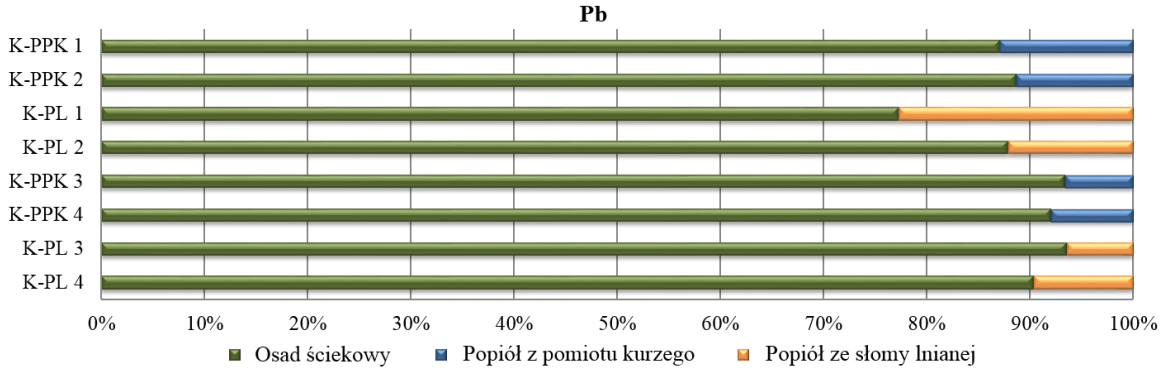
Nawozy pod uprawę kukurydzy spełniają wymagania normowe pod kątem zawartości metali ciężkich (tabela 41). Zawartość chromu i niklu mieści się odpowiednio w zakresie 45,0-77,5 mg/kg i 49,3-58,9 mg/kg. Zawartość ołowiu wynosi jedynie 10-15% wartości dopuszczalnej, a zawartość kadmu 30-40% wartości dopuszczalnej. Wszystkie nawozy cechują się zbliżoną zawartością rtęci na poziomie 0,40-0,53 mg/kg.

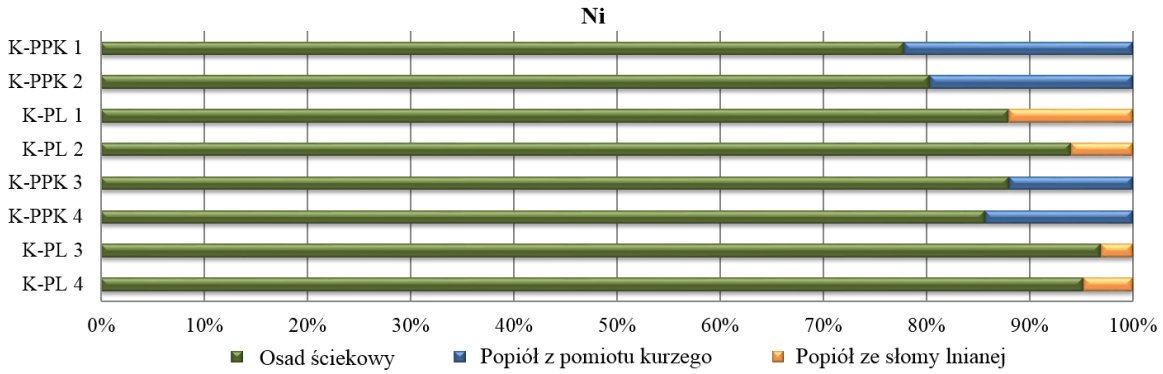
***Tabela 41**. Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy*

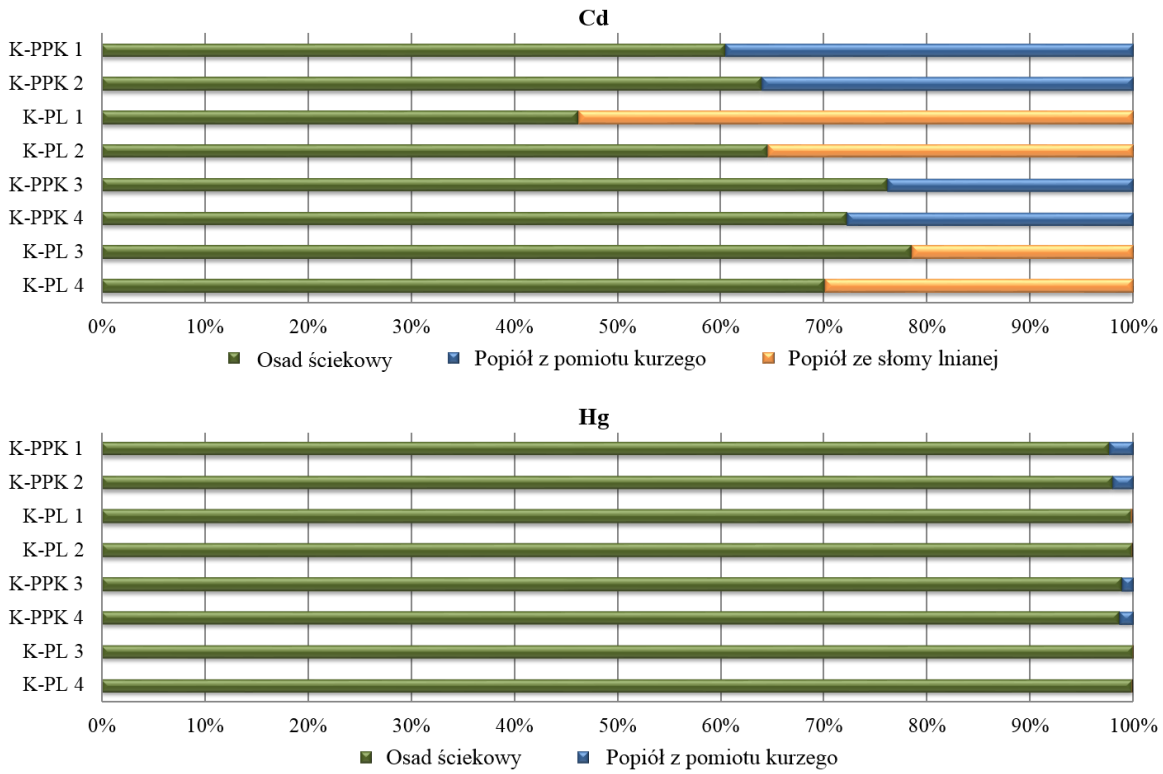
Nawóz	Cr	Pb	Ni	Cd	Hg
	mg/kg s.m.				
	NPK=10,5-5-13				
K-PPK 1	65,8±1,1	17,8±0,2	58,9±0,5	2,00±0,16	0,44±0,04
K-PPK 2	72,1±0,5	17,8±0,4	58,6±0,1	1,76±0,18	0,48±0,05
K-PL 1	45,0±1,0	20,7±0,2	49,3±1,2	1,76±0,19	0,53±0,05
K-PL 2	56,2±1,4	20,1±0,03	54,1±0,4	2,01±0,19	0,40±0,04
	NPK=8,5-4-10,5				
K-PPK 3	65,4±1,8	14,5±1,0	53,0±0,8	1,78±0,17	0,41±0,04
K-PPK 4	61,2±1,2	14,5±0,2	54,5±0,6	1,51±0,18	0,40±0,04
K-PL 3	77,5±0,5	16,7±0,2	53,4±1,1	1,76±0,16	0,51±0,05
K-PL 4	76,9±1,0	16,9±0,2	50,9±1,9	1,89±0,003	0,44±0,04
Dopuszczalne wartości	100	140	60	5	2

Głównym źródłem metali ciężkich w nawozach jest osad ściekowy, który odpowiada za wprowadzenie >60% Cr, >75% Pb, >75% Ni oraz >98% Hg w odniesieniu do całkowitej zawartości tych pierwiastków (rysunek 48). Znacząca ilość Cr (23-48%) pochodzi również z popiołu z pomiotu kurzego. Cd do nawozów jest wprowadzany z osadem ściekowym, popiołem z pomiotu kurzego i ze słomy lnianej. Maksymalne ilości Cd pochodzące z wyżej wymienionych surowców stanowią odpowiednio 78%, 40% i 54%.





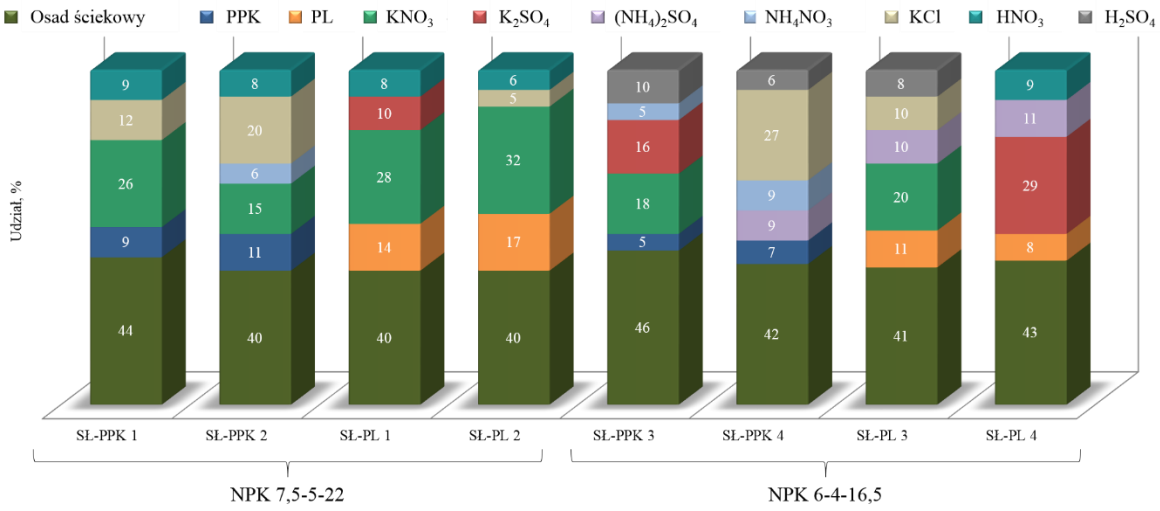




***Rysunek 48**. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych surowców*

13.2.3. Nawozy pod uprawę słonecznika

Opracowane zostały receptury nawozów o dedykowanym składzie pod uprawę słonecznika o zawartości głównych składników pokarmowych 7,5-5-22 oraz 6-4-17,5. Tabela 42 przedstawia skład wytworzonych nawozów wraz z zawartością wilgoci i pH uzyskanych produktów. Udział poszczególnych komponentów w składzie nawozów zamieszczono na rysunku 49.



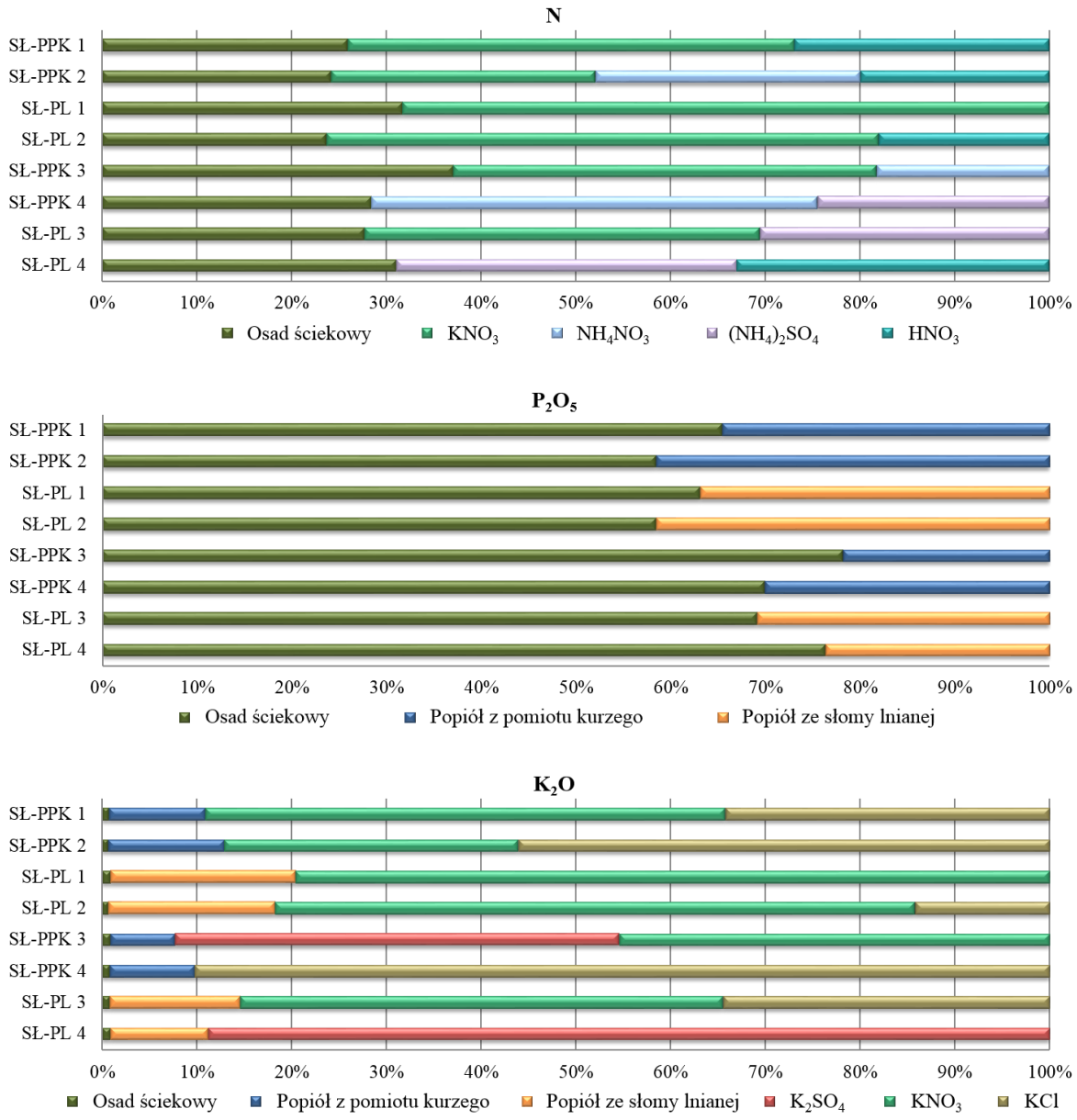
***Rysunek 49**. Udział komponentów w składzie nawozów pod uprawę słonecznika*

***Tabela 42**. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów*

Nawóz	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
NPK=7,5-5-22					
SŁ-PPK 1	Osad ściekowy	44	2,0	3,61	5,65
	PPK	9			
	KNO_3	12			
	KCl	26			
	HNO_3 (55%)	16,4			
	Woda	30			
SŁ-PPK 2	Osad ściekowy	40	2,0	3,10	6,57
	PPK	11			
	NH_4NO_3	6			
	KCl	20			
	KNO_3	15			
	HNO_3 (55%)	14,5			
	Woda	32			
SŁ-PL 1	Osad ściekowy	40	2,0	3,33	8,18
	PL	14			
	K_2SO_4	10			
	KNO_3	28			
	HNO_3 (55%)	14,5			
	Woda	31			
SŁ-PL 2	Osad ściekowy	40	2,1	3,94	8,11
	PL	17			
	KCl	5			
	KNO_3	32			
	HNO_3 (55%)	10,9			
	Woda	33			
NPK=6-4-17,5					
SŁ-PPK 3	Osad ściekowy	46	2,3	2,20	3,62
	PPK	5			
	NH_4NO_3	5			
	K_2SO_4	16			
	KNO_3	18			
	H_2SO_4 (95%)	10,4			
	Woda	29			
SŁ-PPK 4	Osad ściekowy	40,5	2,3	3,06	6,32
	PPK	6,5			
	NH_4NO_3	8,5			
	$(NH_4)_2SO_4$	8			
	KCl	26,5			
	H_2SO_4 (95%)	6,3			
	Woda	33			
SŁ-PL 3	Osad ściekowy	41	1,9	2,64	5,75
	PL	11			
	KCl	10			
	KNO_3	20			
	$(NH_4)_2SO_4$	10			
	H_2SO_4 (95%)	8,3			
	Woda	39			
SŁ-PL 4	Osad ściekowy	43	1,8	2,42	6,16
	PL	9			
	K_2SO_4	29			
	$(NH_4)_2SO_4$	11			
	HNO_3 (55%)	16,4			
	Woda	38			

Zawartość osadu ściekowego w nawozach mieści się w zakresie 40-46%, a udział popiołu z pomiotu kurzego i słomy lnianej stanowi 5-17%, w zależności od formulacji nawozowej. Słonecznik ma bardzo wysokie zapotrzebowanie na potas ponad 4-krotnie wyższe w stosunku do fosforu. W związku z tym duży udział w mieszankach nawozowych ma chlorek potasu cechujący się najwyższą zawartością K_2O spośród nawozów potasowych.

Jak wynika z rysunku 50, fosfor do nawozów pod uprawę słonecznika wprowadzany jest z osadem ściekowym, popiołem z pomiotu kurzego i popiołem ze słomy lnianej. Udział azotu pochodzący z surowców odpadowych waha się od 23% do 37%, a potasu wynosi 8-20% całkowitej zawartości K_2O.



***Rysunek 50**. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców*

Zdjęcia nawozów pod uprawę słonecznika przedstawiono na rysunku 51.

SŁ-PPK 2 SŁ-PL 1 SŁ-PPK 3 SŁ-PL 3

***Rysunek 51**. Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę słonecznika*

Większość nawozów cechuje się odpowiednim pH, które mieści się w granicach 5,65-6,57. Odczyn 1% wyciągów wodnych nawozów SŁ-PL 1, SŁ-PL 2 i SŁ-PPK 3 jest zasadowy lub kwaśny, co wynika z stosunku masowego kwasu do składników zasadowych w nawozach.

W tabeli 43 przedstawiono zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę słonecznika oraz stosunek NPK. We wszystkich nawozach o założonej formulacji 7,5-5-22 zawartość azotu jest niższa niż zakładano, jednakże odchylenia te (0,51-0,78%) mieszczą się w zakresie tolerancji (1,1%). Straty azotu mogły występować podczas procesu wytwarzania lub suszenia nawozów. Nieznaczne odchylenia występują w przypadku fosforu dla nawozów SŁ-PPK 2 i SŁ-PL 1. W przypadku nawozów o formulacji 6-4-17,5 zawartości składników pokarmowych są zbliżone do zakładanych lub wyższe.

Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach mieści się w granicach 28,7-35,1%. Najbardziej zbliżonym stosunkiem składników pokarmowych charakterystycznym dla słonecznika cechują się nawozy SŁ-PL 2, SŁ-PPK 3, SŁ-PPK 4 i SŁ-PL 3.

***Tabela 43**. Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę słonecznika*

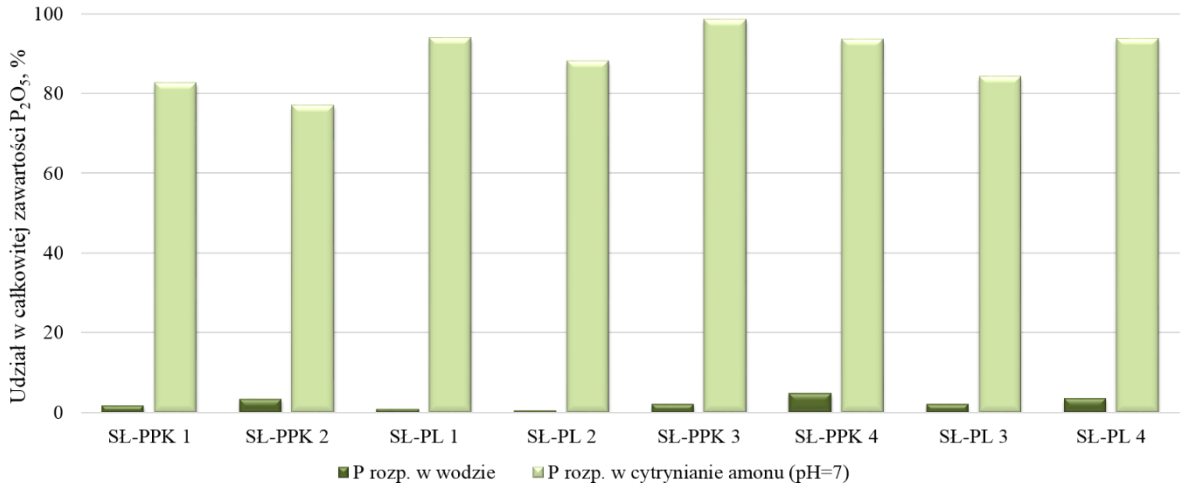
Nawóz	N	P_2O_5	K_2O	Całkowita zawartość NPK	Stosunek NPK w nawozach	Wymagany stosunek NPK
	% s.m.					
	NPK=7,5-5-22					
SŁ-PPK 1	6,93±0,04	4,92±0,1	23,3±0,7	35,1	1,4:1:4,7	1,5:1:4,4
SŁ-PPK 2	6,81±0,04	4,85±0,1	23,4±0,4	35,0	1,4:1:4,8	
SŁ-PL 1	6,99±0,02	4,49±0,03	23,2±0,3	34,6	1,6:1:5,2	
SŁ-PL 2	6,72±0,03	5,01±0,002	22,2±0,2	33,9	1,3:1:4,4	
	NPK=6-4-17,5					
SŁ-PPK 3	5,99±0,03	4,40±0,1	18,3±0,2	28,7	1,4:1:4,2	
SŁ-PPK 4	6,40±0,04	4,38±0,05	20,3±0,01	31,1	1,5:1:4,6	
SŁ-PL 3	6,70±0,04	4,39±0,1	18,3±0,4	29,4	1,5:1:4,2	
SŁ-PL 4	6,32±0,05	4,12±0,01	19,7±0,5	30,1	1,5:1:4,8	

Nawozy pod uprawę słonecznika charakteryzują się niską zawartością rozpuszczalnych form fosforu w wodzie (tabela 44), udział których kształtuje się na poziomie 0,55-4,6% całkowitej zawartości fosforu (rysunek 52). Zawartość from fosforu rozpuszczalnych w roztworze cytrynianu

amonu o pH=7 stanowi 77-99% całkowitej zawartości P_2O_5. Wobec tego, można wnioskować o wysokiej zawartości biodostępnych form fosforu w nawozach.

***Tabela 44**. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę słonecznika*

Nawóz	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie	Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu (pH=7)
	% s.m.	
SŁ-PPK 1	0,085±0,001	4,06±0,15
SŁ-PPK 2	0,16±0,001	3,73±0,07
SŁ-PL 1	0,035±0,002	4,22±0,05
SŁ-PL 2	0,028±0,0001	4,41±0,05
SŁ-PPK 3	0,094±0,002	4,33±0,12
SŁ-PPK 4	0,20±0,001	4,10±0,16
SŁ-PL 3	0,091±0,002	3,70±0,01
SŁ-PL 4	0,14±0,005	3,86±0,09



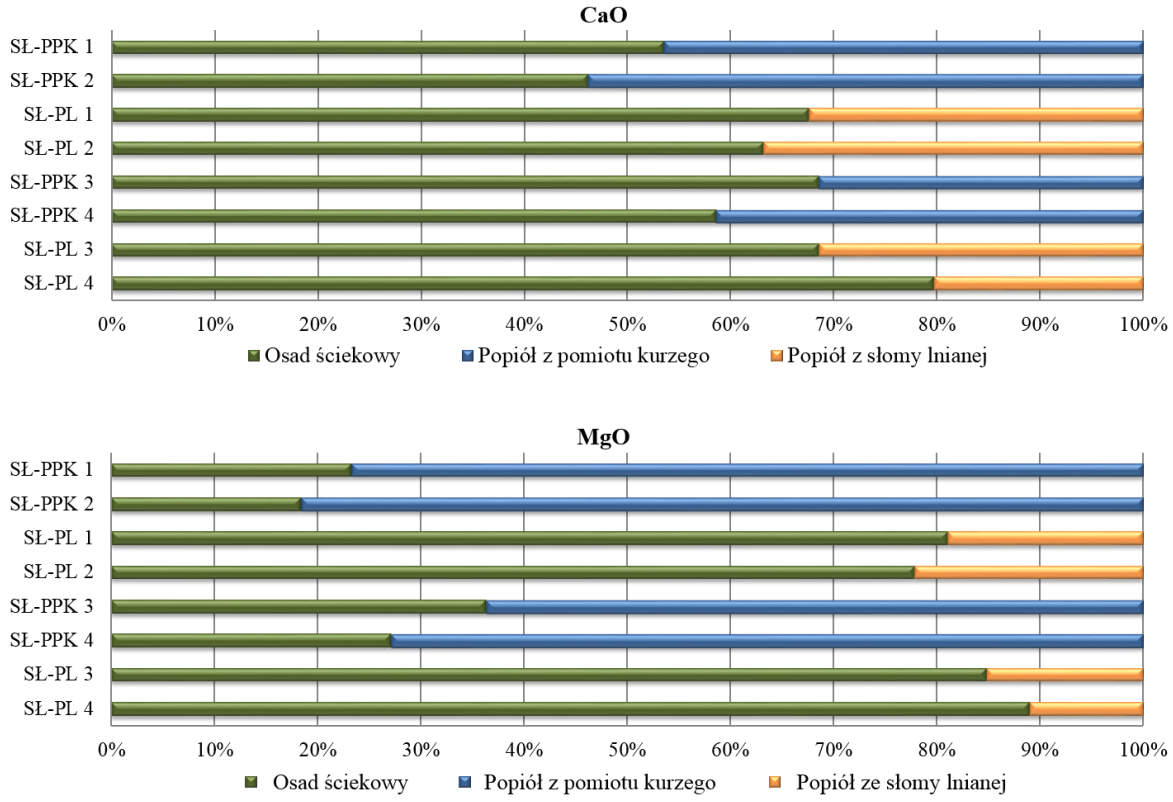
***Rysunek 52**. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę słonecznika*

Tabela 45 przedstawia zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych oraz mikroelementów. Zawartość wapnia w nawozach jest bardzo zróżnicowana i mieści się w zakresie 1,8-4,3% CaO. W uzyskanych nawozach, z wyjątkiem SŁ-PPK 3, wapń może być zadeklarowany jako drugorzędny składnik pokarmowy. Zawartość magnezu mieści się poniżej 2% MgO we wszystkich nawozach. Zawartość żelaza kształtuje się na poziomie 2,9-3,3%. Nawozy pod uprawę słonecznika zawierają 386-537 mg/kg Zn. Fe i Zn mogą być zadeklarowane jako mikroskładniki pokarmowe we wszystkich nawozach. Zawartość miedzi w nawozach mieści się w granicach 96-149 mg/kg i może być zadeklarowana w nawozach, z wyjątkiem SŁ-PL 1, SŁ-PL 3 i SŁ-PL 4.

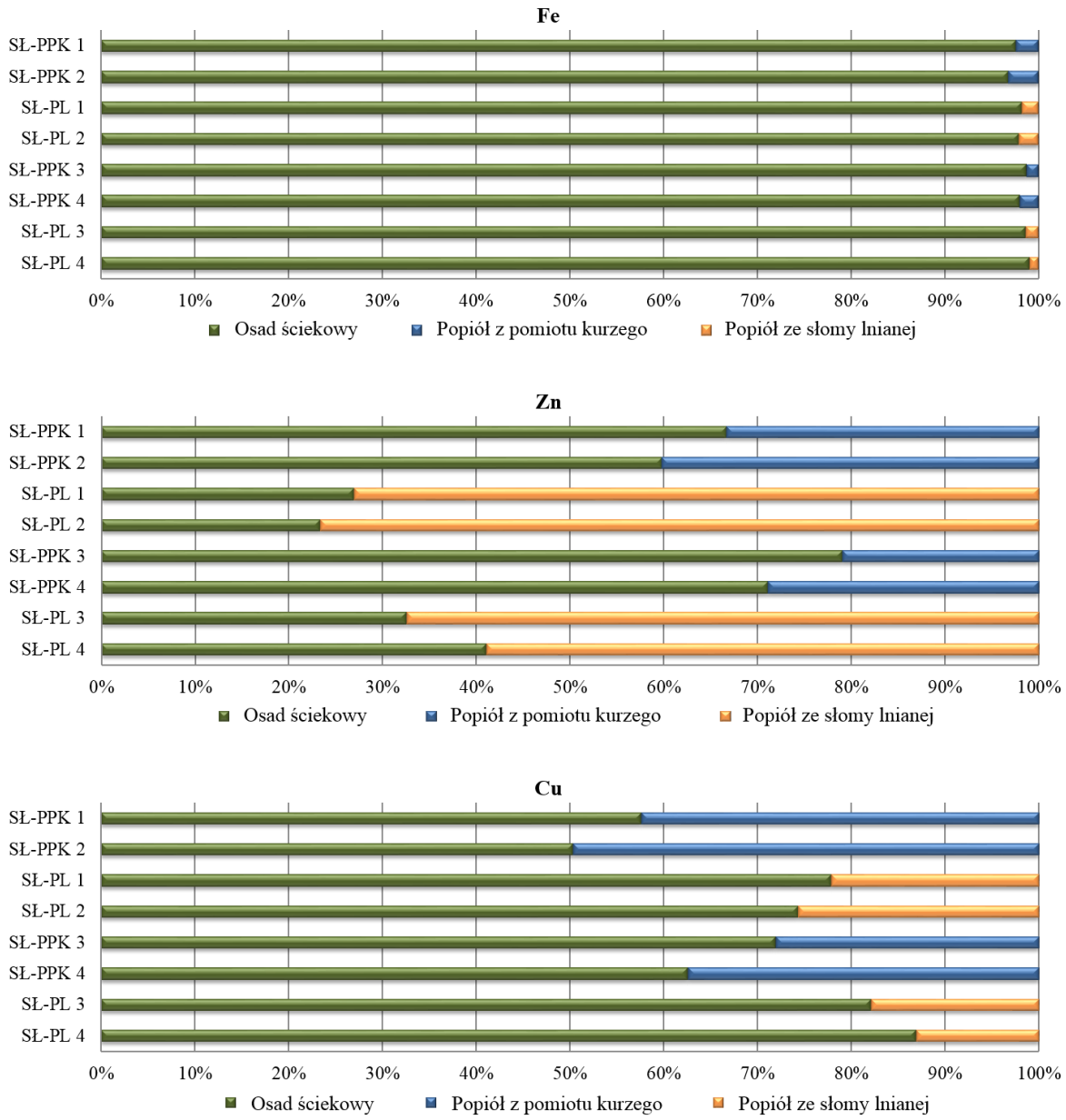
***Tabela 45**. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę słonecznika*

Nawóz	CaO	MgO	Fe	Zn	Cu
	% s.m.			mg/kg s.m.	
NPK=7,5-5-22					
SŁ-PPK 1	3,1±0,04	1,2±0,1	3,3±0,04	536±2	146±2
SŁ -PPK 2	2,1±0,01	1,3±0,01	2,9±0,1	537±6	149±0,3
SŁ -PL 1	4,3±0,2	1,1±0,003	2,9±0,01	443±40	96±1
SŁ -PL 2	4,2±0,1	1,4±0,04	3,1±0,1	425±2	102±1
NPK=6-4-17,5					
SŁ -PPK 3	1,8±0,01	0,78±0,03	3,3±0,1	474±1	131±0,3
SŁ -PPK 4	2,0±0,03	0,89±0,04	3,0±0,02	486±4	132±1
SŁ -PL 3	3,5±0,1	0,99±0,02	3,0±0,1	395±6	99±0,1
SŁ -PL 4	2,1±0,01	0,78±0,003	3,1±0,02	386±2	97±2

Na rysunkach 53 i 54 przedstawiono udział oznaczonych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców. W mieszankach nawozowych, w skład których wchodzi popiół ze słomy lnianej większość wapnia (>60%), magnezu (>75%), żelaza (>98%) i miedzi (>70%) wprowadzono z osadem ściekowym. Natomiast głównym źródłem cynku jest popiół ze słomy lnianej. W przypadku nawozów z popiołem z pomiotu kurzego, osad ściekowy jest głównym źródłem żelaza, cynku i miedzi. 32-54% CaO i 64-81% MgO do danych nawozów wprowadzono z popiołem z pomiotu kurzego.



***Rysunek 53**. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców*



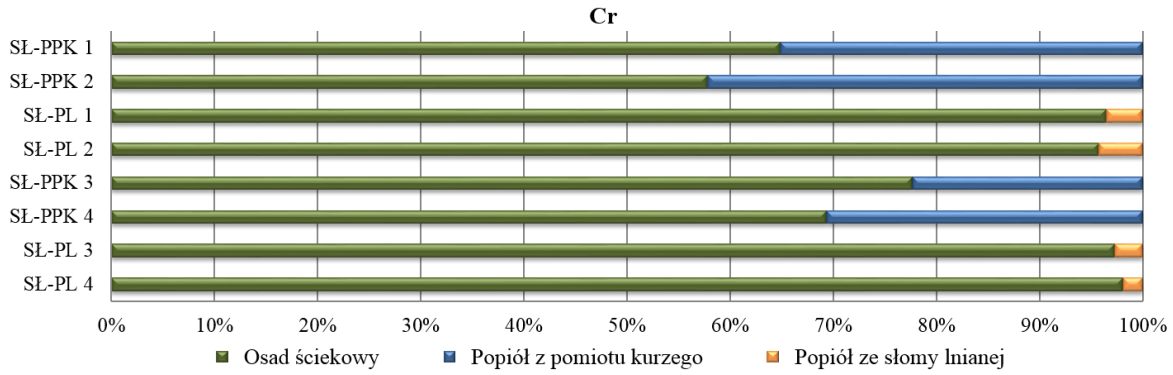
Rysunek 54. *Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców*

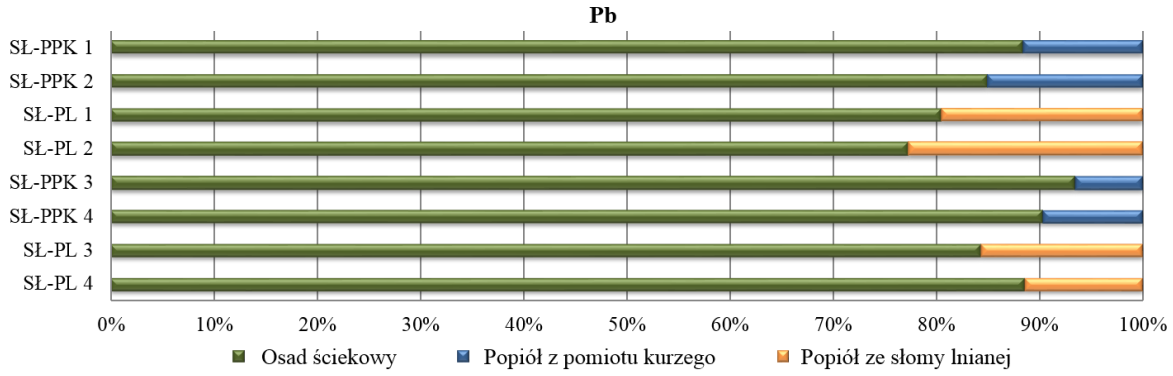
Wszystkie uzyskane nawozy pod uprawę słonecznika spełniają wymagania normowe pod względem zawartości metali ciężkich (tabela 46). Zawartość chromu w nawozach mieści się w granicach 45,9-75,6 mg/kg. Nawozy charakteryzują się niską zawartością ołowiu (17,9- 27,8 mg/kg), która wynosi 13-20% wartości dopuszczalnej. Zawartość niklu waha się 48,3 mg/kg do 58,0 mg/kg, a kadmu od 1,26 mg/kg do 2,05 mg/kg. Zawartość rtęci w uzyskanych produktach mieści się w granicach 0,33-0,45 mg/kg.

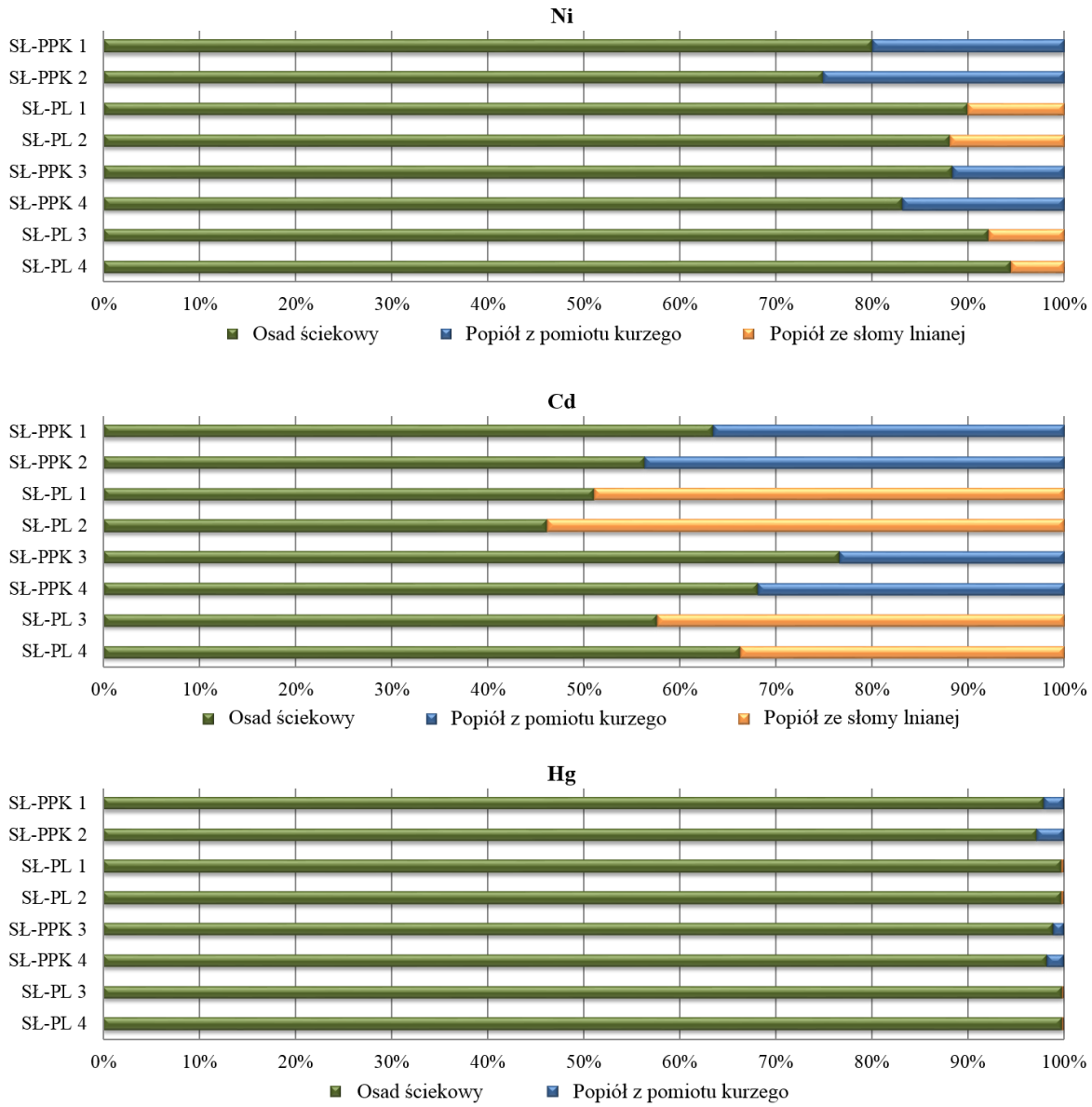
***Tabela 46**. Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę słonecznika*

Nawóz	Cr	Pb	Ni	Cd	Hg
	mg/kg s.m.				
	NPK=7,5-5-22				
SŁ-PPK 1	75,3±0,1	23,4±0,5	58,0±1,4	1,53±0,17	0,43±0,04
SŁ-PPK 2	68,3±3,1	23,3±2,3	55,8±1,4	1,53±0,18	0,38±0,04
SŁ-PL 1	66,0±3,0	22,6±1,7	48,3±0,05	1,88±0,002	0,33±0,03
SŁ-PL 2	45,9±1,9	27,8±1,5	49,9±0,9	2,05±0,17	0,37±0,04
	NPK=6-4-17,5				
SŁ-PPK 3	69,3±3,2	20,1±0,4	57,0±0,2	1,26±0,18	0,33±0,03
SŁ-PPK 4	63,8±0,1	18,9±1,8	55,0±0,8	1,28±0,17	0,45±0,04
SŁ-PL 3	69,2±1,7	19,8±0,01	48,9±1,1	1,62±0,02	0,36±0,04
SŁ-PL 4	75,6±1,7	17,9±0,3	50,0±0,02	1,62±0,001	0,40±0,04
Dopuszczalne wartości	100	140	60	5	2

Rysunek 55 potwierdza, że głównym źródłem metali ciężkich, zwłaszcza Pb, Ni i Hg w nawozach mineralno-organicznych jest osad ściekowy. Z popiołem z pomiotu kurzego do nawozów wprowadzono 22-42% Cr i 23-43% Cd. Źródłem Cd jest również popiół ze słomy lnianej, odpowiadając za 33-53% udział tego pierwiastka w jego całkowitej zawartości.







***Rysunek 55**. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych surowców*

13.3. Wytypowanie formulacji nawozowych do badań w skali wielkolaboratoryjnej

W wyniku badań laboratoryjnych uzyskano wieloskładnikowe nawozy mineralno-organiczne wzbogacone w drugorzędne składniki pokarmowe i mikroelementy o dedykowanym składzie pod uprawę rzepaku, kukurydzy i słonecznika. Dla każdej uprawy do badań w skali wielkolaboratoryjnej wybrany został produkt o najlepszych parametrach nawozowych. Wyboru nawozów dokonano z wykorzystaniem systemu wnioskowania opartego na logice rozmytej. Ze względu na prostotę i uniwersalność, system logiki rozmytej znajduje szerokie zastosowanie w obszarze nauk ścisłych i technicznych, a także społecznych czy ekonomicznych [283].

Logika rozmyta umożliwia formalne zapisywanie niepewności. Pozwala określać zjawiska o charakterze wielowartościowym, do których nie ma zastosowań logika dwuwartościowa i teoria klasyczna. Systemy rozmyte są najczęściej stosowane tam, gdy nie posiadamy wystarczającej wiedzy na temat danego zjawiska lub niemożliwym jest zapisanie jego zasad w postaci matematycznej. W klasycznych systemach rozmytych wyróżnia się trzy bloki odgrywające kluczową rolę w procesie wnioskowania: blok rozmywania (fuzyfikacji), wnioskowania (interferencji) wraz z bazą reguł i wyostrzania. Blok rozmywania ma za zadanie zamienić ostre wartości na zbiory rozmyte, co można rozumieć jako wygenerowanie wartości funkcji przynależności do poszczególnych podzbiorów. Wnioskowanie przeprowadzane jest na podstawie bazy reguł, która zawiera reguły logiczne określające zależności przyczynowo-skutkowe opisujące dany system. Podczas procesu wnioskowania sprawdza się stopień spełnienia przesłanki każdej z reguł i generuje się odpowiednie konkluzje. Blok wyostrzania odpowiada za przekształcenia zbiorów rozmytych w ostrą wartość wyjściową [283].

W pracy wykorzystano metodę macierzową. Macierz jest wykresem siatek, w które wzdłuż dwóch prostopadłych osi wpisuje się odpowiednio w kolumny i wiersze działania (w danym przypadku receptury nawozów, którym odpowiadają określone produkty końcowe) oraz wskaźniki charakteryzujące produkt. We wspólnej komórce zaznacza się odpowiednie wartości wielkości charakteryzujące produkt zgodnie z zadanymi kryteriami (akceptowalne, dopuszczalne, niedopuszczalne). Kryteria oceny nawozów zostały dobrane na podstawie danych literaturowych dotyczących potrzeb pokarmowych poszczególnych roślin [236,277,284–286] oraz wymagań, które muszą spełniać nawozy mineralno-organiczne zgodnie z rozporządzeniem [228]. W przypadku ustalenia wskaźnika pH sugerowano się najbardziej właściwym pH dla rozwoju mikroorganizmów glebowych [287]. Wskaźniki zostały podzielone na priorytetowe i dodatkowe. Za wskaźniki priorytetowe uznano zawartość metali ciężkich w nawozie (Cr, Pb, Ni, Cd, Hg), stosunek NPK oraz pH nawozu. Oznacza to, że nawóz nie może zostać zaakceptowany jeśli uzyska wartość niedopuszczalną dla wskaźników priorytetowych. Za nawóz o najlepszych parametrach będzie uważany ten produkt, który będzie mieć najwięcej wskaźników akceptowalnych i najmniej niedopuszczalnych.

Kryteria oceny nawozów pod uprawę rzepaku przedstawiono w tabeli 47 natomiast wyniki oceny w tabeli 48. Analiza wyników oceny nawozów pod uprawę rzepaku wskazała, że nawozem o najlepszych parametrach jest nawóz RZ-PPK 2, który uzyskał 8 ocen akceptowalnych, 3 dopuszczalne i 1 niedopuszczalną. Wartość niedopuszczalna dla danego nawozu została uzyskana dla zawartości magnezu. Wskaźnik ten nie jest priorytetowy, w związku z czym receptura nawozu RZ-PPK 2 została zaakceptowana do dalszych etapów badań.

***Tabela 47**. Kryteria oceny nawozów pod uprawę rzepaku*

	Akceptowalne „+”	**Dopuszczalne „+/-”**	**Niedopuszczalne „-”**
Wskaźniki priorytetowe			
pH	7,0-6,0	6,0-5,0	<5,0
Stosunek NPK	2,3:1:3,3	2,1-2,5:1:3,1-3,5	>2,1-2,5:01:3,1-3,5<
Cr, mg/kg	<85	85-100	>100
Pb, mg/kg	<120	120-140	>140
Ni, mg/kg	<50	50-60	>60
Cd, mg/kg	<4	4-5	>5
Hg, mg/kg	<1,7	1,7-2	>2
Wskaźniki dodatkowe			
CaO, %	>6,9	6,9-2,0	<2,0
MgO, %	>2,0	2,0	<2,0
Fe, %	>0,03	0,03-0,01	<0,01
Zn, mg/kg	>230	230-100	<100
Cu, mg/kg	>100	100-50	<50

***Tabela 48**. Wyniki oceny nawozów pod uprawę rzepaku*

	RZ-PPK 1	**RZ-PPK 2**	**RZ-PL 1**	**RZ-PL 2**	**RZ-PPK 3**	**RZ-PPK 4**	**RZ-PL 3**	**RZ-PL 4**
Wskaźniki priorytetowe								
pH	+/-	+	+	+	+/-	+/-	+/-	+/-
Stosunek NPK	+/-	+/-	-	-	+/-	-	-	-
Cr, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Pb, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni, mg/kg	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-	+	+
Cd, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Wskaźniki dodatkowe								
CaO, %	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
MgO, %	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe, %	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu, mg/kg	+	+	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-
Suma ocen								
+	**7**	8	8	8	7	**7**	7	**7**
+/-	4	3	2	2	4	3	3	3
-	1	1	2	2	1	2	2	2

Kryteria oceny oraz wyniki oceny nawozów pod uprawę kukurydzy zamieszczono w tabelach 49 i 50. Wśród nawozów o składzie dedykowanym pod uprawę kukurydzy najwięcej ocen akceptowalnych (9) i najmniej niedopuszczalnych (1) uzyskały nawozy K-PPK 1 i K-PL 2. Jak i w przypadku nawozu pod uprawę rzepaku ocena niedopuszczalna dotyczy zawartości magnezu. Do przeprowadzenia badan w skali wielkolaboratoryjny została wybrana receptura nawozu K-PPK 1 ze względu na wyższą mechaniczną wytrzymałość granul uzyskanych w procesie granulacji w skali laboratoryjnej w porównaniu z nawozem K-PL 2.

***Tabela 49**. Kryteria oceny nawozów pod uprawę kukurydzy*

	Akceptowalne „+”	**Dopuszczalne „+/-”**	**Niedopuszczalne „-”**
Wskaźniki priorytetowe			
pH	7,0-6,0	6,0-5,0	<5,0
Stosunek NPK	2,1:1:2,6	1,9-2,1:1:2,4-2,8	>1,9-2,1:1:2,4-2,8<
Cr, mg/kg	<85	85-100	>100
Pb, mg/kg	<120	120-140	>140
Ni, mg/kg	<50	50-60	>60
Cd, mg/kg	<4	4-5	>5
Hg, mg/kg	<1,7	1,7-2	>2
Wskaźniki dodatkowe			
CaO, %	>2,7	2,7-2,0	<2,0
MgO, %	>3,2	3,2-2,0	<2,0
Fe, %	>0,1	0,1-0,01	<0,01
Zn, mg/kg	>200	200-100	<100
Cu, mg/kg	>100	100-60	<60

***Tabela 50**. Wyniki oceny nawozów pod uprawę kukurydzy*

	K-PPK 1	**K-PPK 2**	**K-PL 1**	**K-PL 2**	**K-PPK 3**	**K-PPK 4**	**K-PL 3**	**K-PL 4**
Wskaźniki priorytetowe								
pH	+	+/-	-	+	+/-	-	-	-
Stosunek NPK	+/-	+/-	-	+/-	-	+/-	+/-	-
Cr, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Pb, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni, mg/kg	+/-	+/-	+	+/-	+/-	+/-	+/-	+/-
Cd, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Wskaźniki dodatkowe								
CaO, %	+	+/-	+	+	-	+/-	+/-	+
MgO, %	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe, %	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+/-
Suma ocen								
+	9	7	9	9	7	7	7	7
+/-	2	4	0	2	2	3	3	2
-	1	1	3	1	3	2	2	3

W tabelach 51 i 52 przedstawiono kryteria oceny oraz wyniki oceny nawozów pod uprawę słonecznika. Zgodnie z wynikami oceny nawozów pod uprawę słonecznika, nawozem o najkorzystniejszych właściwościach jest nawóz SŁ-PPK 4, uzyskując 8 ocen akceptowalnych i 1 niedopuszczalną. Mieszanka nawozowa o danym składzie zostanie poddana procesowi granulacji w skali wielkolaboratoryjnej.

***Tabela 51**. Kryteria oceny dla nawozów pod uprawę słonecznika*

	Akceptowalne „+”	**Dopuszczalne „+/-”**	**Niedopuszczalne „-”**
pH	7,0-6,0	6,0-5,0	<5,0
Stosunek NPK	1,5:1:4,4	1,3-1,7:0,8-1,2:4,2:4,6	>1,3-1,7:0,8-1,2:4,2:4,6<
Cr, mg/kg	<85	85-100	>100
Pb, mg/kg	<120	120-140	>140
Ni, mg/kg	<50	50-60	>60
Cd, mg/kg	<4	4-5	>5
Hg, mg/kg	<1,7	1,7-2	>2
Wskaźniki dodatkowe			
CaO, %	>10,8	10,8-2,0	<2,0
MgO, %	>3,6	3,6-2,0	<2,0
Fe, %	>0,04	0,04-0,01	<0,01
Zn, mg/kg	>200	200-100	<100
Cu, mg/kg	>100	100-30	<30

***Tabela 52**. Wyniki oceny nawozów pod uprawę słonecznika*

	SŁ-PPK 1	**SŁ-PPK2**	**SŁ-PL 1**	**SŁ-PL 2**	**SŁ-PPK 3**	**SŁ-PPK 4**	**SŁ-PL 3**	**SŁ-PL 4**
Wskaźniki priorytetowe								
pH	+/-	+	-	-	-	+	+/-	+
Stosunek NPK	-	-	-	+/-	+/-	+/-	+/-	-
Cr, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Pb, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni, mg/kg	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-	+	+/-
Cd, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Wskaźniki dodatkowe								
CaO, %	+/-	+/-	+/-	+/-	-	+/-	+/-	+/-
MgO, %	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe, %	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn, mg/kg	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu, mg/kg	+	+	+/-	+	+	+	+/-	+/-
Suma ocen								
+	7	8	7	8	7	8	7	7
+/-	3	2	2	2	2	3	4	3
-	2	2	3	2	3	1	1	2

13.4. Wytwarzania nawozów w skali wielkolaboratoryjnej

Nawozy RZ-PPK 2, K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 zostały poddane procesowi granulacji w skali wielkolaboratoryjnej zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 10.20. Skład nawozów przedstawiono w tabeli 53, a dane bilansowe procesów zamieszczono na rysunkach 56-58.

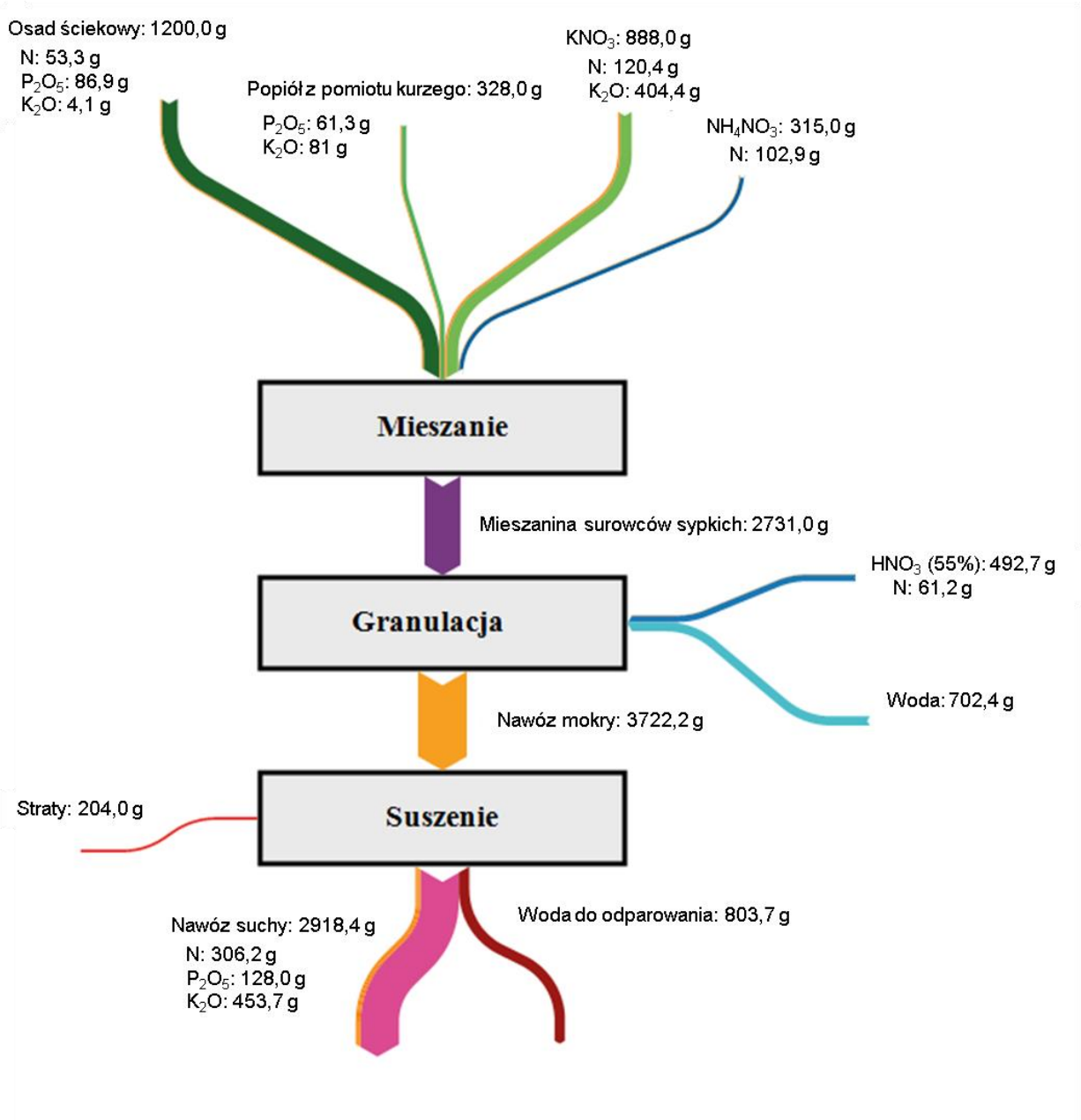
***Tabela 53**. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów*

Nawóz	Skład, g		Faza stała : faza ciekła	Zawartość wilgoci, %	pH
RZ-PPK 2	Osad ściekowy	1200	2,3	4,62	6,20
	PPK	328			
	NH_4NO_3	315			
	KNO_3	888			
	HNO_3 (55%)	492,7			
	Woda	702,4			
K-PPK 1	Osad ściekowy	1290	2,6	4,98	6,28
	PPK	300			
	NH_4NO_3	630			
	KCl	240			
	KNO_3	360			
	H_2SO_4 (95%)	170,5			
	Woda	932,6			
SŁ-PPK 4	Osad ściekowy	1215	2,2	4,82	6,64
	PPK	195			
	NH_4NO_3	255			
	KCl	795			
	$(NH_4)_2SO_4$	240			
	H_2SO_4 (95%)	189,5			
	Woda	1042,1			

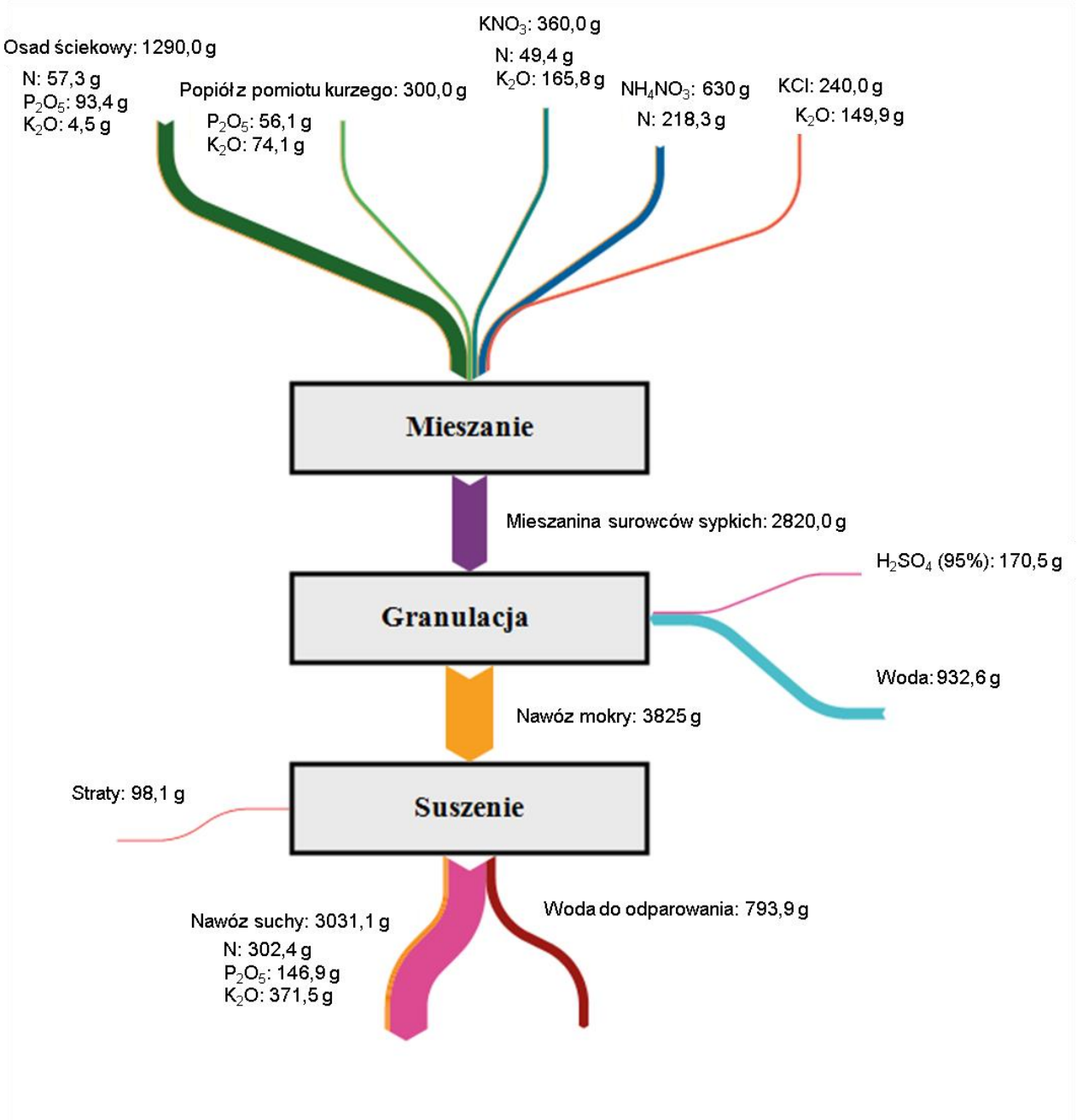
Straty podczas procesu granulacji mieszanki nawozowej RZ-PPK 2 wynosiły 5,2% całkowitej masy substratów, a w przypadku mieszanek nawozowych K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 odpowiednio 2,5% i 3,7%.

Otrzymane produkty zostały zanalizowane pod kątem fizyko-chemicznym, a wyniki analiz porównane z wymogami stawianymi nawozom mineralno-organicznym. Zawartość głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich w nawozach oznaczono w laboratorium akredytowanym i przedstawiono w tabeli 54.

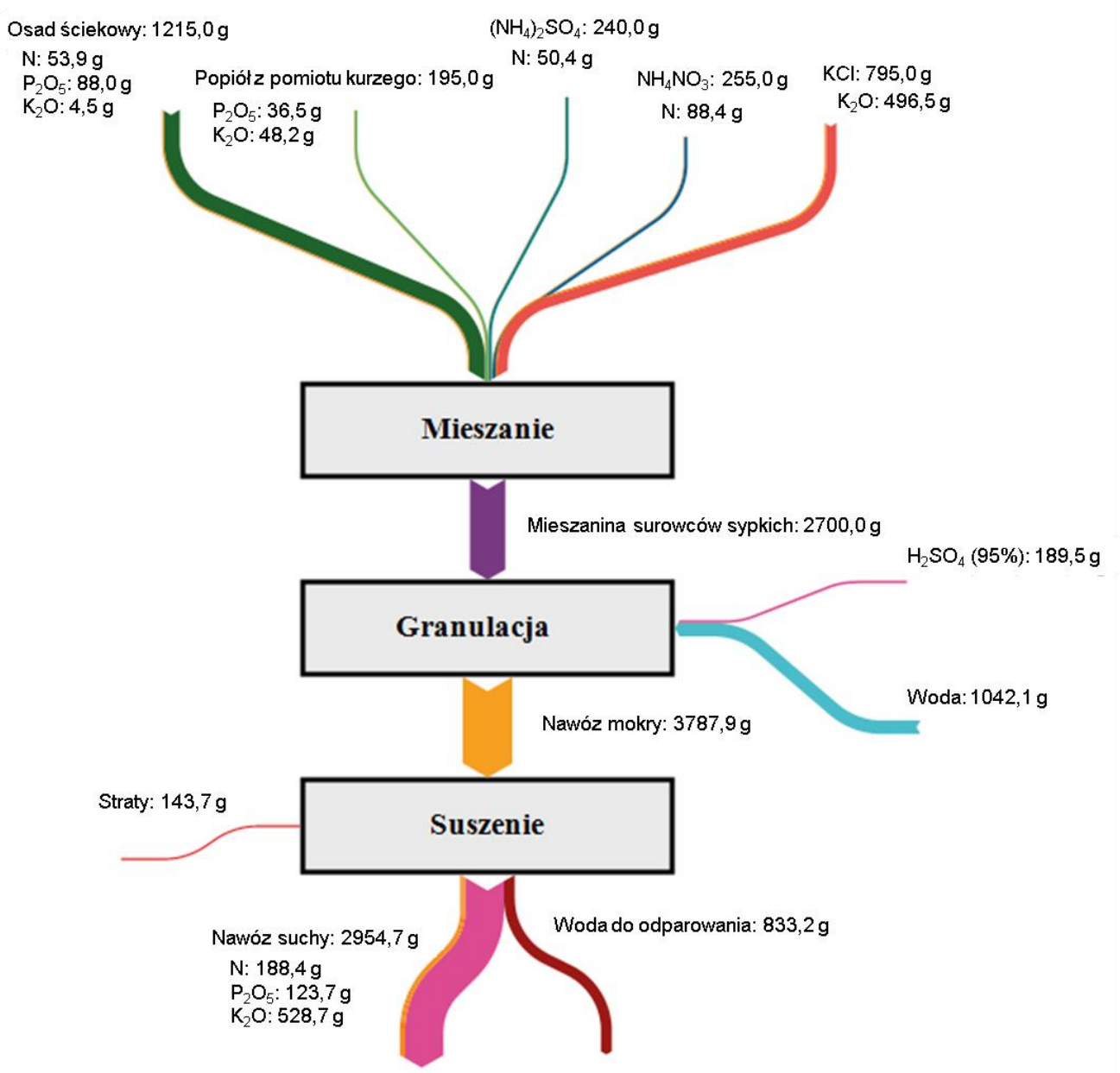
Zawartość materii organicznej w uzyskanych nawozach nie można oznaczyć metodą strat prażenia, z uwagi na możliwy rozkład związków mineralnych, wchodzących w skład nawozów. W związku z tym, w produktach została oznaczona zawartość węgla organicznego, którą przeliczono na zawartość materii organicznej. Jako przelicznik przyjęto wartość 1,70. Jest to uśredniona wartość stosunku materii organicznej do węgla organicznego w 15 próbkach osadów ściekowych [288,289]. Zgodnie z rozporządzeniem, nawozy mineralno-organiczne powinny zawierać co najmniej 20% materii organicznej w przeliczeniu na suchą masę. Z danych w tabeli 54 wynika, że nawozy spełniają ten warunek.



Rysunek 56. *Bilans masowy procesu granulacji nawozu RZ-PPK 2 w skali wielkolaboratoryjnej*



Rysunek 57. *Bilans masowy procesu granulacji nawozu K-PPK 1 w skali wielkolaboratoryjnej*



Rysunek 58. *Bilans masowy procesu granulacji nawozu SŁ-PPK 4 w skali wielkolaboratoryjnej*

***Tabela 54**. Zawartość głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich w nawozach*

	RZ-PPK 2 11,5-5-16,5 (2,3:1:3,3)	**K-PPK 1** 10,5-5-13 (2,1:1:2,6)	**SŁ-PPK 4** 6-4-17,5 (1,5:1:4,4)
Węgiel organiczny, %	11,9	13,9	13,2
Materia organiczna[3], %	20,2	23,6	22,4
	Główne składniki pokarmowe		
N, %	11,0±0,6	10,5±0,5	6,7±0,3
P_2O_5, %	4,6±0,3	5,1±0,3	4,4±0,3
K_2O, %	16,3±0,7	12,9±0,5	18,8±0,8
Suma NPK, %	31,9	28,5	29,9
Stosunek NPK	2,4:1:3,5	2,1:1:2,7	1,5:1:4,3
	Drugorzędne składniki pokarmowe		
CaO, %	3,3±0,2	3,2±0,2	2,5±0,1
MgO, %	1,5±0,2	1,4±0,1	1,1±0,1
Na_2O, %	0,3±0,04	0,2±0,03	0,2±0,03
SO_3, %	2,2±0,1	5,5±0,1	11,0±0,7
	Mikroelementy		
Fe, %	2,90±0,32	3,21±0,35	3,18±0,35
Zn, mg/kg	580±80	600±80	570±70
Cu, mg/kg	160±20	160±20	130±10
Co, mg/kg	7±1	7±1	6±1
B, mg/kg	200±10	190±10	170±10
Mn, mg/kg	550±70	520±60	410±50
Mo, mg/kg	10±1	<10	<10
	Metale ciężkie		
Cr, mg/kg	73,5±8,8	66,4±8,0	60,9±7,3
Pb, mg/kg	11,3±1,7	13,7±2,1	11,8±1,8
Ni, mg/kg	55,5±7,2	51,7±6,7	47,6±6,2
Cd, mg/kg	1,37±0,15	2,23±0,27	2,05±0,23
Hg, mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05

Zawartość azotu, fosforu i potasu w nawozach RZ-PPK 2 i K-PPK 1 jest zgodna z wartościami tolerancji dla wieloskładnikowych nawozów mineralnych, całkowite ujemne odchylenia od wartości oczekiwanej stanowią odpowiednio 1,1% i 0,1% (dopuszczalne 1,9%). W przypadku nawozu SŁ-PPK 4 zawartości głównych składników pokarmowych są wyższe od wartości zakładanych.

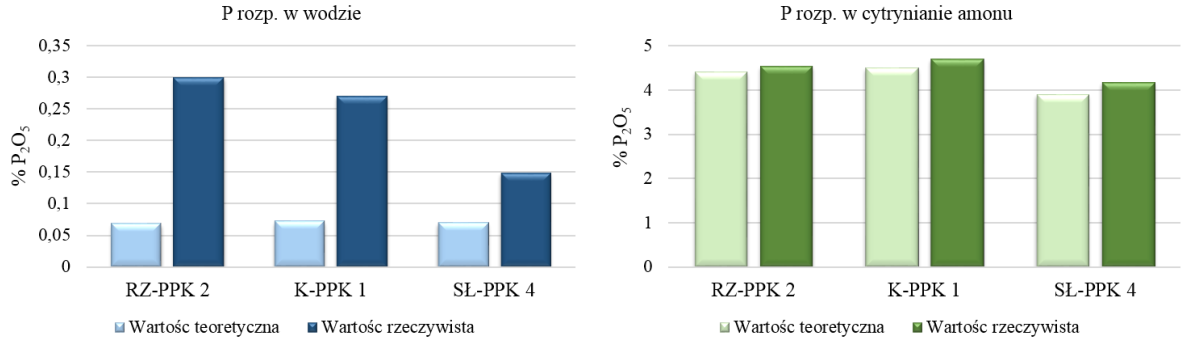
W tabeli 55 przedstawiono wyniki analizy na zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach. Nawozy cechują się bardzo wysoką zawartością przyswajalnych form fosforu (>92% całkowitej zawartości P_2O_5). Zawartość związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie kształtuje się na niskim poziomie, który stanowi 3,39-6,54% całkowitej zawartości P_2O_5. Niemniej jednak, warto zwrócić uwagę na wzrost zawartości związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie, który nastąpił podczas procesu granulacji mieszaniny surowców. Na rysunku 59 zamieszczono wartości teoretyczne dla zawartości rozpuszczalnych form fosforu w nawozach oraz wartości uzyskane w wyniku analizy nawozów (rzeczywiste). Wartości teoretyczne zostały obliczone w oparciu o dane dotyczące zawartości rozpuszczalnych form fosforu w surowcach. Na podstawie wykresu można stwierdzić, że

[3] Wartość obliczona

na skutek reakcji chemicznej, która zachodzi podczas procesu granulacji pomiędzy kwasem a osadem ściekowym i popiołem z pomiotu kurzego, następuje 2-4-krotny wzrost zawartości form fosforu rozpuszczalnych w wodzie.

***Tabela 55**. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach*

Nawóz	Zawartość P_2O_5 rozp. w wodzie	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5	Zawartość P_2O_5 rozp. w cytrynianie amonu	Udział w całkowitej zawartości P_2O_5
	%			
RZ-PPK 2	0,301±0,003	6,54	4,54±0,03	98,7
K-PPK 1	0,271±0,002	5,31	4,71±0,005	92,4
SŁ-PPK 4	0,149±0,003	3,39	4,19±0,02	95,2



***Rysunek 59**. Porównanie teoretycznej i rzeczywistej zawartości rozpuszczalnych w wodzie i roztworze cytrynianu amonu form fosforu w nawozach*

Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach wynosi 28,5-31,9%. Przy tak wysokiej zawartości NPK oraz odpowiedniej dawce nawozu zbędne będzie dodatkowe mineralne nawożenie upraw. Zaletą opracowanych nawozów jest możliwość dostarczenia roślinom głównych składników pokarmowych o właściwych proporcjach oraz wzbogacenie gleby w materię organiczną w jednym zabiegu agrotechnicznym, co niewątpliwie zredukuje koszty nawożenia.

Uzyskane produkty nawozowe zawierają drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy. We wszystkich nawozach wapń może być zadeklarowany jako drugorzędny składnik pokarmowy, natomiast siarka tylko w nawozach K-PPK 1 i SŁ-PPK 4. Ponadto, w nawozach można zadeklarować zawartość mikroelementów Fe, Zn, Cu i B.

Nawozy mineralno-organiczne spełniają wymagania normowe pod kątem zawartości metali ciężkich. Należy podkreślić, że zawartość Cd, Cr i Ni w opracowanych nawozach na bazie surowców odpadowych jest niższa, niż dla niektórych wieloskładnikowych nawozów konwencjonalnych. Badania nawozów typu NPK od polskich producentów pokazują, że zawartość Cd w nawozach mineralnych mieści się w zakresie 3,2-12,3 mg/kg, Cr – 58,7-123,2 mg/kg, a Ni – 7,6-193,8 mg/kg [290].

Zgodnie z wytycznymi w rozporządzeniu [228], nawozy mineralno-organiczne zostały poddane badaniom bakteriologicznym i parazytologicznym, które wykazały brak występowania bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaja pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*

i *Toxocara sp*. Oznacza to, że uzyskane produkty spełniają wymagania normowe w kontekście stanu sanitarnego nawozów mineralno-organicznych i są bezpieczne dla środowiska i zdrowia ludzi.

Spośród parametrów fizycznych w nawozach zostały oznaczone: wytrzymałość mechaniczna, gęstość nasypowa, rozkład wielkości granul i higroskopijność. Są to cechy, które mają istotne znaczenie podczas przechowywania, transportu oraz aplikacji nawozów.

Wytrzymałość mechaniczna granul zależy przede wszystkim od rodzaju nawozu oraz sposobu granulacji i może przyjmować wartości od 18,4 N dla nawozów wytwarzanych metodą wieżową do 118,5 N w przypadku metod ciśnieniowych [291]. Wytrzymałość mechaniczna uzyskanych nawozów granulowanych mieści się w zakresie 26,7-48,1 N/granulę (tabela 56). Za wartość właściwą wytrzymałości granul na ściskanie uważa się wielkości od 10 N/granulę dla nawozów azotowych granulowanych metodą wieżową oraz od 20 N/granulę dla pozostałych produktów nawozowych. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że uzyskane granulaty cechują się dobrą wytrzymałością mechaniczną.

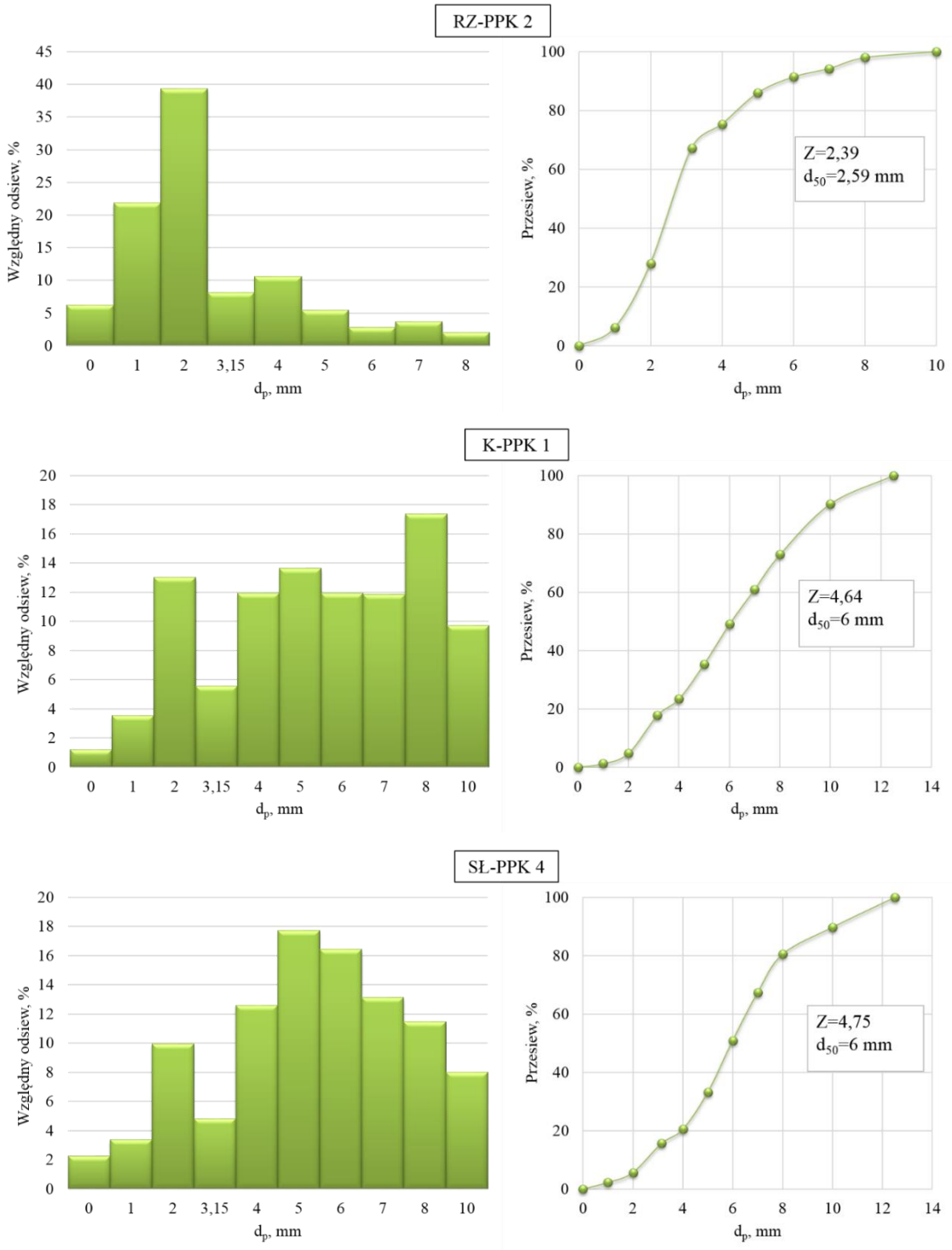
***Tabela 56**. Wytrzymałość mechaniczna granul oraz gęstość nasypowa nawozów*

Nawóz	**Wytrzymałość mechaniczna granul**		**Gęstość nasypowa, kg/dm^3**
	Wytrzymałość na ściskanie, N/granulę	Średnia średnica granul, mm	
RZ-PPK 2	31,2	4,10	0,76
K-PPK 1	48,1	4,23	0,77
SŁ-PPK 4	26,7	4,52	0,68

Gęstość nasypowa nawozów granulowanych kształtuje się na poziomie 0,68-0,77 kg/dm^3. W literaturze naukowej odnajdują się dane dla gęstości nasypowej nawozów mineralno-organicznych (z udziałem osadu ściekowego, obornika czy torfu) na poziomie 0,61-0,84 kg/dm^3 [275].

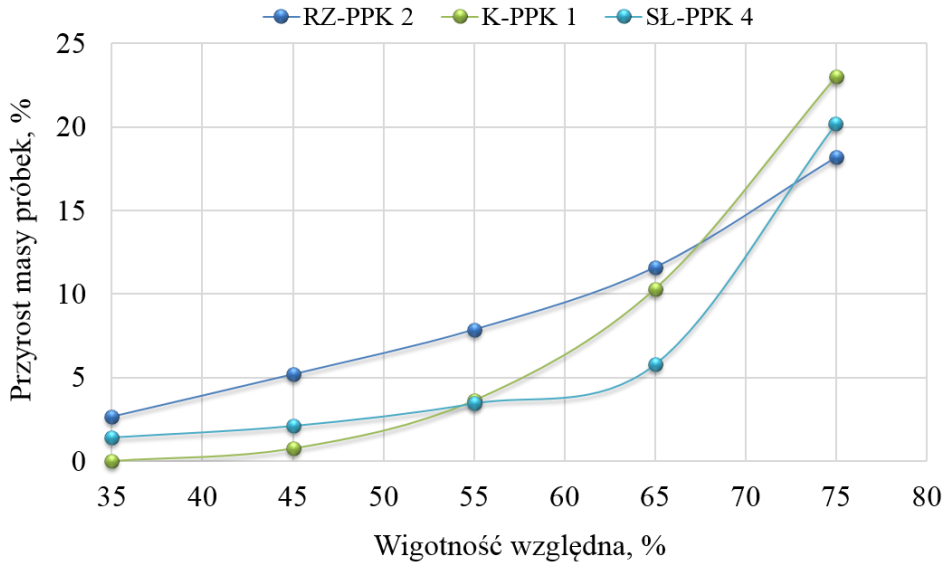
Rozkład wielkości granul nawozów w postaci histogramów oraz krzywe ziarnowe zamieszczono na rysunku 60. W nawozie RZ-PPK 2 największy udział (80,1%) posiada frakcja o wielkości granul 1-5 mm. Natomiast, nawozy K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 cechują się szerokim zakresem wielkości granul. Granule o rozmiarze 4-10 mm maja 66,7% udział w składzie granulometrycznym nawozu K-PPK 1 i 71,3% nawozu SŁ-PPK 4. Rozmiar granul nawozów może być zmniejszony poprzez zmniejszenie czasu granulacji oraz zwiększenie prędkości obrotowej talerza granulacyjnego i kąta nachylenia granulatora.

Pomimo niejednorodności pod względem rozmiaru ziaren (w przypadku nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4), na podstawie obliczonego wskaźnika różnoziarnistości można stwierdzić, że wszystkie nawozy są klasyfikowane jako równoziarniste.



***Rysunek 60**. Wyniki analizy sitowej nawozów*

Wyniki oceny higroskopijności nawozów przedstawia rysunek 61. Umieszczenie granul nawozów w atmosferze o wilgotności względnej 75% spowodowało wzrost masy próbek o 18,2% (RZ-PPK 2), 20,2% (SŁ-PPK 4) i 23,0% (K-PPK 1). Higroskopijność granul jest związana z zawartością soli azotowych w składzie opracowanych nawozów, zwłaszcza saletry amonowej. Aby uniknąć wchłaniania wilgoci z powietrza należy kontrolować warunki załadunków i przechowywania uzyskanych nawozów.



***Rysunek 61**. Zmiany masy próbek nawozów w zależności od wilgotności względnej powietrza*

13.5. Wyniki testu fitotoksyczności

W celu oceny wpływu nawozów na wczesny wzrost roślin przeprowadzono test fitotoksyczności, który znajduje szerokie zastosowanie w badaniach różnego rodzaju odpadów, kompostów, obornika, osadów ściekowych, itp. [292–295]. Test wykonano z wykorzystaniem certyfikowanych jednolistnych (*Sorghum saccharatum*) i dwulistnych roślin (*Lepidium sativum, Sinapis alba*), cechujących się wysoką wrażliwością na substancje toksyczne. Zestawienia wyników testu fitotoksyczności dla poszczególnych nawozów w zależności od dawki przedstawiają tabele 57-59.

Wyniki badań wykazują, że wraz ze wzrostem dawki badanych nawozów następuje inhibicja kiełkowania nasion rzeżuchy. Największy efekt zahamowania obserwuje się dla nawozu SŁ-PPK 4, gdzie spadek względnego procentu kiełkowania dla dawki 1% stanowi 68,5% w porównaniu do próby kontrolnej. W przypadku sorgo i gorczycy żaden nawóz nie ma właściwości fitotoksycznych w odniesieniu do kiełkowania nasion.

Zaobserwowano, że badane nawozy wykazują fitotoksyczny wpływ na wzrost korzeni, który zależy od rodzaju nawozu, jego dawki oraz rośliny. Negatywny wpływ nawozu RZ-PPK 2 na wzrost korzeni jest najbardziej widoczny dla gorczycy, gdzie średnia względna długość korzeni dla dawki 1% wynosi 32,2%. Natomiast, najbardziej wrażliwą rośliną na fitotoksyczne działanie nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 jest rzeżucha (RRG wynosi odpowiednio 36,1% i 25,6%). W przypadku sorgo przy dawce nawozu K-PPK 1 0,1% oraz nawozu SŁ-PPK 4 przy dawce 0,1% i 025% średnia względna długość korzeni jest >85%, co świadczy o bardzo niskiej fitotoksyczności danych nawozów.

***Tabela 57**. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu RZ-PPK 2*

RZ-PPK 2	**Próba kontrolna**	**Dawka nawozu**			
		0,1%	**0,25%**	**0,5%**	**1%**
Badana roślina	***Lepidium sativum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	96,8	107,4	107,9	62,5
Średnia długość korzeni, mm	53,0	41,4	31,7	36,4	20,3
Średnia długość hipokotylu, mm	35,6	53,4	41,5	45,3	17,3
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	78,6	59,5	69,3	33,8
Badana roślina	***Sorghum saccharatum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	100	103,7	103,7	100,4
Średnia długość korzeni, mm	54,0	35,9	39,9	33,3	15,5
Średnia długość hipokotylu, mm	31,4	24,4	28,0	17,0	3,76
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	67,3	75,9	62,3	44,1
Badana roślina	***Sinapis alba***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	100,4	103,7	103,7	93,3
Średnia długość korzeni, mm	80,1	51,1	49,5	49,4	22,6
Średnia długość hipokotylu, mm	55,6	67,6	64,4	61,0	18,4
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	63,8	62,0	61,7	32,2

***Tabela 58**. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu K-PPK 1*

K-PPK 1	**Próba kontrolna**	**Dawka nawozu**			
		0,1%	**0,25%**	**0,5%**	**1%**
Badana roślina	***Lepidium sativum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	96,3	100,5	100	46,8
Średnia długość korzeni, mm	53,0	38,7	34,0	27,7	18,8
Średnia długość hipokotylu, mm	35,6	53,9	42,9	32,7	22,4
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	73,3	63,5	53,0	36,1
Badana roślina	***Sorghum saccharatum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	89,3	97,0	103,7	103,7
Średnia długość korzeni, mm	54,0	47,2	36,9	37,6	13,9
Średnia długość hipokotylu, mm	31,4	37,0	22,6	19,4	5,3
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	88,4	69,1	71,8	39,6
Badana roślina	***Sinapis alba***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	100,4	103,7	103,7	86,3
Średnia długość korzeni, mm	80,1	52,7	49	51,3	27,2
Średnia długość hipokotylu, mm	55,6	64,7	62,9	51,3	32,2
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	65,7	61,0	64,1	46,6

***Tabela 59**. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu SŁ-PPK 4*

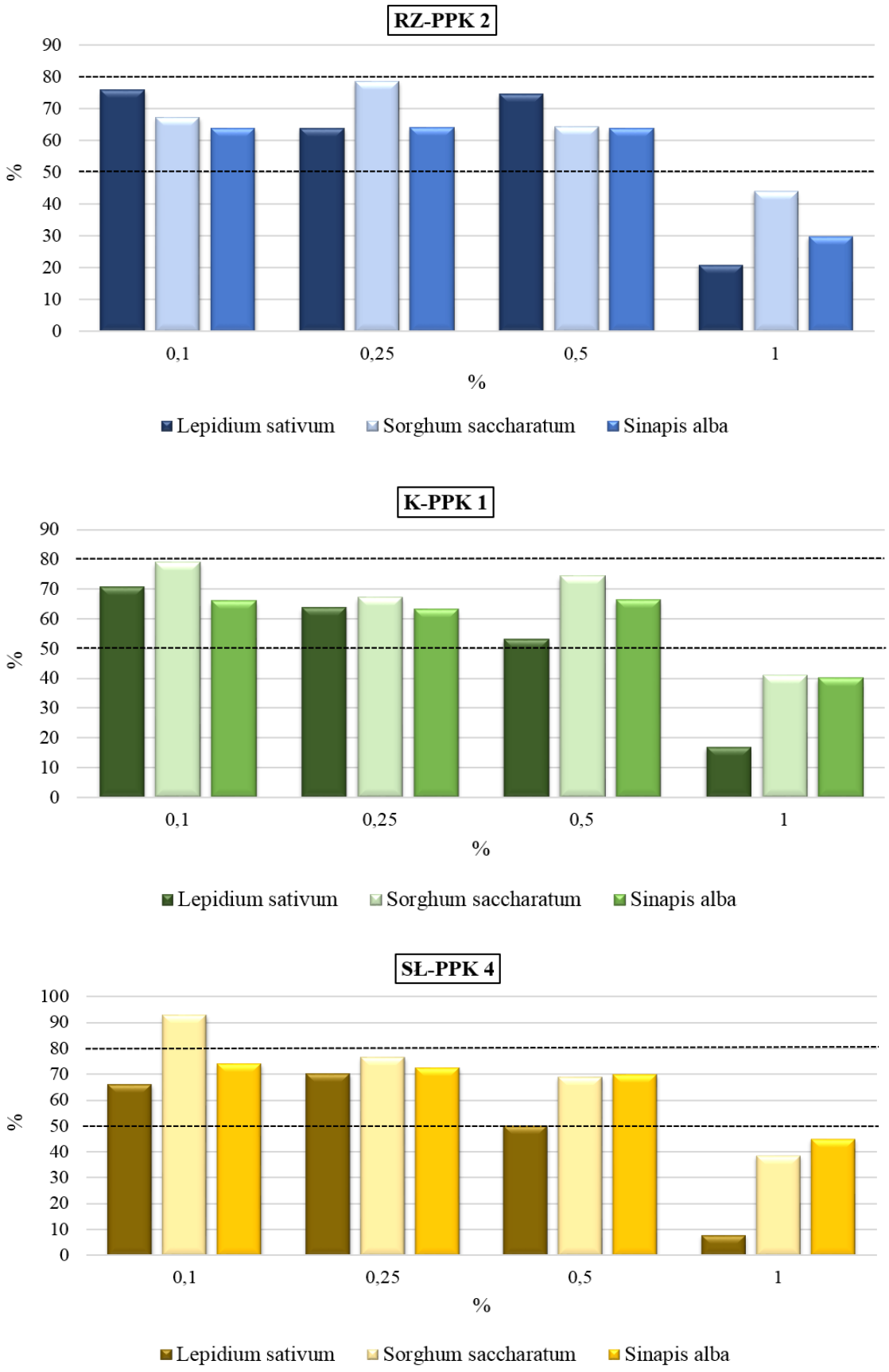
SŁ-PPK 4	**Próba kontrolna**	**Dawka nawozu**			
		0,1%	**0,25%**	**0,5%**	**1%**
Badana roślina	***Lepidium sativum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	93,1	96,3	84,7	31,5
Średnia długość korzeni, mm	53,0	38,2	39,2	31,2	14,6
Średnia długość hipokotylu, mm	35,6	43,9	51,9	45,1	14,5
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	71,1	73,1	59,4	25,6
Badana roślina	***Sorghum saccharatum***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	100,4	89,6	97,0	86,7
Średnia długość korzeni, mm	54,0	48,9	46,3	37,2	18,5
Średnia długość hipokotylu, mm	31,4	34,3	30,6	15,1	6,92
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	92,6	85,7	71,3	44,7
Badana roślina	***Sinapis alba***				
Względny procent kiełkowania (RGP), %	100	96,7	103,7	103,7	103,7
Średnia długość korzeni, mm	80,1	62	56,1	54,1	33,5
Średnia długość hipokotylu, mm	55,6	59,9	57,6	57,8	34,0
Średnia względna długość korzenia (RRG), %	100	76,8	70,1	67,6	43,7

Aby ocenić wpływ badanych materiałów jednocześnie na kiełkowanie nasion oraz na wzrost korzeni wykorzystuje się indeks kiełkowania, który określa się na podstawie RGP i RRG. Nie ustalono formalnych kryteriów dla indeksu kiełkowania, na podstawie których można stwierdzić, że badany materiał ma właściwości fitotoksyczne. W literaturze naukowej przyjęto, że jeśli GI≤50%, to substancja ma silny wpływ fitotoksyczny, wartość GI w zakresie 50-80% świadczy o umiarkowanym efekcie fitotoksycznym, a w przypadku GI≥80% można stwierdzić, że nie obserwuje się negatywnego wpływu na kiełkowanie i wzrost roślin [296,297].

Indeks kiełkowania nasion w zależności od rodzaju i dawki badanych nawozów przedstawiono na rysunku 62. Na podstawie wykresów można stwierdzić, że przy dawkach nawozu 0,1%, 0,25% i 0,5% obserwuje się umiarkowany fitotoksyczny efekt wszystkich nawozów na badane rośliny (GI=50-79%). Wyjątek stanowi dawka 0,1% nawozu SŁ-PPK 4, która nie wykazuje fitotoksycznych właściwości na kiełkowanie i wzrost nasion rzeżuchy (GI=92%). W przypadku nawozu K-PPK 1 wraz ze wzrostem dawki od 0,1% do 0,5% następuje spadek indeksu kiełkowania od 73% do 53%. Analogiczna sytuacja ma miejsce dla nawozu SŁ-PPK 4, gdzie indeks kiełkowania dla nasion sorgo zmniejsza się z 93% do 69%. W pozostałych próbkach nie zaobserwowano zależności pomiędzy dawką nawozu a indeksem kiełkowania. Badania wykazały, że przy dawce nawozów 1% występuje silne zahamowanie kiełkowania nasion i wzrost korzeni dla wszystkich roślin. Fitotoksyczny efekt danej dawki nawozów jest najbardziej widoczny dla rzeżuchy (GI=8-21%). W przypadku sorgo i gorczycy indeks kiełkowania mieści się w granicach 30-45% w zależności od nawozu.

Warto wrócić uwagę na wpływ badanych nawozów na wzrost hipokotylu, parametr ten nie jest uwzględniony w indeksie kiełkowania. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że nawozy wykazują stymulujący efekt na wzrost hipokotylu rzeżuchy i gorczycy. Dla nawozów RZ-PPK 2 i SŁ-PPK 4 efekt ten obserwuje się przy dawkach nawozów 0,1%, 0,25% i 0,5%, a dla nawozu K-PPK 1 przy dawkach 0,1% i 0,25%. W przypadku sorgo, stymulacja wzrostu hipokotylu ma miejsce przy dawce 0,1% dla nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4. Natomiast, nawóz RZ-PPK 2 wykazuje właściwości fitotoksyczne.

Na podstawie wyników testu fitotoksyczności można stwierdzić, że badane nawozy nie wykazują fitotoksycznego efektu na kiełkowanie roślin. Jednakże, mają negatywny wpływ na wzrost korzeni roślin, który rośnie wraz z dawką nawozów. Zahamowanie wzrostu korzeni może być spowodowane obecnością metali ciężkich czy w dużych ilością jonów NH_4^+ [298,299]. Nie można wykluczyć, że niekorzystny wpływ na wzrost roślin miał nieodpowiedni stosunek NPK w nawozach, niedostosowany do ich wymagań pokarmowych. Uwzględniając fakt, że dawka nawozów 0,1% w przybliżeniu stanowi ilość nawozów, która będzie aplikowana na 1 ha pola, można przypuszczać, że nawet przy zwiększeniu dawki nawozów nie będzie występować silny efekt fitotoksyczny.



***Rysunek 62**. Indeks kiełkowania nasion rzeżuchy, sorgo i gorczycy przy rożnej dawce nawozów (liniami przerywanymi zaznaczono poziomy toksyczności: GI<50% silna toksyczność, GI=50-80% umiarkowana toksyczność, GI>80% brak toksyczności)*

13.6. Wyniki badań wazonowych

W celu sprawdzenia efektywności nawozów przeprowadzono badania wazonowe na wybranych roślinach zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 10.18. Zdjęcie doświadczenia wazonowego z rzepakiem przedstawiono na rysunku 63.

***Rysunek 63**. Zdjęcie doświadczenia wazonowego z rzepakiem*

Analizując wybrane cechy rzepaku, można stwierdzić, że uzależnione są one od poziomu nawożenia. Już przy najniższej dawce nawozu (10,5 g/wazon) obserwuje się ponad 2–krotny wzrost średniej liczby rozgałęzień na badanej roślinie. Przy wyższych dawkach nawozu parametr ten zwiększa się ponad 4-krotnie. Obserwuje się również wzrost średniej liczby łuszczyn na rzepaku wraz ze wzrostem poziomu nawożenia. Zwiększenie świeżej masy roślin przy dawce nawozu 10,5 g/wazon wynosi 75%, a w przypadku dawek 21 g i 42 g na wazon – 138% i 135% w porównaniu z próbką kontrolną. Wzrost dla suchej masy roślin wynosi 82-149% w zależności od poziomu nawożenia. Wyniki badań świadczą o bardzo dobrej efektywności rolniczej nawozu RZ-PPK 2.

***Tabela 60**. Wpływ nawozu RZ-PPK 2 na wybrane cechy rzepaku*

Dawka nawozu, g/wazon	Średnia liczba rozgałęzień na roślinę	Średnia liczba łuszczyn	Świeża masa roślin (5 szt.) z wazonu, g	Sucha masa roślin (5 szt.) z wazonu, g
Kontrola	1,2	29	62,9	15,8
10,5	2,8	45,5	110,1	28,8
21	3,9	54,1	149,7	39,4
42	3,7	55,6	147,9	39,0

W celu sprawdzenia wpływu dawki nawozu na akumulację metali ciężkich w roślinach, zanalizowano ich zawartość w wysuszonej biomasie. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 61. Nie

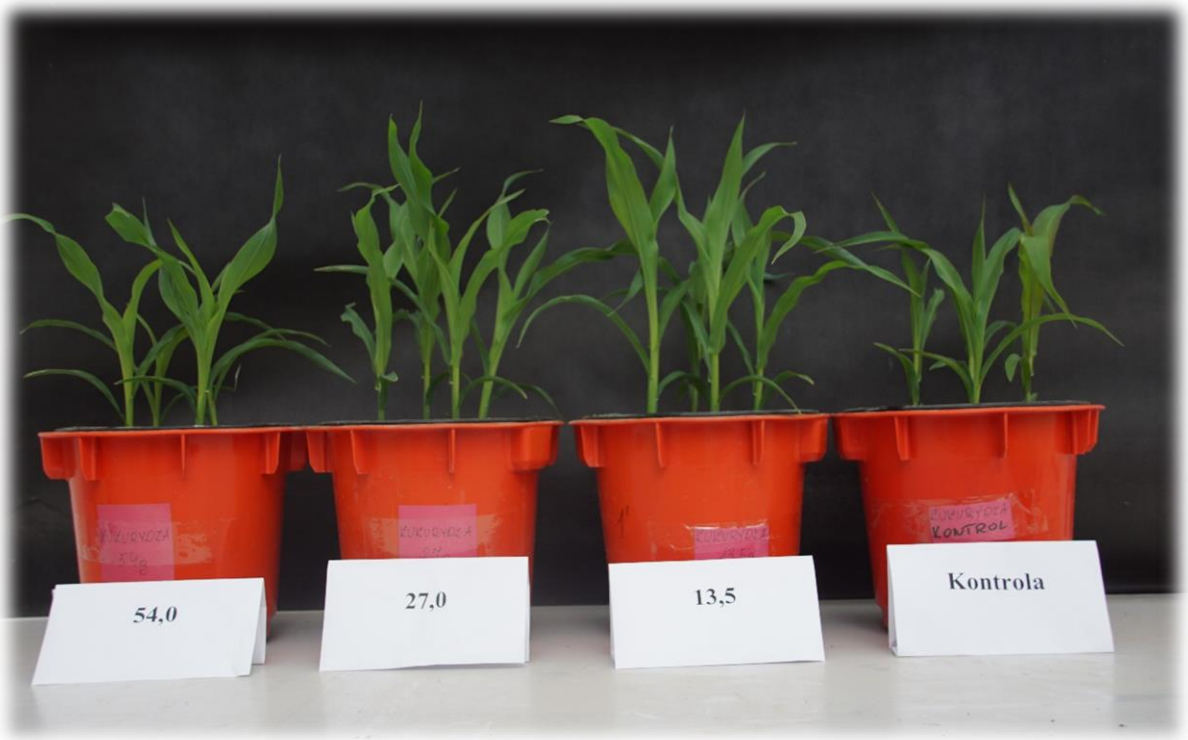
obserwuje się wzrostu poziomu akumulacji Cd, Pb, Cr i Hg w biomasie roślinnej po nawożeniu w porównaniu z biomasą z próbki kontrolnej. Natomiast, zawartość Ni w materiale roślinnym jest uzależniona od poziomu nawożenia. Przy dawkach nawozu RZ-PPK 2 10,5 g i 42 g na wazon następuje wzrost zawartości Ni w materiale roślinnym o 53-58% w porównaniu do próbki kontrolnej, a w przypadku dawki nawozowej 21 g/wazon wzrost wynosi 87%.

Do oceny poziomu zanieczyszczenia metalami ciężkimi biomasy zastosowano indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi (MPI). Szacuje się, że jeśli MPI jest powyżej 1, to rośliny są zanieczyszczone metalami ciężkimi [300,301]. We wszystkich doświadczeniach z nawożoną glebą indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi jest poniżej 1. Co więcej, wartości MPI są równe lub bardzo zbliżone do wartości MPI w próbie kontrolnej. Na tej podstawie można stwierdzić, że nie ma zagrożenia akumulacji metali ciężkich w roślinach nawet przy podwyższonych dawkach nawozu.

Tabela 61. *Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej rzepaku jarego*

Dawka nawozu, g/wazon	**Cd**	**Ni**	**Pb**	**Cr**	**Hg**	**MPI**
	mg/kg s.m.					
Kontrola	0,13	0,81	0,16	0,17	0,004	0,103
10,5	0,11	1,28	0,16	0,15	0,004	0,106
21	0,12	1,46	0,16	0,16	0,004	0,112
42	0,09	1,24	0,16	0,16	0,004	0,103

Zdjęcie doświadczenia wazonowego z kukurydzą przedstawia rysunek 64, a wpływ na wybrane cechy kukurydzy zamieszono w tabeli 62.



Rysunek 64. *Zdjęcie badania wazonowego z kukurydzą*

Stwierdzono istotny wpływ na wzrost i rozwój badanych roślin w zależności od poziomu nawożenia. Dawka nawozu 13,5 g/wazon powoduje zwiększenie świeżej i suchej masy kukurydzy odpowiednio o 96% i 128% w odniesieniu do rośliny kontrolnej. Przy II i III poziomie nawożenia wzrost świeżej masy wynosi 112% i 138%, a suchej masy roślin – 154% i 170%.

Tabela 62. *Wpływ nawozu K-PPK 1 na wybrane cechy kukurydzy*

Dawka nawozu, g/wazon	Świeża masa roślin (4 szt.) z wazonu, g	Sucha masa roślin (4 szt.) z wazonu, g
Kontrola	246,7	69,6
13,5	482,9	158,4
27	521,8	176,9
54	587,2	188,2

Z danych z tabeli 63 wynika, że przy dawce nawozu K-PPK 1 równej 54 g/wazon następuje ponad 2-krotny wzrost zawartości Cd w materiale roślinnym. Obserwuje się również wzrost zawartości Ni w biomasie uprawianej na nawożonej glebie, który wynosi 50-135% w zależności od poziomu nawożenia. W przypadku Pb nieznaczny wzrost tego pierwiastka w roślinach występuje przy dawce 13,5 g/wazon. Nie stwierdzono wzrostu zawartości Cr i Hg w kukurydzy wraz z wzrostem poziomu nawożenia.

Indeks zanieczyszczenia roślin metalami ciężkimi we wszystkich doświadczeniach mieści się w granicach 0,139-0,177. W przypadku dawek nawozu 13,5 g i 27 g na wazon MPI jest bardzo zbliżony do MPI dla próbki kontrolnej. Indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi dla III poziomu nawożenia jest o 30% wyższy w odniesieniu do próbki kontrolnej. Mimo to, wartości MPI wskazują na bardzo niski poziom zanieczyszczenia metalami ciężkimi.

Tabela 63. *Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej kukurydzy*

Dawka nawozu, g/wazon	Cd	Ni	Pb	Cr	Hg	MPI
	mg/kg s.m.					
Kontrola	0,12	1,05	0,41	0,28	0,003	0,134
13,5	0,10	1,78	0,52	0,20	0,004	0,149
27	0,14	1,58	0,37	0,16	0,004	0,139
54	0,27	2,47	0,41	0,16	0,004	0,177

Zdjęcie badań wazonowych ze słonecznikiem przedstawiono na rysunku 65. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że wzrost dawki nawozu SŁ-PPK 4 pozytywnie koreluje ze świeżą i suchą masą słonecznika. Zwiększenie dawki nawozu od 16,7 g do 66,8 g/wazon powoduje wzrost świeżej masy rośliny od 23% do 54%. Wzrost suchej masy słonecznika mieście się w granicach 18-25% w zależności od poziomu nawożenia.

***Rysunek 65**. Zdjęcie badania wazonowego ze słonecznikiem*

***Tabela 64**. Wpływ nawozu SŁ-PPK 4 na wybrane cechy słonecznika*

Dawka nawozu, g/wazon	Świeża masa roślin (4 szt.) z wazonu, g	Sucha masa roślin (4 szt.) z wazonu, g
Kontrola	266,2	75,1
16,7	327,8	88,9
33,4	336,7	88,4
66,8	410,9	94,2

Na podstawie danych z tabeli 65 można stwierdzić, że występuje wzrost zawartości metali ciężkich w badanych roślinach przy zwiększeniu poziomu nawożenia. Największy wzrost obserwuje się dla zawartości Cd, która jest w 3-4 razy wyższa w porównaniu z próbką kontrolną. Wzrost dawki nawożenia skutkuje wzrostem zawartości Pb oraz Cr w badanych roślinach. Nie zaobserwowano znaczącego wpływu poziomu nawożenia na zawartość Hg w słoneczniku. A w przypadku Ni, biomasa uprawiana na nawożonej glebie cechuje się mniejszą zawartością tego pierwiastka w odniesieniu do roślin kontrolnych.

***Tabela 65**. Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej słonecznika*

Dawka nawozu, g/wazon	Cd	Ni	Pb	Cr	Hg	MPI
	mg/kg s.m.					
Kontrola	0,15	2,32	0,37	0,12	0,004	0,144
16,7	0,44	1,51	0,42	0,16	0,005	0,186
33,4	0,56	1,79	0,62	0,21	0,006	0,239
66,8	0,59	1,41	0,57	0,18	0,004	0,203

Mimo znacznego wzrostu zawartości metali ciężkich w słoneczniku, związanego z poziomem nawożenia, indeks zanieczyszczenia metalami we wszystkich doświadczeniach jest poniżej 1, co świadczy o braku zagrożenia dla roślin.

Biorąc pod uwagę wyniki badań wazonowych, można stwierdzić, że uzyskane nawozy mineralno-organiczne charakteryzują się bardzo dobrą efektywnością rolniczą. Największy wzrost świeżej masy roślin zaobserwowano dla nawozów RZ-PPK 2 (75-138%) i K-PPK 1 (96-138%). Najniższy poziom akumulacji metali ciężkich uzyskano w doświadczeniu z nawozem pod uprawę rzepaku. Wyższa zawartość Cd w biomasie uprawianej na glebie z dodatkiem nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 spowodowana jest wyższą zawartością tego pierwiastka w produktach nawozowych w porównaniu z nawozem RZ-PPK 2. Dodatkowo, nawóz SŁ-PPK 2 cechuje się niższą zawartością fosforu, co przekłada się na większe dawki oraz większa ilość Cd wprowadzanego do gleby. Indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi dla roślin z gleby kontrolnej mieści w granicach 0,103-0,144, natomiast dla roślin uprawianych na glebie nawożonej kształtuje się na poziomie 0,103-0,203. Na tej podstawie można wnioskować o bardzo niskim poziomie zanieczyszczenia biomasy metalami ciężkimi.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w doświadczeniach wazonowych stosowano podwyższone dawki nawozów. Natomiast, do nawożenia upraw polowych będą stosowane mniejsze dawki, ustalone na podstawie zasobności gleby, co będzie się wiązać z niższym poziomem akumulacji metali ciężkich.

14. Koncepcja technologiczna

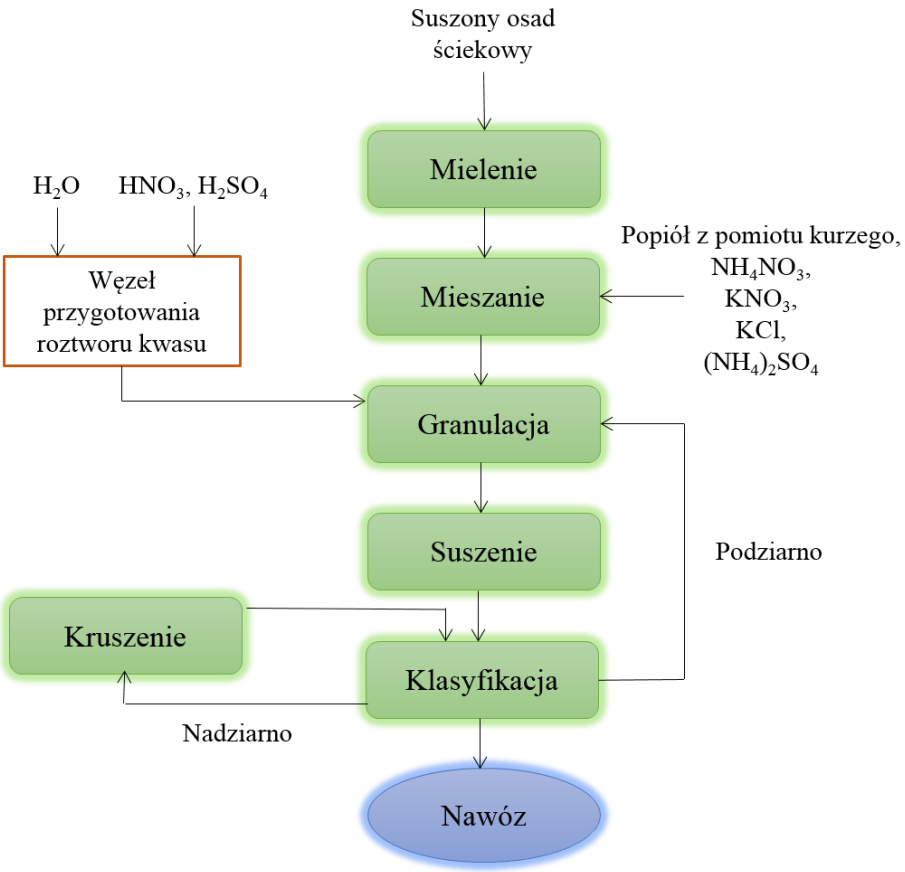
Na podstawie przeprowadzonych badań w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej zaproponowano wstępną koncepcję technologiczną procesu wytwarzania nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych. Założenia przedstawiono dla osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków Żywiec.

14.1. Podstawy procesu

Proces wytwarzania nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie polega na wzbogaceniu suszonych osadów ściekowych w składniki mineralne pochodzące z surowców konwencjonalnych i odnawialnych oraz granulacji uzyskanej mieszaniny roztworem kwasu. Nawozy powinny cechować się stosunkiem NPK wymaganym przez konkretne rośliny oraz spełniać wymagania normowe zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [228].

14.2. Schemat ideowy procesu

Schemat ideowy procesy wytwarzania nawozów mineralno-organicznych przedstawia rysunek 66.



***Rysunek 66**. Schemat ideowy procesu wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych*

14.3. Surowce i ich dostępność

1. Suszony osad ściekowy

W Polsce uruchomiono około 60 suszarni termicznych oraz słonecznych [87,300], z których osad ściekowy jest potencjalnym surowcem do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych. Szacowana ilość suszonych osadów ściekowych wynosi około 80 tys. Mg s.m. [245].

2. Popiół po spaleniu pomiotu kurzego

Surowcem do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych może być popiół z pomiotu kurzego o charakterystyce przedstawionej w tabeli 66.

***Tabela 66**. Parametry dla popiołu z pomiotu kurzego*

Parametr		**Wymagania**
P_2O_5	% s.m.	19±0,5
K_2O		25±0,5
Cr	mg/kg s.m.	≤175
Pb		≤19
Ni		≤110
Cd		≤5,3
Hg		≤0,23

Popiół z pomiotu kurzego nie jest dostępny w Polsce, a prawo do jego dystrybucji ma firma Vorvita. W zależności od sposobu przeróbki popiołu, może być potrzebne jego mielenie do rozmiaru ziaren <0,1 mm.

3. Azotan(V) amonu

Azotan(V) amonu jest prostym nawozem azotowym, znajdującym szerokie zastosowanie w rolnictwie. Główni producenci saletry amonowej w Polsce to:

- Zakłady Azotowe „Kędzierzyn" S.A.,
- Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.,
- Anwil S.A.

Zawartość azotu całkowitego w saletrze amonowej mieści się w granicach 32-34%. Dostępne są opakowania po 25 kg, 50 kg i 500 kg. Nawóz może być przewożony dowolnymi krytymi środkami transportu. Podczas przechowywania saletra amonowa powinna być zabezpieczona przed działaniem wody, opadów atmosferycznych, bezpośrednim nasłonecznieniem i nagrzaniem powyżej 30°C ze względu na wysoką higroskopijność oraz wybuchowość. W celach bezpieczeństwa należy unikać sąsiedztwa nawozu z materiałami palnymi lub mogących reagować z saletrą amonową.

4. Azotan(V) potasu

Saletra potasowa o zawartości głównych składników pokarmowych 13,7-0-46 jest produkowana w Zakładach Azotowych „Chorzów" S.A. Dostępna jest w workach po 25 kg lub elastycznych kontenerach (big-bagach) po 1000 kg. Dystrybutorem nawozu jest również firma Eastchem Sp. z o.o.. Nawóz może być przewożony dowolnymi środkami transportu. Saletra potasowa powinna być przechowywana w zamkniętych oznakowanych opakowaniach, w zadaszonych zamkniętych magazynach, z dala od źródeł zapłonu, materiałów zapalnych i substancji redukujących.

5. Chlorek potasu

Sól potasowa jest najczęściej stosowanym nawozem potasowym, o zawartości 62% K_2O dystrybuowanym jest przez firmę Eastchem Sp. z o.o. Nawóz można przewozić dowolnym środkiem transportu. Opakowania jednostkowe należy przechowywać w czystych i suchych magazynach oraz zabezpieczyć przed wpływem warunków atmosferycznych (promieniowanie słoneczne, opady). Sól potasowa może być przechowywana luzem w pryzmach formowanych na utwardzonym nieprzepuszczalnym podłożu, po uprzednim przykryciu materiałem wodoszczelnym lub w przewiewnych, zadaszonych pomieszczeniach.

6. Siarczan(VI) amonu

Siarczan(VI) amonu (N(S) 21(24)) produkowany jest w Zakładach Azotowych „Puławy" S.A. oraz Zakładach Azotowych w Tarnowie-Mościcach S.A. Produkt dostępny jest w opakowaniach po 25 kg i 500 kg oraz luzem w krytych wagonach. Nawóz może być przewożony dowolnymi środkami transportu pod warunkiem zabezpieczenia przed działaniem wody, opadów atmosferycznych, bezpośrednim nasłonecznieniem i uszkodzeniem opakowania. Siarczan(VI) amonu należy przechowywać w suchych magazynach o niepalnym podłożu.

7. Kwas azotowy(V) 55%

W Polsce kwas azotowy(V) do celów nawozowych (54-60% HNO_3) produkowany jest w trzech zakładach chemicznych. Są to:

- Zakłady Azotowe „Puławy" S.A.,
- Anwil S.A.,
- Zakłady Azotowe „Kędzierzyn" S.A.

Kwas azotowy(V) jest substancją niebezpieczną i podlega przepisom międzynarodowej konwencji dotyczącej drogowego przewozu towarów i ładunków niebezpiecznych (*ADR – L' **A**ccord européen relatif au transport international des marchandises **D**angereuses par **R**oute*). Transportowany jest w cysternach samochodowych ze stali kwasoodpornej o specjalnym oznakowaniu. Kwas azotowy(V) powinien być przechowywany w magazynie ze

- sprawną wentylacją mechaniczną,
- kwasoodporną nienasiąkliwą i łatwo zmywalną podłogą.
- ścianami pomalowanymi emalią kwasoodporną,
- zewnętrzną instalacją wodociągową,
- odrębną kanalizację.

Temperatura przechowywania nie powinna przekraczać 30°C.

8. Kwas siarkowy(VI) 95%

Kwas siarkowy(VI) produkowany jest głównie metodą kontaktową poprzez utlenienie SO_2 na katalizatorze wanadowym oraz z gazów powstałych po wyprażeniu rud metali nieżelaznych. Producentami są:

- Zakłady Azotowe „Police" S.A.,
- Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A.,
- Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory" Sp. z o.o.,
- Huta „Głogów",
- Huta „Legnica",
- Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław".

Stężenie kwasu siarkowego(VI) waha się od 92% do 96% w zależności od pory roku. Kwas siarkowy(VI) może być transportowany w cysternach samochodowych i kolejowych zgodnie z przepisami o przewożeniu materiałów niebezpiecznych. Zbiorniki do przechowywania danej substancji powinny być wykonane z stali kwasoodpornej lub polietylenu wysokiej gęstości. Teren magazynu powinien posiadać kwasoodporną podłogę nachyloną w kierunku studzienek ściekowych i dostępną kanalizację.

14.4. Bilans masowy procesu

Przy sporządzeniu bilansu masowego dla instalacji do wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych uwzględniono 4 opcje:

- Opcja 1. Wytwarzanie nawozu RZ-PPK 2,
- Opcja 2. Wytwarzanie nawozu K-PPK 1,
- Opcja 3. Wytwarzanie nawozu SŁ-PPK 4,
- Opcja 4. Wytwarzanie wszystkich trzech nawozów.

Skala produkcji nawozów jest determinowana ilością dostępnego suszonego osadu ściekowego. Miesięczna produkcja suszonego osadu w oczyszczalni ścieków Żywiec kształtuje się na poziomie 100-160 Mg. Biorąc pod uwagę średnią miesięczną ilość powstającego osadu 130 Mg oraz średni udział osadu ściekowego w mieszankach nawozowych 43%, skalę produkcji przyjęto na 3500 Mg nawozu na rok. Bilanse masowe dla każdej z czterech opcji przedstawiono w tabelach 67-71. W obliczeniach uwzględniono zawartość wilgoci w osadzie ściekowych na poziomie 7%, a ilości surowców czystych stosowanych podczas badań laboratoryjnych przeliczono na ilości surowców technicznych. Ze względu na zdecydowanie większe areały upraw rzepaku w Polsce w porównaniu z kukurydzą i słonecznikiem, a w związku z tym potencjalnie większe zapotrzebowanie na nawóz pod rzepak, w bilansie masowym dla opcji 4 uwzględniono produkcję nawozu RZ-PPK 2 na poziomie 50% całkowitej produkcji. Udziały nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 w całkowitej produkcji stanowią po 25%.

Tabela 67*. Bilans masowy dla opcji 1 – nawóz dla rzepaku RZ-PPK 2*

Skala produkcji		**3500 Mg nawozu/rok**	
Liczba dni pracy w roku		**333 dni/rok**	
	Na 1 Mg osadu ściekowego	**10,5 Mg nawozu/dobę**	**3500 Mg nawozu/rok**
	kg	**Mg**	**Mg**
1. MIELENIE OSADU ŚCIEKOWEGO			
Osad ściekowy	1000	4,73	1576
2. MIESZANIE SUROWCÓW SYPKICH			
PPK	253,5	1,20	400
NH_4NO_3	260,5	1,23	411
KNO_3	688,4	3,26	1085
3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU KWASU			
HNO_3 (55%)	381,4	1,80	601
Woda	544,2	2,57	858
4. GRANULACJA			
5. SUSZENIE			
Nawóz	2342,1	10,5	3500
Woda do odparowania	785,8	3,52	1174
Przychód	3127,91	14,79	4931
Rozchód	2962,25	14,02	4674
Straty	5,2%	5,2%	5,2%

***Tabela 68**. Bilans masowy dla opcji 2 – nawóz dla kukurydzy K-PPK 1*

Skala produkcji		**3500 Mg nawozu/rok**	
Liczba dni pracy w roku		**333 dni/rok**	
	Na 1 Mg osadu ściekowego	**10,5 Mg nawozu/dobę**	**3500 Mg nawozu/rok**
	kg	**Mg**	**Mg**
1. MIELENIE OSADU ŚCIEKOWEGO			
Osad ściekowy	1000	4,95	1652
2. MIESZANIE SUROWCÓW SYPKICH			
PPK	216,3	1,07	357
NH_4NO_3	471,5	2,34	779
KCl	173	0,86	286
KNO_3	259,5	1,29	429
3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU KWASU			
H_2SO_4 (95%)	129,8	0,64	214
Woda	678,2	3,36	1120
4. GRANULACJA			
5. SUSZENIE			
Nawóz	2119,2	10,5	3500
Woda do odparowania	735,8	3,65	1205
Przychód	2928,2	14,51	4837
Rozchód	2854	14,15	4705
Straty	2,5%	2,5%	2,5%

***Tabela 69**. Bilans masowy dla opcji 3 – nawóz dla słonecznika SŁ-PPK 4*

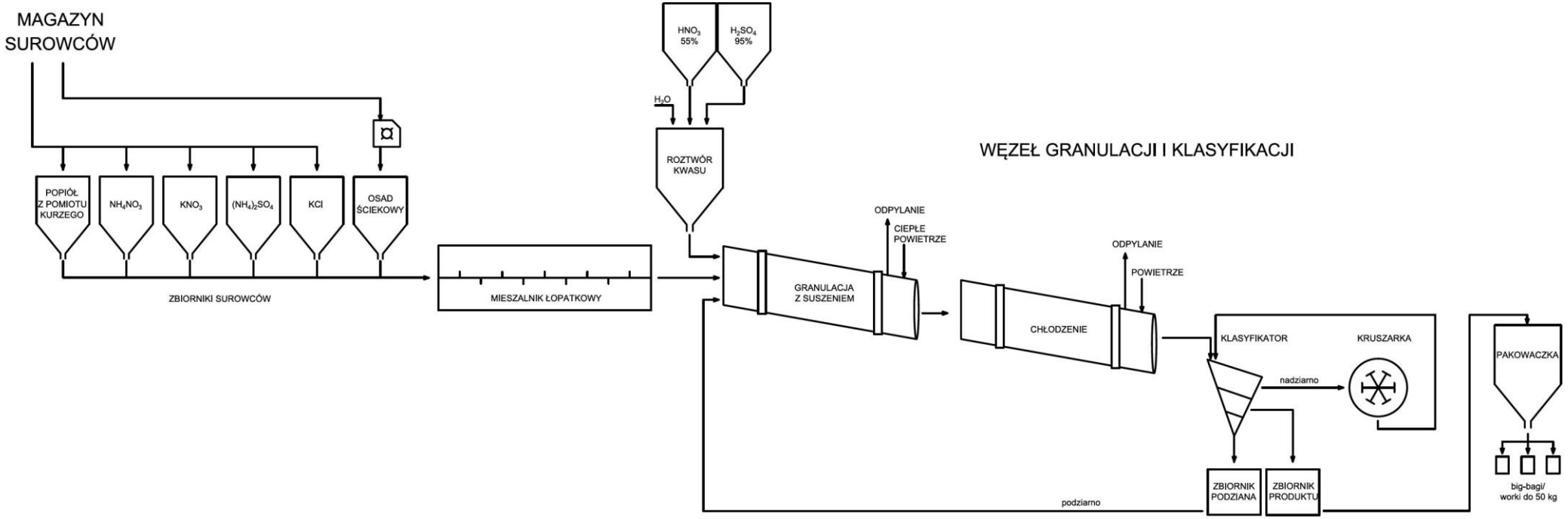
Skala produkcji		**3500 Mg nawozu/rok**	
Liczba dni pracy w roku		**333 dni/rok**	
	Na 1 Mg osadu ściekowego	**10,5 Mg nawozu/dobę**	**3500 Mg nawozu/rok**
	Kg	**Mg**	**Mg**
1. MIELENIE OSADU ŚCIEKOWEGO			
Osad ściekowy	1000	4,84	1612
2. MIESZANIE SUROWCÓW SYPKICH			
PPK	154,07	0,74	248
NH_4NO_3	208,59	1,01	336
KCl	637,62	3,08	1028
$(NH_4)_2SO_4$	189,63	0,92	306
3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU KWASU			
H_2SO_4 (95%)	142,22	0,69	229
Woda	830,81	4,02	1339
4. GRANULACJA			
5. SUSZENIE			
Nawóz	2171,58	10,5	3500
Woda do odparowania	874,32	4,23	1409
Przychód	3162,94	15,29	5098
Rozchód	3045,9	14,73	4909
Straty	3,7%	3,7%	3,7%

***Tabela 70**. Bilans masowy dla opcji 4 – nawozy dla rzepaku, kukurydzy i słonecznika*

Skala produkcji		**3500 Mg nawozu/rok**	
Liczba dni pracy w roku		**333 dni/rok**	
	Na 1 Mg osadu ściekowego	**10,5 Mg nawozu/dobę**	**3500 Mg nawozu/rok**
	kg	**Mg**	**Mg**
1. MIELENIE OSADU ŚCIEKOWEGO			
Osad ściekowy	1000	4,77	1589
2. MIESZANIE SUROWCÓW SYPKICH			
PPK	219,33	1,04	348
NH_4NO_3	300,24	1,43	477
KCl	202,66	0,98	326
KNO_3	409,06	1,94	646
$(NH_4)_2SO_4$	47,41	0,23	76
3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORU KWASU			
H_2SO_4 (95%)	67,99	0,33	109
HNO_3 (55%)	190,7	0,9	301
Woda	649,34	3,08	1002
4. GRANULACJA			
5. SUSZENIE			
Nawóz RZ-PPK 2	1110,16	5,25	1750
Nawóz K-PPK 1	550,17	2,63	875
Nawóz SŁ-PPK 4	542,9	2,63	875
Woda do odparowania	754,65	3,60	1200
Przychód	3086,74	14,71	4904
Rozchód	2957,88	14,10	4700
Straty	4,2%	4,2%	4,2%

14.5. Opis technologiczny procesu

Uproszony schemat technologiczny procesu wytwarzania nawozów dla opcji 4 przedstawiono na rysunku 67. Suszony osad ściekowy z magazynu jest kierowany do młyna, gdzie zostaje poddany rozdrobnieniu do rozmiarów <0,2 mm, a następnie podajnikiem transportowany do zbiornika buforowego. Pozostałe surowce transportowane są z magazynu do instalacji rozładunku i za pomocą układu pneumatycznego wsypywane do zbiorników buforowych. Zbiorniki wyposażone w instalację odciągowo-odpylającą oraz wskaźniki napełnienia. Przygotowanie mieszaniny do granulacji następuje w mieszalniku łopatkowym, do którego dozowane są odpowiednie ilości surowców zgodnie z recepturą. Sporządzona mieszanina surowców sypkich jest transportowana przenośnikiem do leja zasypowego i za pomocą dozownika wprowadzana do granulatora bębnowego. Następnie do granulatowa ze zbiornika buforowego dozowany jest roztwór kwasu. Po zakończeniu procesu granulacji oraz suszeniu produktu do zawartości wilgoci <5% następuje jego chłodzenie. W kolejnym etapie nawóz jest kierowany na sitowy przesiewacz wibracyjny. Frakcja o właściwym rozmiarze granul transportowana jest do zbiornika, a następnie do pakowarki z automatycznym odważaniem porcji. Nadziarno jest podawane do kruszarki i ponownie kierowane na przesiewacz. Podziarno transportowane jest do zbiornika buforowego, potem zawracane do granulatora.



***Rysunek 67**. Schemat technologiczny procesu wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych*

14.6. Uproszczona analiza ekonomiczna

Na podstawie bilansów masowych oraz danych umieszonych w tabeli 71, przedstawiającej średnie ceny surowców nawozowych, wykonano obliczenia wartości surowców do wytwarzania nawozów. Dla 1 Mg osadu ściekowego przyjęto średnią cenę za jego utylizację (dane z zapytań ofertowych). Wartość jest ujemna ponieważ oczyszczalnie ścieków będą płacić za odbiór osadu ściekowego firmie zewnętrznej wytwarzającej nawozy. Natomiast w przypadku wytwarzania nawozów w oczyszczalni ścieków, koszty za utylizację osadów ściekowych nie będą ponoszone. Koszt transportu 1 Mg popiołu z pomiotu kurzego wynosi około 300 zł (dane od firmy Vorvita). Do oceny ekonomicznej przyjęto, że dany surowiec można pozyskać za 400 zł/Mg.

Tabela 71. *Średnie ceny surowców do wytwarzania nawozów [301,302]*

Surowiec	Cena, zł/Mg
Osad ściekowy	-214
PPK	400
NH_4NO_3	930
$(NH_4)_2SO_4$	800
KNO_3	4660
KCl	3100
HNO_3 55%	1340
H_2SO_4 95%	165

Wartość surowców do wytwarzania nawozów przedstawiono w tabeli 72. Najbardziej kosztowny jest proces wytwarzania nawozu RZ-PPK 2, co jest spowodowane dużym udziałem saletry potasowej w składzie nawozu. Saletra potasowa odpowiada za około 80% całkowitych kosztów surowców. W związku z tym, warto zastanowić się nad możliwością substytucji saletry potasowej, na przykład siarczanem(VI) potasu odzyskanym z pozostałości glicerolowej, w celu obniżenia kosztów wytwarzania nawozu RZ-PPK 2. W przypadku nawozów K-PPL 1 i SŁ-PPK 4 koszty wytwarzania na podstawie cen surowców wynoszą około 1000 zł/Mg. Udział saletry potasowej jest nieznaczny w składzie nawozu K-PPK 1 i nie generuje wysokich kosztów. Natomiast, do wytwarzania nawozu SŁ-PPK 4 stosowane są tańsze źródła azotu i potasu.

Tabela 72. *Wartość surowców stosowanych w procesie wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych.*

Nawóz	RZ-PPK 2	K-PPK 1	SŁ-PPK 4
Cena, zł/Mg	1733	981	1010

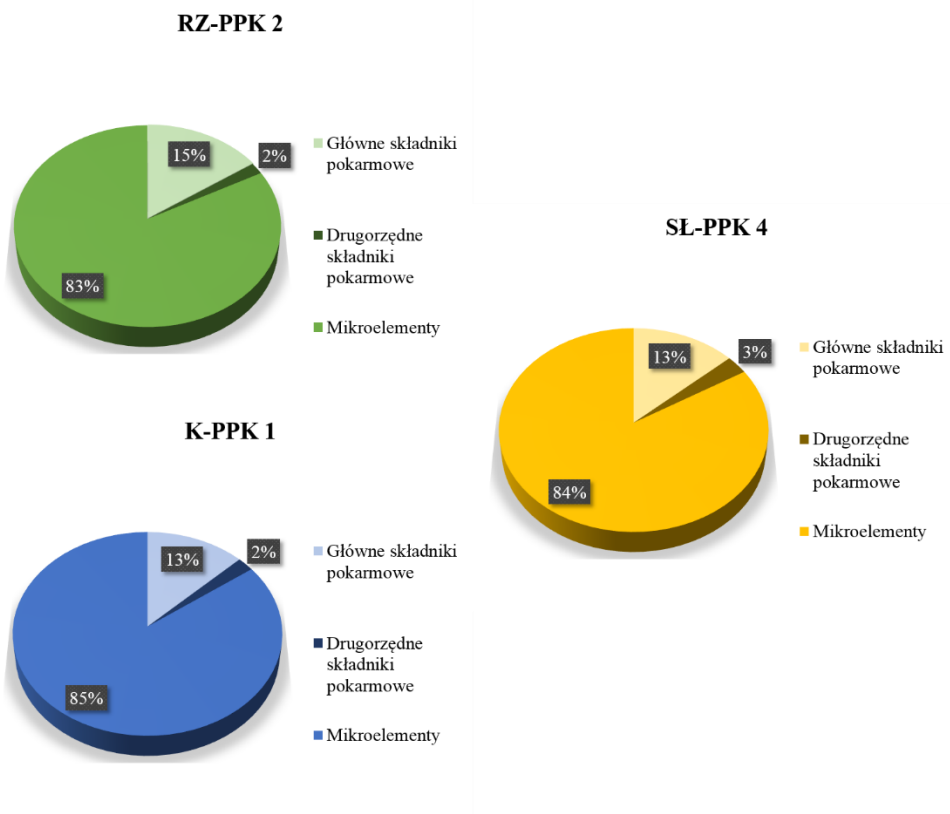
Oszacowano wartość rynkową nawozów na podstawie cen za 1 kg czystych składników nawozowych oraz zawartości odpowiednich składników w uzyskanych produktach. Przy obliczeniu cen czystych składników brano pod uwagę średnią cenę odpowiednego nawozu jednoskładnikowego [302–305]. Przy założeniu, że główne i drugorzędne składniki pokarmowe oraz mikroelementy w ilościach, które zawierają uzyskane nawozy, będą dostarczane do gleby w formie nawozów jednoskładnikowych koszt takiego nawożenia będzie wynosić 8386-9037 zł w zależności od nawozu

(tabela 73). Warto również podkreślić dodatkową zaletę nawozów na bazie osadów ściekowych – materię organiczną, która jest jednym z podstawowych czynników decydującym o żyzności gleby.

***Tabela 73**. Szacunkowa wartość nawozów*

Składnik nawozowy	Cena, zł/kg	RZ-PPK 2		K-PPK 1		SŁ-PPK 4	
		Zawartość w nawozie, %	Cena, zł/Mg nawozu	Zawartość w nawozie, %	Cena, zł/Mg nawozu	Zawartość w nawozie, %	Cena, zł/Mg nawozu
N	3,95	11,0	434,50	10,5	414,75	6,7	264,65
P_2O_5	4,10	4,6	188,60	5,1	209,10	4,4	180,40
K_2O	4,07	16,3	663,41	12,9	525,03	18,8	765,16
CaO	0,76	3,3	25,08	3,2	24,32	2,5	19,00
MgO	6,15	1,5	92,25	1,4	86,10	1,1	67,65
SO_3	1,58	2,2	34,76	5,5	86,90	11,0	173,80
B	66,74	0,02	13,35	0,019	12,68	0,017	11,35
Fe	232,30	2,90	6736,70	3,21	7453,62	3,18	7387,14
Zn	138,67	0,058	80,43	0,06	83,20	0,057	79,04
Cu	174,49	0,016	27,92	0,016	27,92	0,013	22,68
Mn	161,31	0,055	88,72	0,052	83,88	0,041	66,14
Cena całkowita, zł/Mg nawozu			8386		9008		

Ceny dla nawozów mineralnych określane są zazwyczaj na podstawie zawartości głównych składników pokarmowych oraz cen za 1 kg czystych składników. Stosując takie podejście, obliczono ceny uzyskanych nawozów. W przypadku nawozu RZ-PPK 2 cena za 1 Mg nawozu będzie wynosić 1287 zł. Cena za 1 Mg nawozu K-PPK 1 będzie kształtować się na poziomie 1149 zł, a za 1 Mg nawozu SŁ-PPK 4 – 1210 zł. Porównując ceny nawozów określonych na podstawie zawartości NPK oraz wartość surowców do wytwarzania tych nawozów można stwierdzić, że proces wytwarzania nawozu RZ-PPK 2 będzie nie opłacalny. Jednakże, warto zwrócić uwagę na fakt, że główne składniki pokarmowe stanowią jedynie 13-15% szacunkowej wartości nawozów (rysunek 68). Natomiast największej udział w szacunkowej wartości nawozów mają mikroelementy (83-85% w zależności od nawozu). Należy zatem uwzględnić tą kwestię przy późniejszym określeniu ceny nawozów mineralno-organicznych po wdrożeniu technologii.



***Rysunek 68**. Udział poszczególnych składników w szacunkowej wartości nawozów*

15. Kryteria dla osadów ściekowych jako surowców do wytwarzania nawozów dedykowanych

Mając na uwadze zróżnicowany skład osadu ściekowego w zależności od oczyszczalni ścieków, podjęto próbę określenia cech, które powinien posiadać osad jako surowiec do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie. Przy obliczeniach przyjęto stały skład popiołu z pomiotu kurzego (14.3).

Osad ściekowy jest jedynym źródłem materii organicznej w nawozach oraz determinuje ich stan sanitarny. Ponadto, odpowiada za największy udział metali ciężkich wprowadzonych do składu nawozów. Uwzględniając powyższe, określono parametry krytyczne (tabela 74) dla osadów ściekowych, które zapewniają uzyskanie produktu końcowego spełniającego wymagania normowe zgodnie z rozporządzeniem [228].

Porównując zawartość materii organicznej i metali ciężkich w analizowanych osadach ściekowych oraz parametry krytyczne, można stwierdzić, że osady Nowy Targ, Żywiec i Kędzierzyn-Koźle spełniają parametry krytyczne i kwalifikują się do opracowanej technologii.

***Tabela 74**. Parametry krytyczne dla osadów ściekowych*

Parametr		**Wymagania**
Obecność bakterii z rodzaju *Salmonella*		Brak
Żywe jaja pasożytów jelitowych *Ascaris sp*., *Trichuris sp*. i *Toxocara sp.*		Brak
Materia organiczna	% s.m.	≥52%
Cr	mg/kg s.m.	≤155
Pb		≤275
Ni		≤90
Cd		≤8,5
Hg		≤4

Biorąc pod uwagę fakt, że zawartość materii organicznej w osadzie ściekowym jest parametrem limitującym, w celu określenia granicznych wartości zawartości głównych składników pokarmowych przeliczono na 1 kg materii organicznej. Jak wynika z danych z tabeli 75, największą zmiennością charakteryzuje się zawartość potasu w przeliczeniu na 1 kg materii organicznej. Warto zaznaczyć, że z osadem ściekowym wprowadzano jedynie około 1% K_2O do składu nawozów mineralno-organicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że pomimo wysokiego współczynnika zmienności zawartość potasu w osadzie ściekowym nie będzie istotnie wpływać na skład uzyskanego nawozu. W przypadku zawartości azotu w przeliczeniu na 1 kg materii organicznej w osadach ściekowych również można się spodziewać nieznacznej zmiany w kontekście składu końcowych produktów ze względu na niski współczynnik zmienności (16,3%). Natomiast, zawartość P_2O_5/kg materii organicznej w osadach ściekowych cechuje się zmiennością na poziomie 32,1%, co może mieć wpływ na końcowy skład nawozu i stosunek NPK.

***Tabela 75.** Zawartość głównych składników pokarmowych w przeliczeniu na 1 kg materii organicznej w osadach ściekowych*

	N	**P_2O_5**	**K_2O**
	g/kg materii organicznej		
Nowy Targ	86,7	44,8	8,07
Szczecin-Zdroje	59,8	110,9	3,58
Szczecin-Pomorzany	70,1	132,8	5,95
Gdynia-Dębogórze	73,1	137,8	4,97
Częstochowa	108,5	136,2	3,47
Ruda Śląska-Orzegów	86,4	106,4	15,7
Myszków	86,3	70,6	14,1
Rzeszów	80,3	127,1	17,9
Skarżysko-Kamienna	74,8	125,0	8,01
Żywiec	80,1	130,7	6,23
Kędzierzyn-Koźle	66,8	83,8	3,23
Tarnów	68,6	52,3	10,8
Średnia	78,5	104,8	8,51
Odchylenie standardowe	12,8	33,6	5,04
Względne odchylenie standardowe	0,163	0,321	0,592
CV, %	16,3	32,1	59,2

Ze względu na zależności pomiędzy zawartością poszczególnych składników pokarmowych oraz składem końcowego produktu niemożliwym jest określenie granicznych wartości dla zawartości NPK w osadach ściekowych. Na podstawie charakterystyki chemicznej i obliczeń stwierdzono, że

przy stosowaniu osadów ściekowych Nowy Targ, Żywiec i Kędzierzyn-Koźle do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych jedynie w przypadku osadu ściekowego Żywiec uzyskane produkty będą charakteryzować się stosunkiem NPK wymaganym przez uprawy rzepaku, kukurydzy i słonecznika. Nie oznacza to, że pozostałe osady ściekowe będą dyskwalifikowane jako surowce nawozowe. Niezbędna będzie nieznaczna modyfikacja składu nawozów w celu dopasowania ilości składników pokarmowych do zakładanej formulacji nawozowej. Natomiast, w przypadku osadów ściekowych, które nie spełniają parametrów krytycznych odnośnie zawartości metali ciężkich, rozwiązaniem może być modyfikacja składu nawozu poprzez zamianę popiołu z pomiotu kurzego na surowce konwencjonalne.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wysunięto następujące wnioski:

1. Możliwym jest wytwarzanie granulowanych nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych o zawartości głównych składników pokarmowych powyżej 20%, jak dla nawozów mineralnych. Udział poszczególnych surowców wpływa na właściwości końcowego produktu i jest determinowany zgodnością z wytycznymi dla nawozów mineralno-organicznych.
2. Możliwym jest wytwarzanie wieloskładnikowych nawozów mineralno-organicznych w formie granulowanej o dedykowanym składzie pod uprawy rzepaku, kukurydzy i słonecznika, w których udział surowców ze źródeł odnawialnych stanowi 47-60%. Takie nawozy spełniają wymagania normowe pod kątem zawartości metali ciężkich.
3. Osady ściekowe mogą być cennym źródłem materii organicznej i składników pokarmowych, co uzasadnia ich wykorzystanie jako surowców do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych. Średnia zawartość fosforu w osadach ściekowych wynosi 6,66% P_2O_5 a azotu – 5,12%.
4. Skład suszonych osadów ściekowych jest bardzo zróżnicowany pod kątem zawartości składników pokarmowych oraz metali ciężkich, co jest uwarunkowane pochodzeniem ścieków, technologią ich oczyszczania oraz procesami przeróbki powstałych osadów ściekowych.
5. Ustalono parametry krytyczne dla osadów ściekowych jako surowców do produkcji dedykowanych nawozów mineralno-organicznych. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w przeliczeniu na kg suchej masy osadów wynoszą 155 mg Cr, 275 mg Pb, 90 mg Ni, 8,5 mg Cd i 4 mg Hg.
6. Popiół z pomiotu kurzego oraz popiół ze słomy lnianej mogą być wykorzystane jako alternatywne źródła składników pokarmowych w przemyśle nawozowym. Zawartość fosforu w popiołach wynosi odpowiednio 18,7% i 12,1% P_2O_5, a potasu – 24,7% i 22,6% K_2O.
7. Nawozy dedykowane cechują się całkowitą zawartością głównych składników pokarmowych na poziomie 21,9-35,1%, w zależności od formulacji nawozowej.
8. Zawartość w nawozach dedykowanych związków fosforu rozpuszczalnych w wodzie mieści się w granicach 0,55-6,6% całkowitej zawartości P_2O_5. Wynika to z faktu, że fosfor w nawozach mineralno-organicznych pochodzi wyłącznie z surowców odpadowych i występuje w formie nierozpuszczalnej w wodzie (głównie w formie organicznej, fosforanów(V) żelaza/glinu, hydroksyapatytu). O dobrej biodostępność fosforu można wnioskować na podstawie wysokiej zawartości form fosforu rozpuszczalnych w roztworze cytrynianu amonowego (73-99% całkowitej zawartości P_2O_5).

9. W wyniku badań w skali wielkolaboratoryjnej uzyskano nawozy pod uprawy rzepaku (RZ-PPK 2) o formulacji nawozowej NPK 11,5-5-16,5, kukurydzy (K-PPK 1) o formulacji nawozowej 10,5-5-13 i słonecznika (SŁ-PPK 4) o składzie 6-4-17,5. Nawozy charakteryzują się zawartością materii organicznej powyżej 20%, a zawartość metali ciężkich jest poniżej wartości normowanych (100 mg Cr/kg, 140 mg Pb/kg, 60 mg Ni/kg, 5 mg Cd/kg, 2 mg Hg/kg).
10. W nawozach RZ-PPK 2, K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 nie wykryto bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp*., *Trichuris sp*. i *Toxocara sp*.
11. Otrzymane produkty są bogate w drugorzędne składniki pokarmowe i mikroelementy, pochodzące wyłącznie z surowców odpadowych. W składzie nawozu RZ-PPK 2 można zadeklarować zawartość wapnia (3,3% CaO), żelaza (2,90%), miedzi (160 mg/kg), cynku (580 mg/kg) i boru (200 mg/kg). W przypadku nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 zadeklarowane mogą być wapń (odpowiednio 3,2% i 2,5% CaO), siarka (5,5% i 11,0% SO_3), żelazo (3,21% i 3,18%), miedź (160 mg/kg i 130 mg/kg), cynk (600 mg/kg i 570 mg/kg) i bor (190 mg/kg i 170 mg/kg).
12. Proces chemiczny zachodzący podczas granulacji 2-4-krotnie zwiększa zawartość form fosforu rozpuszczalnych w wodzie, co jest wynikiem reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy kwasem, stosowanym do granulacji mieszanek nawozowych, a surowcami odpadowymi, które są źródłem fosforu.
13. Proces granulacji w granulatorze talerzowym pozwala na uzyskanie nawozów charakteryzujących się zadawalającymi parametrami fizycznymi. Nawozy dedykowane są klasyfikowane jako równoziarniste. Wytrzymałość mechaniczna granul nawozów mieści się w zakresie 26,7-48,1 N/granulę, a gęstość nasypowa – 0,68-0,77 kg/dm^3. Nawozy klasyfikowane są jako higroskopijne, z uwagi na zawartość soli azotowych w składzie nawozów, co powinno być uwzględnione podczas przechowywania gotowych produktów.
14. Nawozy dedykowane nie wykazują fitotoksycznego efektu na kiełkowanie nasion rzeżuchy, sorgo i gorczycy. Natomiast obserwuje się negatywny wpływ nawozów na wzrost korzeni wyżej wymienionych roślin, który rośnie wraz ze wzrostem dawki nawozów. Przy dawkach 0,1%, 0,25% i 0,5%, nawozy RZ-PPK 2 i SŁ-PPK 4 stymulują wzrost hipokotylu roślin, w przypadku nawozu K-PPK 1 stymulujący efekt ma miejsce przy dawkach 0,1% i 0,25%.
15. Uzyskane nawozy charakteryzują się bardzo dobrą efektywnością rolniczą. Wzrost świeżej masy rzepaku po zastosowaniu nawozu RZ-PPK 2 wynosi 75-138% w zależności od poziomu nawożenia. Nawóz K-PPK 1 spowodował zwiększenie świeżej masy kukurydzy o 96-138%, a w przypadku nawozu SŁ-PPK 4 wzrost świeżej masy słonecznika stanowił 23-54%.
16. Indeks zanieczyszczenia metalami ciężkimi (MPI) dla roślin uprawianych na glebie nawożonej kształtuje się na poziomie 0,103-0,203 i świadczy o bardzo niskim poziomie zanieczyszczenia biomasy metalami ciężkimi. Zwiększenie dawki nawozu RZ-PPK 2 nie

wpływa na akumulację metali ciężkich w biomasie roślinnej, z wyjątkiem Ni. Stosowanie nawozów K-PPK 1 i SŁ-PPK 4 powoduje znaczny wzrost Cd i Ni w materiale roślinnym, który jest uzależniony od poziomu nawożenia. W przypadku dawki nawozu K-PPK 1 54 g/wazon zawartość Cd rośnie o 125%, a Ni – o 138% w odniesieniu do roślin kontrolnych. Stosowanie nawozu SŁ-PPK 4 powoduje 3-4 krotny wzrost zawartości Cd w słoneczniku na wszystkich poziomach nawożenia. Większy poziom akumulacji metali ciężkich w badanych roślinach nie hamuje wzrostu biomasy.

17. Zaproponowano koncepcję technologiczną procesu wytwarzania nawozów mineralno-organicznych o dedykowanym składzie pod uprawy rzepaku, kukurydzy i słonecznika. Podstawowymi etapami technologii są: mielenie osadu ściekowego, wzbogacenie w składniki pokarmowe pochodzące z alternatywnych i konwencjonalnych źródeł, granulacja roztworem kwasu oraz suszenie i klasyfikacja produktu.

Spis rysunków

Rysunek 1. Rezerwy (a) oraz zasoby (b) rud fosforowych (2018 r.) [34] 13
Rysunek 2. Rezerwy soli potasowej (2018 r.) [40] 14
Rysunek 3. Ceny na nawozy mineralne (1993-2019) [42] 15
Rysunek 4. Zużycie nawozów mineralnych w Polsce w latach 1999-2018 [43] 15
Rysunek 5. Wpływ nawozów na środowisko [5] 17
Rysunek 6. Wady oraz zalety termicznej utylizacji osadów ściekowych 35
Rysunek 7. Główne metody zagospodarowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej [81] 39
Rysunek 8. Zagospodarowanie osadów ściekowych w Polsce w 2018 r. [43] 40
Rysunek 9. Schemat procesu Lystek [222] 45
Rysunek 10. Schemat procesu N-viro [222] 46
Rysunek 11. Schemat procesu Neutralizer [222] 46
Rysunek 12. Schemat procesu Bioset [222] 47
Rysunek 13. Schemat procesu VitAG [222] 47
Rysunek 14.Schemat przeprowadzonych badań 52
Rysunek 15. Uproszczony schemat wytwarzania nawozów mineralno-organicznych 61
Rysunek 16. Zdjęcia granulatora: a) talerz granulacyjny, b) klasyfikator 62
Rysunek 17. Lokalizacje, z których pobrano osady ściekowe wykorzystane w pracy 64
Rysunek 18. Zdjęcia wybranych suszonych osadów ściekowych 69
Rysunek 19. Analizowane surowce alternatywne do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych 78
Rysunek 20. Zawartość fosforu w surowcach alternatywnych 79
Rysunek 21. Zawartość potasu w surowcach alternatywnych 81
Rysunek 22. Dyfraktogramy surowców alternatywnych 84
Rysunek 23. Udział poszczególnych komponentów w składzie nawozów (w przeliczeniu na 100% surowców) 87
Rysunek 24. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pochodzących z różnych surowców 88
Rysunek 25. Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach, osadzie ściekowym i popiele z pomiotu kurzego 89
Rysunek 26. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 90
Rysunek 27. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pochodzących z różnych surowców 92
Rysunek 28. Udział mikroelementów w nawozach pochodzących z różnych surowców 92
Rysunek 29. Udział metali ciężkich w nawozach pochodzących z różnych surowców 94

Rysunek 30. Udział poszczególnych składników w składzie nawozów granulowanych w skali wielkolaboratoryjnej (w przeliczeniu na 100% surowców) 95
Rysunek 31. Udział poszczególnych pierwiastków w nawozach pochodzących z różnych surowców 97
Rysunek 32. Zdjęcia nawozów granulowanych w skali wielkolaboratoryjnej..... 97
Rysunek 33. Względny odsiew poszczególnych klas ziarnowych..... 98
Rysunek 34. Krzywe ziarnowe nawozów 98
Rysunek 35. Udział poszczególnych składników w składzie nawozów pod uprawę rzepaku (w przeliczeniu na 100% surowców)..... 104
Rysunek 36. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców 105
Rysunek 37. Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę rzepaku..... 106
Rysunek 38. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę rzepaku..... 108
Rysunek 39. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców 109
Rysunek 40. Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców 110
Rysunek 41. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę rzepaku pochodzących z różnych surowców..... 112
Rysunek 42. Udział poszczególnych komponentów w nawozach pod uprawę kukurydzy (w przeliczeniu na 100% surowców)..... 114
Rysunek 43. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych źródeł..... 115
Rysunek 44. Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę kukurydzy 115
Rysunek 45. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę kukurydzy 117
Rysunek 46. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzące z różnych surowców 118
Rysunek 47. Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych źródeł..... 119
Rysunek 48. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych surowców 121
Rysunek 49. Udział komponentów w składzie nawozów pod uprawę słonecznika..... 121
Rysunek 50. Udział głównych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców 123
Rysunek 51. Zdjęcia wybranych nawozów pod uprawę słonecznika 124
Rysunek 52. Udział rozpuszczalnych form fosforu w całkowitej zawartości P_2O_5 w nawozach pod uprawę słonecznika 125

Rysunek 53. Udział drugorzędnych składników pokarmowych w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców 126
Rysunek 54. Udział mikroelementów w nawozach pod uprawę słonecznika pochodzących z różnych surowców 127
Rysunek 55. Udział metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy pochodzących z różnych surowców 129
Rysunek 56. Bilans masowy procesu granulacji nawozu RZ-PPK 2 w skali wielkolaboratoryjnej ... 135
Rysunek 57. Bilans masowy procesu granulacji nawozu K-PPK 1 w skali wielkolaboratoryjnej..... 136
Rysunek 58. Bilans masowy procesu granulacji nawozu SŁ-PPK 4 w skali wielkolaboratoryjnej.... 137
Rysunek 59. Porównanie teoretycznej i rzeczywistej zawartości rozpuszczalnych w wodzie i roztworze cytrynianu amonu form fosforu w nawozach 139
Rysunek 60. Wyniki analizy sitowej nawozów..... 141
Rysunek 61. Zmiany masy próbek nawozów w zależności od wilgotności względnej powietrza..... 142
Rysunek 62. Indeks kiełkowania nasion rzeżuchy, sorgo i gorczycy przy rożnej dawce nawozów (liniami przerywanymi zaznaczono poziomy toksyczności: GI<50% silna toksyczność, GI=50-80% umiarkowana toksyczność, GI>80% brak toksyczności) 145
Rysunek 63. Zdjęcie doświadczenia wazonowego z rzepakiem 146
Rysunek 64. Zdjęcie badania wazonowego z kukurydzą 147
Rysunek 65. Zdjęcie badania wazonowego ze słonecznikiem 149
Rysunek 66. Schemat ideowy procesu wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych 151
Rysunek 67. Schemat technologiczny procesu wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych157
Rysunek 68. Udział poszczególnych składników w szacunkowej wartości nawozów 160

Spis tabeli

Tabela 1. Światowe zapotrzebowanie na składniki pokarmowe (2012-2018) [25,26] 11
Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w nawozów mineralnych [21] 18
Tabela 3. Charakterystyka osadów ściekowych [95] 23
Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w krajach Unii [102–108] 25
Tabela 5. Hierarchia postępowania z osadami ściekowymi [13] 29
Tabela 6. Limity dla metali ciężkich w osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie w ustawodawstwie polskim i europejskim [156,157] 31
Tabela 7. Charakterystyka popiołów po spalaniu osadów ściekowych [193–196] 36
Tabela 8. Produkcja osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej [198] 37
Tabela 9. Ilość komunalnych oczyszczalni ścieków oraz wytworzonych komunalnych osadów ściekowych w Polsce w latach 2000-2018 [43,202] 40
Tabela 10. Metody badawcze 59
Tabela 11. Charakterystyka surowców konwencjonalnych stosowanych do wytwarzania nawozów .. 63
Tabela 12. Charakterystyka oczyszczalni ścieków [245] 66
Tabela 13. Charakterystyka osadów ściekowych 70
Tabela 14. Zawartość rozpuszczalnych i przyswajalnych form fosforu w osadach ściekowych 72
Tabela 15. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych 73
Tabela 16. Wynik analizy rentgenograficznej osadów ściekowych 75
Tabela 17. Dane statystyczne dla wybranych cech osadów ściekowych 76
Tabela 18. Maksymalny możliwy udział osadów ściekowych w składzie nawozów w zależności od zawartości poszczególnych metali ciężkich 76
Tabela 19. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w surowcach alternatywnych 80
Tabela 20. Zawartość wybranych pierwiastków w surowcach alternatywnych 82
Tabela 21. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów 86
Tabela 22. Zawartość głównych składników pokarmowych w nawozach 88
Tabela 23. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach 89
Tabela 24. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach 91
Tabela 25. Zawartość metali ciężkich w nawozach (czerwonym kolorem zaznaczono przekroczone wartości dopuszczalne) 93
Tabela 26. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów 95
Tabela 27. Zawartość wybranych pierwiastków w nawozach granulowanych otrzymanych w skali wielkolaboratoryjnej (czerwonym kolorem zaznaczono przekroczone wartości dopuszczalne) 96

Tabela 28. Wymagania pokarmowe dla wybranych roślin na 1 tonę plonu [277]. 99
Tabela 29. Zawartość PCDD/F w surowcach odpadowych 101
Tabela 30. Zawartość PCB o właściwościach nie podobnych do dioksyn w surowcach odpadowych 101
Tabela 31. Zawartość WWA w surowcach odpadowych 102
Tabela 32. Skład mieszanek nawozowych pod uprawę rzepaku oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągu wodnego uzyskanych produktów 103
Tabela 33. Zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę rzepaku 107
Tabela 34. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę rzepaku 107
Tabela 35. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę rzepaku 108
Tabela 36. Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę rzepaku 110
Tabela 37. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów 113
Tabela 38. Zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę kukurydzy 116
Tabela 39. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę kukurydzy 116
Tabela 40. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę kukurydzy 117
Tabela 41. Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę kukurydzy 119
Tabela 42. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów 122
Tabela 43. Całkowita zawartość głównych składników pokarmowych oraz stosunek NPK w nawozach pod uprawę słonecznika 124
Tabela 44. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach pod uprawę słonecznika 125
Tabela 45. Zawartość wybranych drugorzędnych składników pokarmowych i mikroelementów w nawozach pod uprawę słonecznika 126
Tabela 46. Zawartość metali ciężkich w nawozach pod uprawę słonecznika 128
Tabela 47. Kryteria oceny nawozów pod uprawę rzepaku 131
Tabela 48. Wyniki oceny nawozów pod uprawę rzepaku 131
Tabela 49. Kryteria oceny nawozów pod uprawę kukurydzy 132
Tabela 50. Wyniki oceny nawozów pod uprawę kukurydzy 132
Tabela 51. Kryteria oceny dla nawozów pod uprawę słonecznika 133
Tabela 52. Wyniki oceny nawozów pod uprawę słonecznika 133
Tabela 53. Skład mieszanek nawozowych oraz zawartość wilgoci i pH 1% wyciągów wodnych uzyskanych produktów 134

Tabela 54. Zawartość głównych i drugorzędnych składników pokarmowych, mikroelementów oraz metali ciężkich w nawozach 138
Tabela 55. Zawartość rozpuszczalnych form fosforu w nawozach 139
Tabela 56. Wytrzymałość mechaniczna granul oraz gęstość nasypowa nawozów 140
Tabela 57. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu RZ-PPK 2 143
Tabela 58. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu K-PPK 1 143
Tabela 59. Zestawienie wyników testu fitotoksyczności dla nawozu SŁ-PPK 4 143
Tabela 60. Wpływ nawozu RZ-PPK 2 na wybrane cechy rzepaku 146
Tabela 61. Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej rzepaku jarego 147
Tabela 62. Wpływ nawozu K-PPK 1 na wybrane cechy kukurydzy 148
Tabela 63. Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej kukurydzy 148
Tabela 64. Wpływ nawozu SŁ-PPK 4 na wybrane cechy słonecznika 149
Tabela 65. Zawartość metali ciężkich w części nadziemnej słonecznika 149
Tabela 66. Parametry dla popiołu z pomiotu kurzego 151
Tabela 67. Bilans masowy dla opcji 1 154
Tabela 68. Bilans masowy dla opcji 2 155
Tabela 69. Bilans masowy dla opcji 3 155
Tabela 70. Bilans masowy dla opcji 4 156
Tabela 71. Średnie ceny surowców do wytwarzania nawozów [301,302] 158
Tabela 72. Wartość surowców stosowanych w procesie wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych. 158
Tabela 73. Szacunkowa wartość nawozów 159
Tabela 74. Parametry krytyczne dla osadów ściekowych 161
Tabela 75. Zawartość głównych składników pokarmowych w przeliczeniu na 1 kg materii organicznej w osadach ściekowych 161

BIBLIOGRAFIA

[1] C. J. Dawson and J. Hilton, 'Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus', *Food Policy*, vol. 36, pp. S14–S22, 2011.

[2] L. Bouwman *et al.*, 'Exploring global changes in nitrogen and phosphorus cycles in agriculture induced by livestock production over the 1900-2050 period', *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 110, no. 52, pp. 20882–20887, 2013.

[3] M. K. Winkler and L. Straka, 'New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater', *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 57, pp. 50–55, 2019.

[4] F. Brentrup and C. Palliere, 'Energy efficiency and greenhouse gas emissions in European nitrogen fertilizer production and use', 2008.

[5] European Commission, 'Resource Efficiency in Practice – Closing Mineral Cycles', 2016.

[6] M. Kacprzak *et al.*, 'Sewage sludge disposal strategies for sustainable development', *Environ. Res.*, vol. 156, pp. 39–46, 2017.

[7] N. Roig, J. Sierra, E. Martí, M. Nadal, M. Schuhmacher, and J. L. Domingo, 'Long-term amendment of Spanish soils with sewage sludge: Effects on soil functioning', *Agric. Ecosyst. Environ.*, vol. 158, pp. 41–48, 2012.

[8] B. Sharma, A. Sarkar, P. Singh, and R. P. Singh, 'Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown', *Waste Manag.*, vol. 64, pp. 117–132, 2017.

[9] B. Duan *et al.*, 'Evaluation and source apportionment of heavy metals (HMs) in sewage sludge of municipal wastewater treatment plants (WWTPs) in Shanxi, China', *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, pp. 15807–15818, 2015.

[10] N. A. Suciu, L. Lamastra, and M. Trevisan, 'PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer', *Waste Manag.*, vol. 41, pp. 119–127, 2015.

[11] L. Świerczek, B. M. Cieślik, and P. Konieczka, 'The potential of raw sewage sludge in construction industry – A review', *J. Clean. Prod.*, vol. 200, pp. 342–356, 2018.

[12] Q. Zhang, J. Hu, D. J. Lee, Y. Chang, and Y. J. Lee, 'Sludge treatment: Current research trends', *Bioresour. Technol.*, vol. 243, pp. 1159–1172, 2017.

[13] Andrzej Wójtowicz, *Modelowe Rozwiązania w Gospodarce Osadowej*. Izba Gospodarcza 'Wodociągi Polskie'. Stowarzyszenie Eksploatatorów Obiektów Gospodarki Wodno-Ściekowej, 2013.

[14] A. Grobelak, W. Stępień, and M. Kacprzak, 'Osady ściekowe jako składnik nawozów i substytutów gleb', *Inżynieria Ekol.*, vol. 48, pp. 52–60, 2016.

[15] B. Sapek, 'Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach - źródła, procesy przyczyny', *Woda-Środowisko-Obszary Wiejscki*, vol. I–III, no. T.14 Z. 1, pp. 77–100, 2014.

[16] D. Cordell, J. O. Drangert, and S. White, 'The story of phosphorus: Global food security and

food for thought', *Glob. Environ. Chang.*, vol. 19, pp. 292–305, 2009.

[17] A. E. Ulrich and E. Frossard, 'On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity', *Sci. Total Environ.*, vol. 490, pp. 694–707, 2014.

[18] L. Hermann, F. Kraus, and R. Hermann, 'Phosphorus processing-potentials for higher efficiency', *Sustain.*, vol. 10, no. 5, p. 1482, 2018.

[19] J. Antonkiewicz and J. Łabętowicz, 'Innowacje chemiczne w odżywianiu roślin od starożytnej Grecji i Rzymu po czasy najnowsze. Praca przeglądowa', *Ann. UMCS, Sec. E Agric.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–18, 2017.

[20] International Atomic Energy Agency, 'Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry', Vienna, 2013.

[21] A. Zalewski, 'Światowy rynek nawozów mineralnych z uwzględnieniem zmian cen bezpośrednich nośników energii oraz surowców', Warszawa, 2014.

[22] K. Ashley, D. Cordell, and D. Mavinic, 'A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse', *Chemosphere*, vol. 84, no. 6, pp. 737–746, 2011.

[23] United Nations Department of Economic and Social Affairs, 'World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables', ESA/P/WP/248, 2017.

[24] European Commission, 'Science for environment policy. In-depth report: Sustainable Phosphorus Use. Report produced for the European Commission DG Environment', Bristol, 2013.

[25] Nutrien, *Feeding the Future. Fact Book*. Calgary: Saskatoon 122 1 Ave S Suite 500 Saskatoon, Saskatchewan Canada S7K 7G3, 2018.

[26] International Fertilizer Association, 'Executive Summary Fertilizer Outlook 2019 – 2023', Montreal, 2019.

[27] Yara International, 'Yara Fertilizer Industry Handbook', 2018.

[28] B. Motesharezadeh, H. Etesami, S. Bagheri-Novair, and H. Amirmokri, 'Fertilizer consumption trend in developing countries vs. developed countries', *Environ. Monit. Assess.*, vol. 189, no. 3, 2017.

[29] T. Doan, 'Fertilizer Industry Report. Opportunities in Difficulties', 2015.

[30] BP, 'BP Statistical Review of World Energy', 2019.

[31] European Commission, *Circular Economy Package. Proposal for Proposal for a Regulation on the making available on the market of CE marked fertilising products and amending regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009*. 2016.

[32] S. Belboom, C. Szöcs, and A. Léonard, 'Environmental impacts of phosphoric acid production using di-hemihydrate process: A Belgian case study', *J. Clean. Prod.*, vol. 108, pp. 978–986, 2015.

[33] B. V. Salas, M. S. Wiener, and J. R. S. Martinez, 'Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions', Intech Open, 2017, p. 64.

[34] S. M. Jasiński, 'U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Phosphate rock'. 2020.

[35] M. De Ridder, S. De Jong, J. Polchar, and S. Lingemann, *Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market: Robust Strategies in Times of Uncertainty*. 2012.

[36] J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman, and C. Carliell-Marquet, 'The future distribution and production of global phosphate rock reserves', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 57, pp. 78–86, 2011.

[37] 'Africa-EU Energy Partnership (AEEP)'. [Online]. Available: http://aeep.eu/data-and-statistics/. [Accessed: 11-Nov-2018].

[38] L. Reijnders, 'Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 93, pp. 32–49, 2014.

[39] European Commission, '20 critical raw materials - major challenge for EU industry', Brussels, 2014.

[40] S. M. Jasiński, 'United States Geological Survey. Potash'. 2020.

[41] Nexant, 'Global Fertilizer Trends - Opportunities and Challenges for GCC Fertilizer Producers', London, 2013.

[42] Index Mundi, 'Ceny na nawozy mineralne'. [Online]. Available: https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=urea&months=240. [Accessed: 22-Jan-2019].

[43] Główny Urząd Statystyczny, 'Ochrona Środowiska 2019', Warszawa, 2019.

[44] 'Polska jako producent nawozów'. [Online]. Available: https://www.chemiaibiznes.com.pl/aktualnosc/polska-utrzymuje-silna-pozycje-na-swiatowym-rynku-nawozow. [Accessed: 22-Mar-2019].

[45] Komisja Europejska, 'Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu regionów. Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu', Bruksela, 2013.

[46] P. Zhang, 'Comprehensive recovery and sustainable development of phosphate resources', *Procedia Eng.*, vol. 83, pp. 37–51, 2014.

[47] A. Buckwell and E. Nadeu, *Nutrient Recovery and Reuse (NRR) in European agriculture. A review of the issues, opportunities, and actions*. Brussels: RISE Foundation, 2016.

[48] F. P. Carvalho, 'Mining industry and sustainable development: Time for change', *Food Energy Secur.*, vol. 6, no. 2, pp. 61–77, 2017.

[49] G. Steiner and M. C. Mew, 'Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 105 B, pp. 235–245, 2015.

[50] D. Cordell and S. White, 'Peak phosphorus: Clarifying the key issues of a vigorous debate about long-term phosphorus security', *Sustainability*, vol. 3, pp. 2027–2049, 2011.

[51] M. Chen and T. E. Graedel, 'The potential for mining trace elements from phosphate rock', *J.*

Clean. Prod., vol. 91, pp. 337–346, 2015.

[52] S. S. Mar and M. Okazaki, 'Investigation of Cd contents in several phosphate rocks used for the production of fertilizer', *Microchem. J.*, vol. 104, pp. 17–21, 2012.

[53] I. D. Santos, S. L. Rodrigues, J. O. Siqueira, M. B. M. Monte, and A. J. B. Dutra, 'Effect of partial oxidation of organic matter on cadmium leaching from phosphate', *Miner. Eng.*, vol. 99, pp. 67–75, 2016.

[54] HELCOM, 'Sources and pathways of nutrients to the Baltic Sea.', Helsinki, 2018.

[55] Europejski Trybunał Obrachunkowy, 'Przeciwdziałanie eutrofizacji w Morzu Bałtyckim – wymagane są dalsze, bardziej skuteczne działania', Luksemburg, 2016.

[56] T. L. Roberts, 'Cadmium and phosphorous fertilizers: The issues and the science', *Procedia Eng.*, vol. 83, pp. 52–59, 2014.

[57] H. Frigstad, T. Andersen, D. O. Hessen, L. J. Naustvoll, T. M. Johnsen, and R. G. J. Bellerby, 'Seasonal variation in marine C:N:P stoichiometry: Can the composition of seston explain stable Redfield ratios?', *Biogeosciences*, vol. 8, pp. 2917–2933, 2011.

[58] *Dyrektywa Rady z dnia 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego (91/676/EWG)*. 1991.

[59] HELCOM, 'Updated Fifth Baltic Sea pollution load compilation', Helsinki, 2015.

[60] *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 5 czerwca 2018 r. w sprawie przyjęcia 'Programu działań mających na celu zniejszenie zanieczyszczenia wód azotanami pochodzącymi ze źródeł rolniczych oraz zapobieganie dalszemu zanieczyszczeniu'*. 2018.

[61] J. Garnier *et al.*, 'Phosphorus budget in the water-agro-food system at nested scales in two contrasted regions of the world (ASEAN-8 and EU-27)', *Global Biogeochem. Cycles*, vol. 29, pp. 1348–1368, 2015.

[62] European Commission, 'Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy', Brussels, 2015.

[63] F.-W. Wellmer and R. W. Scholz, 'Putting Phosphorus First: The Need to Know and Right to Know Call for a Revised Hierarchy of Natural Resources', *Resources*, vol. 6, p. 20, 2017.

[64] D. Huygens, H. Saveyn, D. Tonini, P. Eder, and L. D. Sancho, 'Pre-final STRUBIAS Report. DRAFT STRUBIAS recovery rules and market study for precipitated phosphate salts&derivates, thermal oxidation materials&derivates and pyrolysis&gasification materials in view of their possible inclusion as Component Material Cate', 2018.

[65] HELCOM, 'Overview of nutrient recycling in the Baltic Sea countries', Vilnius, 2017.

[66] EIP-AGRI Focus Group, 'Nutrient Recycling. Final Report', 2017.

[67] F. Xu, Y. Li, X. Ge, L. Yang, and Y. Li, 'Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities', *Bioresour. Technol.*, vol. 247, no. September 2017, pp. 1047–1058, 2018.

[68] C. Otles, Semih; Despoudi, Stella; Bucatariu, Camelia; Kartal, 'Valorization, and Sustainability

in the Food Industry', in *Food Waste Recovery*, Elsevier Inc., 2015, pp. 3–23.

[69] L. D. Nghiem, K. Koch, D. Bolzonella, and J. E. Drewes, 'Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. November 2016, pp. 354–362, 2017.

[70] L. Li, X. Peng, X. Wang, and D. Wu, 'Anaerobic digestion of food waste: A review focusing on process stability', *Bioresour. Technol.*, vol. 248, pp. 20–28, 2018.

[71] European Sustainable Phosphorus Platform, 'Scope Newsletter', vol. 105, pp. 1–19, 2014.

[72] A. Cerda, A. Artola, X. Font, R. Barrena, T. Gea, and A. Sánchez, 'Composting of food wastes: Status and challenges', *Bioresour. Technol.*, vol. 248, pp. 57–67, 2018.

[73] T. M. W. Mak, X. Xiong, D. C. W. Tsang, I. K. M. Yu, and C. S. Poon, 'Sustainable food waste management towards circular bioeconomy: Policy review, limitations and opportunities', *Bioresour. Technol.*, vol. 297, no. October 2019, 2020.

[74] *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE*. 2009, pp. 1–33.

[75] D. Huygens, H. Saveyn, D. Tonini, P. Eder, and L. D. Sancho, 'Pre-final STRUBIAS Report. DRAFT STRUBIAS recovery rules and market study for precipitated phosphate salts&derivates, thermal oxidation materials&derivates and pyrolysis&gasification materials in view of their possible inclusion as Component Material Cate', 2018.

[76] H. L. Foged, X. Flotats, A. Bonmati, J. Palatsi, A. Magri, and K. M. Schelde, 'Inventory of manure processing activities in Europe. Technical Report No. I concerning "Manure Processing Activities in Europe" to the European Commission', 2011.

[77] S. Marttinen *et al.*, 'Towards a breakthrough in nutrient recycling. State-of-the-art and recommendations for developing policy instruments in Finland', 2018.

[78] E. Brod, 'Manure-based recycling fertilisers. A literature review of treatment technologies and their effect on phosphorus fertilization effects', 2018.

[79] J. P. Chastain, 'Ammonia volatilization losses during irrigation of liquid animal manure', *Sustainability*, vol. 11, pp. 1–13, 2019.

[80] Hallbar Consulting, 'Evaluation of Nutrient Recovery Technologies for Dairy Manure and Digestate', p. 27.

[81] 'Produkcja i główne metody zagospodarowania osadów ściekowych w krajach Unii Europejskiej'. [Online]. Available: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en. [Accessed: 17-Mar-2019].

[82] N. Diaz-Elsayed, N. Rezaei, T. Guo, S. Mohebbi, and Q. Zhang, 'Wastewater-based resource recovery technologies across scale: A review', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 145, pp. 94–112,

2019.

[83] M. G. Healy *et al.*, 'Resource recovery from sewage sludge', 2015, pp. 139–162.

[84] P. M. Melia, A. B. Cundy, S. P. Sohi, P. S. Hooda, and R. Busquets, 'Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater', *Chemosphere*, vol. 186, pp. 381–395, 2017.

[85] *Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach*. 2012.

[86] E. M. Eid, S. A. Alrumman, A. F. El-Bebany, A. E. L. Hesham, M. A. Taher, and K. F. Fawy, 'The effects of different sewage sludge amendment rates on the heavy metal bioaccumulation, growth and biomass of cucumbers (Cucumis sativus L.)', *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, pp. 16371–16382, 2017.

[87] J. Bień and B. Bień, 'Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi w obliczu zakazu składowania po 1 stycznia 2016', *Inżynieria Ekol.*, vol. 45, no. 45, pp. 36–43, 2015.

[88] A. Zaker, Z. Chen, X. Wang, and Q. Zhang, 'Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review', *Fuel Process. Technol.*, vol. 187, pp. 84–104, 2019.

[89] N. C. Shiba and F. Ntuli, 'Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge', *Waste Manag.*, vol. 60, no. March 2018, pp. 191–200, 2017.

[90] J. T. Bunce, E. Ndam, I. D. Ofiteru, A. Moore, and D. W. Graham, 'A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems', *Front. Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 0–15, 2018.

[91] Z. Yuan, S. Pratt, and D. J. Batstone, 'Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes', *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 23, pp. 878–883, 2012.

[92] X. Zheng *et al.*, 'Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) - A mini-review', *Process Biochem.*, vol. 49, pp. 2207–2213, 2014.

[93] G. Bertanza, R. Pedrazzani, L. Manili, and L. Menoni, 'Bio-P release in the final clarifiers of a large WWTP with co-precipitation: Key factors and troubleshooting', *Chem. Eng. J.*, vol. 230, pp. 195–201, 2013.

[94] R. K. Gautam, S. Banerjee, P. K. Gautam, and M. C. Chattopadhyaya, 'Remediation Technologies for Phosphate Removal From Wastewater: An Overview', *Adv. Environ. Res.*, vol. 36, pp. 1–23, 2014.

[95] J. Colón *et al.*, 'Producing sludge for agricultural applications', in *Innovative wastewater treatment and resource recovery technologies*, 2017, pp. 292–314.

[96] L. Pelaz, A. Gómez, A. Letona, G. Garralón, and M. Fdz-Polanco, 'Nitrogen removal in domestic wastewater. Effect of nitrate recycling and COD/N ratio', *Chemosphere*, vol. 212, pp. 8–14, 2018.

[97] H. Kirchmann, G. Börjesson, T. Kätterer, and Y. Cohen, 'From agricultural use of sewage sludge to nutrient extraction: A soil science outlook', *Ambio*, vol. 46, pp. 143–154, 2017.

[98] P. Cantinho, M. Matos, M. A. Trancoso, and M. M. C. dos Santos, 'Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: a review', *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 359–386, 2016.

[99] M. S. Islam, M. K. Ahmed, M. Raknuzzaman, M. Habibullah-Al-Mamun, and G. K. Kundu, 'Heavy metals in the industrial sludge and their ecological risk: A case study for a developing country', *J. Geochemical Explor.*, vol. 172, pp. 41–49, 2017.

[100] M. A. Barakat, 'New trends in removing heavy metals from industrial wastewater', *Arab. J. Chem.*, vol. 4, pp. 361–377, 2011.

[101] N. S. Bolan *et al.*, 'Cadmium Contamination and Its Risk Management in Rice Ecosystems', in *Advances in Agronomy*, vol. 119, Elsevier, 2013, pp. 183–273.

[102] M. Praspaliauskas and N. Pedišius, 'A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 899–907, 2017.

[103] C. B. Rizzardini and D. Goi, 'Sustainability of domestic sewage sludge disposal', *Sustain.*, vol. 6, pp. 2424–2434, 2014.

[104] V. Jones, M. Gardner, and B. Ellor, 'Concentrations of trace substances in sewage sludge from 28 wastewater treatment works in the UK', *Chemosphere*, vol. 111, pp. 478–484, 2014.

[105] P. Alvarenga *et al.*, 'Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors', *Waste Manag.*, vol. 40, pp. 44–52, 2015.

[106] M. Tytła, K. Widziewicz, and E. Zielewicz, 'Heavy metals and its chemical speciation in sewage sludge at different stages of processing', *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 37, no. 7, pp. 899–908, 2016.

[107] F. Bastida, N. Jehmlich, J. Martínez-Navarro, V. Bayona, C. García, and J. L. Moreno, 'The effects of struvite and sewage sludge on plant yield and the microbial community of a semiarid Mediterranean soil', *Geoderma*, vol. 337, pp. 1051–1057, 2019.

[108] T. Spanos, A. Ene, C. Styliani Patronidou, and C. Xatzixristou, 'Temporal variability of sewage sludge heavy metal content from Greek wastewater treatment plants', *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 23, no. 2, pp. 271–283, 2016.

[109] B. Wiechmann, C. Dienemann, C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, and A. Roskosch, 'Sewage Sludge Management', 2013.

[110] L. Martín-Pozo, B. de Alarcón-Gómez, R. Rodríguez-Gómez, M. T. García-Córcoles, M. Çipa, and A. Zafra-Gómez, 'Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review', *Talanta*, vol. 192, no. September 2018, pp. 508–533, 2019.

[111] A. Butkovskyi, G. Ni, L. Hernandez Leal, H. H. M. Rijnaarts, and G. Zeeman, 'Mitigation of micropollutants for black water application in agriculture via composting of anaerobic sludge', *J. Hazard. Mater.*, vol. 303, pp. 41–47, 2016.

[112] O. Zuloaga *et al.*, 'Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review', *Anal. Chim. Acta*, vol. 736, pp. 7–29, 2012.

[113] A. Kapanen, M. Vikman, J. Rajasärkkä, M. Virta, and M. Itävaara, 'Biotests for environmental quality assessment of composted sewage sludge', *Waste Manag.*, vol. 33, no. 6, pp. 1451–1460, 2013.

[114] W. Erbardt and A. Prüeb, 'Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use', 2001.

[115] N. D. Dat and M. B. Chang, 'Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies', *Sci. Total Environ.*, vol. 609, pp. 682–693, 2017.

[116] K. Fijalkowski, A. Rorat, A. Grobelak, and M. J. Kacprzak, 'The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation', *J. Environ. Manage.*, vol. 203, no. 3, pp. 1126–1136, 2017.

[117] E. Wołejko, U. Wydro, A. Jabłońska-Trypuć, A. Butarewicz, and T. Łoboda, 'The effect of sewage sludge fertilization on the concentration of PAHs in urban soils', *Environ. Pollut.*, vol. 232, pp. 347–357, 2018.

[118] S. Ozcan, A. Tor, and M. E. Aydin, 'Investigation on the levels of heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls in sewage sludge samples and ecotoxicological testing', *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 4, pp. 411–418, 2013.

[119] M. Blanchard, M. J. Teil, D. Ollivon, L. Legenti, and M. Chevreuil, 'Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France)', *Environ. Res.*, vol. 95, no. 2, pp. 184–197, 2004.

[120] J. H. Ju, I. S. Lee, W. J. Sim, H. Eun, and J. E. Oh, 'Analysis and evaluation of chlorinated persistent organic compounds and PAHs in sludge in Korea', *Chemosphere*, vol. 74, pp. 441–447, 2009.

[121] P. Villar, M. Callejón, E. Alonso, J. C. Jiménez, and A. Guiraúm, 'Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals', *Chemosphere*, vol. 64, pp. 535–541, 2006.

[122] F. Busetti, A. Heitz, M. Cuomo, S. Badoer, and P. Traverso, 'Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant', *J. Chromatogr. A*, vol. 1102, pp. 104–115, 2006.

[123] L. Dabrowska and A. Rosińska, 'Change of PCBs and forms of heavy metals in sewage sludge during thermophilic anaerobic digestion', *Chemosphere*, vol. 88, pp. 168–173, 2012.

[124] A. Rosińska, 'Ortho-PCBs in sewage sludge during methane fermentation', *Inżynieria Ekol.*, no. 25, pp. 135–145, 2011.

[125] J. M. Antolín-Rodríguez, M. Sánchez-Báscones, P. Martín-Ramos, C. T. Bravo-Sánchez, and J. Martín-Gil, 'Estimation of PCB content in agricultural soils associated with long-term fertilization with organic waste', *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, pp. 12372–12383, 2016.

[126] A. Katsoyiannis and C. Samara, 'Persistent organic pollutants (POPs) in the sewage treatment plant of Thessaloniki, northern Greece: Occurrence and removal', *Water Res.*, vol. 38, pp. 2685–2698, 2004.

[127] M. Muñoz, M. A. Garrido, M. F. Gomez-Rico, and R. Font, 'PCDD/F determination in sewage sludge composting. Influence of aeration and the presence of PCP', *Sci. Total Environ.*, vol. 616–617, pp. 763–773, 2018.

[128] K. Guemiza, L. Coudert, S. Metahni, G. Mercier, S. Besner, and J. F. Blais, 'Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review', *J. Hazard. Mater.*, vol. 333, pp. 194–214, 2017.

[129] S. Tavazzi *et al.*, 'Occurrence and levels of selected compounds in European sewage sludge samples - results of a Pan-European screening exercise (FATE SEES)', 2012.

[130] M. Zennegg, M. Munoz, P. Schmid, and A. C. Gerecke, 'Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012)', *Environ. Int.*, vol. 60, pp. 202–208, 2013.

[131] Y. Yang, Y. S. Ok, K. H. Kim, E. E. Kwon, and Y. F. Tsang, 'Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review', *Sci. Total Environ.*, vol. 596–597, pp. 303–320, 2017.

[132] A. Butkovskyi, L. Hernandez Leal, H. H. M. Rijnaarts, and G. Zeeman, 'Fate of pharmaceuticals in full-scale source separated sanitation system', *Water Res.*, vol. 85, pp. 384–392, 2015.

[133] X. Chen, J. Vollertsen, J. L. Nielsen, A. Gieraltowska Dall, and K. Bester, 'Degradation of PPCPs in activated sludge from different WWTPs in Denmark', *Ecotoxicology*, vol. 24, pp. 2073–2080, 2015.

[134] L. Ivanová *et al.*, 'Pharmaceuticals and illicit drugs – A new threat to the application of sewage sludge in agriculture', *Sci. Total Environ.*, vol. 634, pp. 606–615, 2018.

[135] B. Albero, C. Sánchez-Brunete, E. Miguel, R. A. Pérez, and J. L. Tadeo, 'Analysis of natural-occurring and synthetic sexual hormones in sludge-amended soils by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-tandem mass spectrometry', *J. Chromatogr. A*, vol. 1283, pp. 39–45, 2013.

[136] H. Hamid and C. Eskicioglu, 'Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix', *Water Res.*, vol. 46, pp. 5813–5833, 2012.

[137] M. H. Romdhana, D. Lecomte, B. Ladevie, and C. Sablayrolles, 'Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge', *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 87, pp. 377–386, 2009.

[138] L. Ye and T. Zhang, 'Pathogenic bacteria in sewage treatment plants as revealed by 454 pyrosequencing', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 17, pp. 7173–7179, 2011.

[139] I. D. Amoah, G. Singh, T. A. Stenström, and P. Reddy, 'Detection and quantification of soil-

transmitted helminths in environmental samples: A review of current state-of-the-art and future perspectives', *Acta Trop.*, vol. 169, pp. 187–201, 2017.

[140] J. Bień *et al.*, 'Ekspertyza , która będzie stanowić materiał bazowy do opracowania strategii postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2014-2020', Częstochowa, 2014.

[141] A. A. Al-Gheethi, A. N. Efaq, J. D. Bala, I. Norli, M. O. Abdel-Monem, and M. O. Ab. Kadir, 'Removal of pathogenic bacteria from sewage-treated effluent and biosolids for agricultural purposes', *Appl. Water Sci.*, vol. 8, no. 74, p. 25, 2018.

[142] M. Michałkiewicz, J. Jeż-walkowiak, Z. Dymaczewski, and M. M. Sozański, 'Dezynfekcja Ścieków', *Inżynieria Ekol.*, no. 24, pp. 38–51, 2011.

[143] K. Bibby and J. Peccia, 'Identification of viral pathogen diversity in sewage sludge by metagenome analysis', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 4, pp. 1945–1951, 2013.

[144] K. E. Pedersen, K. K. Brandt, M. Hansen, N. Cedergreen, and J. Magid, 'Assessment of risks related to agricultural use of sewage sludge, pig and cattle slurry', 2019.

[145] *Council Directive of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment (91/271/EEC)*. 1991.

[146] K. M. Błaszczyk and T. Krzyśko-Łupicka, 'Przegląd metod badania osadów ściekowych stosowanych w Polsce', *Inżynieria i Ochr. Środowiska*, vol. 17, no. 1, pp. 117–133, 2014.

[147] L. Spinosa *et al.*, 'Sustainable and Innovative Solutions for Sewage Sludge Management', *Water*, vol. 3, pp. 702–717, 2011.

[148] F. Stachowicz, W. Niemiec, T. Trzepieci, and Ś. Wojciech, 'Innowacyjne urządzenie do aplikacji doglebowej osadów ściekowych', no. 576, pp. 131–139, 2014.

[149] G. Bertanza, P. Baroni, and M. Canato, 'Ranking sewage sludge management strategies by means of Decision Support Systems: A case study', *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 110, pp. 1–15, 2016.

[150] B. W. Murphy, 'Soil organic matter and soil function - Review of the literature and underlying data', Canberra, 2014.

[151] A. Ukalska-Jaruga, B. Smreczak, and J. Strzelecka, 'Wpływ materii organicznej na jakość gleb użytkowanych rolniczo', *Stud. i Rap. IUNG-PIB*, vol. 54, no. 8, pp. 25–39, 2017.

[152] P. Dorota, 'Environmental aspects of managing the organic matter in agriculture', *Econ. Reg. Stud.*, vol. 8, no. 2, pp. 98–112, 2015.

[153] E. Aksoy, Y. Yigini, and L. Montanarella, 'Combining soil databases for topsoil organic carbon mapping in Europe', *PLoS One*, vol. 11, no. 3, pp. 1–17, 2016.

[154] 'Monitoring chemizmu gleb ornych Polski'. [Online]. Available: https://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/index.php?mod=wyniki&cz=C. [Accessed: 25-Mar-2019].

[155] *Council Directive of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC)*. 1986.

[156] G. Mininni, A. R. Blanch, F. Lucena, and S. Berselli, 'EU policy on sewage sludge utilization and perspectives on new approaches of sludge management', *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 10, pp. 7361–7374, 2015.

[157] *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych*. Warszawa, 2015.

[158] 'P-REX Project Final Report. Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency', 2015.

[159] M. K. Jamali *et al.*, 'Heavy metal accumulation in different varieties of wheat (Triticum aestivum L.) grown in soil amended with domestic sewage sludge', *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, pp. 1386–1391, 2009.

[160] S. M. Mousavi, M. A. Bahmanyar, H. Pirdashti, and S. Moradi, 'Nutritional (Fe, Mn, Ni, and Cr) and growth responses of rice plant affected by perennial application of two bio-solids', *Environ. Monit. Assess.*, vol. 189, p. 10, 2017.

[161] G. H. Yang, G. Y. Zhu, H. L. Li, X. M. Han, J. M. Li, and Y. B. MA, 'Accumulation and bioavailability of heavy metals in a soil-wheat/maize system with long-term sewage sludge amendments', *J. Integr. Agric.*, vol. 17, no. 8, pp. 1861–1870, 2018.

[162] T. Bramryd, 'Long-term effects of sewage sludge application on the heavy metal concentrations in acid pine (Pinus sylvestris L.) forests in a climatic gradient in Sweden', *For. Ecol. Manage.*, vol. 289, pp. 434–444, 2013.

[163] M. Bourioug, L. Alaoui-Sehmer, X. Laffray, M. Benbrahim, L. Aleya, and B. Alaoui-Sossé, 'Sewage sludge fertilization in larch seedlings: Effects on trace metal accumulation and growth performance', *Ecol. Eng.*, vol. 77, pp. 216–224, 2015.

[164] L. Hei, P. Jin, X. Zhu, W. Ye, and Y. Yang, 'Characteristics of Speciation of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge of Guangzhou as Fertilizer', *Procedia Environ. Sci.*, vol. 31, pp. 232–240, 2016.

[165] K. Gondek and M. Kopeć, 'Content and amounts of cadmium and lead uptaken by spring wheat biomass after fertelization with sewage sludge', *Ecol. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 4–5, pp. 377–385, 2012.

[166] E. S. Penido, G. C. Martins, T. B. M. Mendes, L. C. A. Melo, I. do Rosário Guimarães, and L. R. G. Guilherme, 'Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils', *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 172, pp. 326–333, 2019.

[167] A. A. Bogush, J. A. Stegemann, R. Williams, and I. G. Wood, 'Element speciation in UK biomass power plant residues based on composition, mineralogy, microstructure and leaching', *Fuel*, vol. 211, pp. 712–725, 2018.

[168] C. Tsadilas, V. Samaras, E. Evangelou, and S. M. Shaheen, 'Influence of fly ash and sewage sludge application on wheat biomass production, nutrients availability, and soil properties', *Int. J. Coal Sci. Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 221–226, 2014.

[169] G. Siebielec, S. Siebielec, and D. Lipski, 'Long-term impact of sewage sludge, digestate and mineral fertilizers on plant yield and soil biological activity', *J. Clean. Prod.*, vol. 187, pp. 372–379, 2018.

[170] Y. Bai *et al.*, 'Sewage sludge as an initial fertility driver for rapid improvement of mudflat salt-soils', *Sci. Total Environ.*, vol. 578, pp. 47–55, 2017.

[171] K. Gondek, M. Kopeć, and G. Tomasz, 'Sewage sludge as a source of microelements regarding fodder value of spring wheat grain', *Ecol. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 9, pp. 975–985, 2013.

[172] S. Mattana *et al.*, 'Sewage sludge processing determines its impact on soil microbial community structure and function', *Appl. Soil Ecol.*, vol. 75, pp. 150–161, 2014.

[173] S. D. Koutroubas, V. Antoniadis, S. Fotiadis, and C. A. Damalas, 'Growth, grain yield and nitrogen use efficiency of Mediterranean wheat in soils amended with municipal sewage sludge', *Nutr. Cycl. Agroecosystems*, vol. 100, pp. 227–243, 2014.

[174] M. Urbaniak, A. Wyrwicka, W. Tołoczko, L. Serwecińska, and M. Zieliński, 'The effect of sewage sludge application on soil properties and willow (Salix sp.) cultivation', *Sci. Total Environ.*, vol. 586, pp. 66–75, 2017.

[175] K. Ignatowicz, 'The impact of sewage sludge treatment on the content of selected heavy metals and their fractions', *Environ. Res.*, vol. 156, no. August 2016, pp. 19–22, 2017.

[176] European Commission, *End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals. Final Report*. Sevilla, 2014.

[177] S. Werle and R. K. Wilk, 'A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective', *Renew. Energy*, vol. 35, no. 9, pp. 1914–1919, 2010.

[178] M. M. Tashima *et al.*, 'Compressive Strength and Microstructure of Alkali-Activated Blast Furnace Slag/Sewage Sludge Ash (GGBS/SSA) Blends Cured at Room Temperature', *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, pp. 1441–1451, 2017.

[179] M. C. Samolada and A. A. Zabaniotou, 'Comparitive assesment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece', *Waste Manag.*, vol. 34, pp. 411–420, 2014.

[180] S. Myszograj, Z. Sadecka, and M. Suchowska-Kisielewicz, 'Aspekty prawne i technologiczne współspalania osadów ściekowych', *Inżynieria Środowiska*, no. 30, 2013.

[181] B. B. Nyakuma, A. Magdziarz, and S. Werle, 'Current status , challenges and prospects of sewage sludge valorisation for clean energy in Poland', vol. 11, pp. 18–20, 2018.

[182] B. M. Cieślik, J. Namieśnik, and P. Konieczka, 'Review of sewage sludge management: Standards, regulations and analytical methods', *J. Clean. Prod.*, vol. 90, pp. 1–15, 2015.

[183] U. Kääntee, R. Zevenhoven, R. Backman, and M. Hupa, 'Cement manufacturing using alternative fuels and the advantages of process modelling', *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, pp. 293–301, 2004.

[184] K. Środa, A. Kijo-Kleczkowska, and H. Otwinowski, 'Methods of disposal of sewage sludge',

Arch. Waste Manag. Environ. Prot., vol. 15, no. 2, pp. 33–50, 2013.

[185] A. Hasanbeigi, H. Lu, C. Williams, and L. Price, *International Best Practices for Pre-Processing and Co-Processing Municipal Solid Waste and Sewage Sludge in the Cement Industry*. 2012.

[186] J. D. Bień, A. Szymanek, and B. Bień, 'Alternatywne dla spalania metody termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych', Częstochowa, 2011.

[187] M. Bożym, 'Wymagania jakościowe stawiane osadom ściekowym w krajowych cementowniach', *Chemik*, vol. 67, no. 10, pp. 1019–1024, 2013.

[188] F. Neuwahl, G. Cusano, J. Gomez Benavides, S. Holbrook, and S. Roudier, 'Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration', 2019.

[189] R. Kleemann, J. Chenoweth, R. Clift, S. Morse, P. Pearce, and D. Saroj, 'Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC)', *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 201–210, 2017.

[190] M. Franz, 'Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)', *Waste Manag.*, vol. 28, no. 10, pp. 1809–1818, 2008.

[191] O. Krüger, A. Grabner, and C. Adam, 'Complete survey of German sewage sludge ash', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 20, pp. 11811–11818, 2014.

[192] K. Gorazda, B. Tarko, S. Werle, and Z. Wzorek, 'Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction', *Waste Manag.*, vol. 73, pp. 404–415, 2017.

[193] L. Fang *et al.*, 'Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA)', *Chemosphere*, vol. 193, pp. 278–287, 2018.

[194] S. Donatello and C. R. Cheeseman, 'Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review', *Waste Manag.*, vol. 33, pp. 2328–2340, 2013.

[195] M. Smol, J. Kulczycka, A. Henclik, K. Gorazda, and Z. Wzorek, 'The possible use of sewage sludge ash (SSA) in the construction industry as a way towards a circular economy', *Journal of Cleaner Production*. pp. 45–54, 2015.

[196] C. J. Lynn, R. K. Dhir, G. S. Ghataora, and R. P. West, 'Sewage sludge ash characteristics and potential for use in concrete', *Constr. Build. Mater.*, vol. 98, pp. 767–779, 2015.

[197] V. K. Tyagi and S. L. Lo, 'Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, no. 71, pp. 708–728, 2013.

[198] Eurostat, 'Sewage sludge production in European Union'. [Online]. Available: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=env_ww_spd&lang=en. [Accessed: 13-Feb-2019].

[199] M. Pellegrini, C. Saccani, A. Bianchini, and L. Bonfiglioli, 'Sewage sludge management in Europe: a critical analysis of data quality', *Int. J. Environ. Waste Manag.*, vol. 18, no. 3, p. 226, 2016.

[200] *Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste*. 1999.

[201] A. Kelessidis and A. S. Stasinakis, 'Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries', *Waste Manag.*, vol. 32, pp. 1186–1195, 2012.

[202] A. Henclik, J. Kulczycka, K. Gorazda, and Z. Wzorek, 'Uwarunkowania gospodarki osadami ściekowymi w Polsce i Niemczech', *Inżynieria i Ochr. Środowiska*, vol. 17, no. 2, pp. 185–197, 2014.

[203] Główny Urząd Statystyczny, 'Ochrona Środowiska', Warszawa, 2017.

[204] B. Środa, 'Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym – aktualne wyzwania. Międzynarodowa Konferencja LOGISTYKA ODZYSKU OPAKOWANIA 12-13 czerwca 2018 r. - Wrocław'. 2018.

[205] Ministerstwo Środowiska, *Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022*. 2018.

[206] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach*. Warszawa, 2015.

[207] M. Gromiec, 'Trendy w zagospodarowaniu osadów ściekowych w polsce', in *X Jubileszowa Konferencja Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych*, 2016, pp. 5–18.

[208] P. Alvarenga *et al.*, 'Sewage sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits versus limiting factors', *Waste Manag.*, vol. 40, pp. 44–52, 2015.

[209] H. Bauman-Kaszubska and M. Sikorski, 'Charakterystyka ilościowa i jakościowa osadów ściekowych pochodzących z małych oczyszczalni ścieków w powiecie Płockim', *Inżynieria Ekol.*, no. 25, pp. 20–29, 2011.

[210] K. Wojcech and M. Robert, 'Fertilizer and method of obtaining a suspension of mineral-organic fertilizer from waste post- fermentation', EP 2 653 455 A1, 2012.

[211] B. M. Czarnecka, P. P. Michalak, and Z. Potęga, 'PL 202023 B1. Sposób otrzymywania nawozu sztucznego z osadów ściekowych i układ do otrzymywania nawozu sztucznego z osadów ściekowych', 2004.

[212] G. Dahms and G. Greer, 'Organic recycling with a pipe-cross or tubular reactor', US 2010/0011823 A1, 2010.

[213] J. Burnham, 'Organic containing sludge to fertilizer alkaline conversion process', 2015.

[214] T. Roger, W. David, and M. Dennis, 'Systems and methods for converting and processing organic sludges for multi-nutrient single accreted granule enhanced efficiency fertilizer production', US 2015/0027180 A1, 2015.

[215] J. Cabello-Fuentes, 'Process for transforming sludge into NPK type granulated fertilizer', US 7,175,683 B2, 2007.

[216] T. Wiseman, R. Lambalot, C. Harris, K. Cochran, T. Holt, and G. Peeden, 'Homogeneous

enriched biosolids product and process of bio-nutrient granulation for making same', US 2014/0223979 A1, 2014.

[217] J. Burnham, 'Manufacturing of bioorganic-augmented high nitrogen-containing inorganic fertilizer', US 2013/0180299 A1, 2013.

[218] E. Krzywy, C. Wołoszyk, and E. Możdżer, 'Possibility of Producing Granulated Organic-Mineral Fertilizers from Some Municipal and Industrial Wastes', *Chemik*, vol. 69, no. 10, pp. 684–697, 2015.

[219] D. L. Antille, R. Sakrabani, and R. J. Godwin, 'Effects of Biosolids-Derived Organomineral Fertilizers, Urea, and Biosolids Granules on Crop and Soil Established with Ryegrass (Lolium perenne L.)', *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 45, no. 12, pp. 1605–1621, 2014.

[220] D. L. Antille, R. Sakrabani, and R. J. Godwin, 'Phosphorus Release Characteristics from Biosolids-Derived Organomineral Fertilizers', *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 45, pp. 2565–2576, 2014.

[221] D. L. Antille, R. Sakrabani, and R. J. Godwin, 'Phosphorus Release Characteristics from Biosolids-Derived Organomineral Fertilizers', *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 45, no. 19, pp. 2565–2576, 2014.

[222] K. Prabesh, 'New opportunities of nutrient recycling in water services', 2018.

[223] 'LystekGro'. [Online]. Available: https://lystek.com/thermal-hydrolysis-technology/. [Accessed: 28-Feb-2019].

[224] N-Viro Systems Canada Inc., 'Prepared for: Capital regional District (CRD) request for Expression of Interest regarding Innovative sewage Sludge Treatment and Resource Recovery Technology for Victoria, British Columbia, Canada', 2007.

[225] 'Neutralizer'. [Online]. Available: http://www.bcrinc.com/neutralizer/. [Accessed: 28-Feb-2019].

[226] 'Bioset'. [Online]. Available: http://www.schwingbioset.com/bioset-process-class-a-biosolids. [Accessed: 28-Feb-2019].

[227] J. Burnham, J. Carr, and G. Dahms, 'Process for treating sludge and manufacturing bioorganically-augmented high nitrogen-containing inorganic fertilizers', US 9,695,092 B2, 2017.

[228] Dziennik Ustaw, *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu*. Warsaw, 2008.

[229] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmienająca i w następstwie uchylająca dyrektywyb 2001/77/We oraz 2003/30/WE*, no. 2. 2009, pp. 16–62.

[230] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i rady (UE) 2015/1513 z dnia 9 września 2015 r. zmieniająca dyrektywę 98/70/WE odnoszącą sie do jakości benzyny i olejów napędowych oraz zmieniajaca dyrektywę 2009/28/WE w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł .*

2015.

[231] Krajowy Ośrodek Wsparcia Rolnictwa, ‘Sprawozdanie z działalności Krajowego Ośrodka Wsparcia Rolnictwa w 2018 roku’, 2019.

[232] Krajowy Ośrodek Wsparcia Rolnictwa, ‘Dane dotyczące wytwarzania biokompotentów’. [Online]. Available: http://bip.kowr.gov.pl/informacje-publiczne/odnawialne-zrodla-energii/informacje-dotyczace-rynku-biokomponentow. [Accessed: 15-Aug-2019].

[233] Główny Urząd Statystyczny, ‘Produkcja upraw rolnych i ogrodniczych w 2018 r.’, *Główny Urząd Stat.*, pp. 1–91, 2019.

[234] Global Agriculture Information Network, ‘EU-28 Oilseeds and Products Annual 2019’, 2019.

[235] E. Popis, K. Ratusz, M. Przybysz, K. Krygier, A. Sakowska, and M. Konarska, ‘Światowa oraz polska produkcja lnu oleistego i oleju lnianego’, *Zesz. Nauk. Szk. Głównej Gospod. Wiej. w Warszawie Probl. Rol. Światowego*, vol. 15, no. 2, pp. 106–116, 2015.

[236] Instytut Ochrony Roślin Państwowy Instytut Badawczy, *Metodyka integrowanej ochrony i produkcji kukurydzy dla doradców*. Poznań, 2016.

[237] *PN-88/C-87015. Nawozy sztuczne - metody badań zawartości fosforanów*. .

[238] W. Szczepanaik, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Warszwa: Wydawnictwo Naukowe PNW, 1997.

[239] C. B. Boss and K. J. Fredeen, *Concepts, instrumentation and techniques in Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. 2004.

[240] *PN-EN 12879:2004. Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie strat przy prażeniu suchej masy osadu*. .

[241] *PN-C-84300-27:1993. Metody badań soli fosforowych - Trójpolifosforan sodu i pirofosforan sodu techniczny - Oznaczanie składu ziarnowego metodą przesiewania mechanicznego*. .

[242] *PN-80/C-04532. Oznaczanie gęstości nasypowej*. .

[243] G. Barančíková and J. Makovníková, ‘Comparison of Two Methods of Soil Organic Carbon Determination’, *Polish J. Soil Sci.*, vol. 48, no. 1, pp. 47–56, 2015.

[244] PURE, ‘Dobre praktyki związane z gospodarką osadami ściekowymi’, 2012.

[245] ‘Sprawozdanie z wykonania KPOŚK za 2017 r.’ [Online]. Available: https://www.kzgw.gov.pl/index.php/pl/materialy-informacyjne/programy/krajowy-program-oczyszczania-sciekow-komunalnych. [Accessed: 12-Mar-2020].

[246] K. Trojanowska, Z. Sadecka, S. Myszograj, and A. Sieciechowicz, ‘Suszarnie słoneczne osadów ściekowych w Polsce’, *Zesz. Nauk. Uniw. Zielonogórskiego*, vol. 148, no. 28, pp. 84–96, 2012.

[247] A. Grobelak, A. Grosser, M. Kacprzak, and T. Kamizela, ‘Sewage sludge processing and management in small and medium-sized municipal wastewater treatment plant-new technical solution’, *J. Environ. Manage.*, vol. 234, no. December 2018, pp. 90–96, 2019.

[248] H. Kahiluoto, M. Kuisma, E. Ketoja, T. Salo, and J. Heikkinen, ‘Phosphorus in manure and

sewage sludge more recyclable than in soluble inorganic fertilizer', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 4, pp. 2115–2122, 2015.

[249] L. Korving, M. Van Loosdrecht, and P. Wilfert, 'Effect of Iron on Phosphate Recovery from Sewage Sludge ntroduction: The Role of Iron in Sewage Treatment', *Ohtake, H., Tsuneda, S. (Eds.), Phosphorus Recover. Recycl. Springer Singapore, Singapore*, pp. 303–326, 2019.

[250] *Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i rady dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów*, vol. 467. 2003.

[251] S. Kratz, S. Haneklaus, and E. Schnug, 'Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers', *Landbauforsch. Volkenrode*, vol. 60, no. 4, pp. 227–240, 2010.

[252] I. Rech, P. J. A. Withers, D. L. Jones, and P. S. Pavinato, 'Solubility, diffusion and crop uptake of phosphorus in three different struvites', *Sustain.*, vol. 11, no. 1, 2018.

[253] S. Mohanty, N. K. Paikaray, and A. R. Rajan, 'Availability and uptake of phosphorus from organic manures in groundnut (Arachis hypogea L.)-corn (Zea mays L.) sequence using radio tracer technique', *Geoderma*, vol. 133, no. 3–4, pp. 225–230, 2006.

[254] N. Glæsner, F. van der Bom, S. Bruun, T. McLaren, F. H. Larsen, and J. Magid, 'Phosphorus characterization and plant availability in soil profiles after long-term urban waste application', *Geoderma*, vol. 338, pp. 136–144, 2019.

[255] I. Thornton, P. Wilderer, S. Marani, D. Braguglia, and C. . Palerm, 'Potentially toxic elements, sources, pathways, and fate through urban wastewater treatment systems', in *Pollutants in Urban Waste Water and Sewage Sludge*, 2001, pp. 12–63.

[256] L. Sörme and R. Lagerkvist, 'Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm', *Sci. Total Environ.*, vol. 298, pp. 131–145, 2002.

[257] G. Tjadraatmadja and C. Diaper, 'Sources of critical contaminants in domestic wastewater - a literature review', 2006.

[258] F. Suanon, Q. Sun, B. Dimon, D. Mama, and C. P. Yu, 'Heavy metal removal from sludge with organic chelators: Comparative study of N, N-bis(carboxymethyl) glutamic acid and citric acid', *J. Environ. Manage.*, vol. 166, pp. 341–347, 2016.

[259] T. Gu, S. O. Rastegar, S. M. Mousavi, M. Li, and M. Zhou, 'Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge', *Bioresour. Technol.*, vol. 261, no. April, pp. 428–440, 2018.

[260] Z. Shen, X. Chen, J. Jia, L. Qu, and W. Wang, 'Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes', *Environ. Pollut.*, vol. 150, pp. 193–199, 2007.

[261] L. Qian, S. Wang, D. Xu, Y. Guo, X. Tang, and L. Wang, 'Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review', *Water Res.*, vol. 89, pp. 118–131, 2016.

[262] K. Kabra, R. Chaudhary, and R. L. Sawhney, 'Solar Photocatalytic Removal of Metal Ions from Industrial Wastewater', *Environ. Prog.*, vol. 27, no. 4, pp. 487–495, 2008.

[263] B. Bratina *et al.*, 'From municipal/industrial wastewater sludge and FOG to fertilizer: A proposal for economic sustainable sludge management', *J. Environ. Manage.*, vol. 183, pp. 1009–1025, 2016.

[264] 'Ulrich_on the history of a reoccuring concept'. .

[265] P. Europejski and I. R. Unii, *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporzą*. 2019, p. 114.

[266] Główny Urząd Statystyczny, 'Energia ze źródeł odnawialnych w 2017 r.' pp. 1–5, 2018.

[267] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, 'An overview of the chemical composition of biomass', *Fuel*, vol. 89, no. 5, pp. 913–933, 2010.

[268] D. D. Loy and E. L. Lundy, 'Nutritional properties and feeding value of corn and its coproducts', in *Corn: Chemistry and Technology, 3rd Edition*, 3rd ed., Elsevier Inc., 2019, pp. 633–659.

[269] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y. C. Song, W. Y. Li, and J. Feng, 'Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion', *Fuel*, vol. 208, pp. 377–409, 2017.

[270] M. Sarvi, K. Ylivainio, and E. Turtola, 'Report on environmentally relevant heavy metals in P-fertilizer materials', 2017.

[271] S. Voshell, M. Mäkelä, and O. Dahl, 'A review of biomass ash properties towards treatment and recycling', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. September 2017, pp. 479–486, 2018.

[272] F. Agrela, M. Cabrera, M. M. Morales, M. Zamorano, and M. Alshaaer, 'Biomass fly ash and biomass bottom ash', in *New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete*, vol. 3, 2019, pp. 23–58.

[273] S. Voshell, M. Mäkelä, and O. Dahl, 'A review of biomass ash properties towards treatment and recycling', *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 96, no. July, pp. 479–486, 2018.

[274] E. Brännvall, M. Wolters, R. Sjöblom, and J. Kumpiene, 'Elements availability in soil fertilized with pelletized fly ash and biosolids', *J. Environ. Manage.*, vol. 159, pp. 27–36, 2015.

[275] S. E. Allaire and L. E. Parent, 'Physical Properties of Granular Organic-Based Fertilisers, Part 1: Static Properties', *Biosyst. Eng.*, vol. 87, no. 1, pp. 79–87, 2004.

[276] A. Grześkowiak, *Vademecum nawożenia czyli zbiór podstawowych, praktycznych informacji o nawożeniu (Fertilization vademecum: basic and practical information about fertilization)*. 2013.

[277] International Fertilizer Industry Association, *World fertilizer use manual*. Paris, 1992.

[278] M. Urbaniak and A. Wyrwicka, 'PCDDs/PCDFs and PCBs in Wastewater and Sewage Sludge', *Physico-Chemical Wastewater Treat. Resour. Recover.*, no. May, 2017.

[279] R. Weber, C. Herold, H. Hollert, J. Kamphues, M. Blepp, and K. Ballschmiter, 'Reviewing the

relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management', *Environ. Sci. Eur.*, vol. 30, no. 42, 2018.

[280] Komisja Europejska, *Rozporządzenie Komisji (UE) nr 277/2012 z dnia 28 marca 2012 r. zmieniające załączniki I i II dyrektywy 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do maksymalnych poziomów i progów podejmowania działań w przypadku dioksyn i polichlorowanych*. 2012, pp. 1–7.

[281] Z. Zelinkova and T. Wenzl, 'The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food – A Review', *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 35, no. 2–4, pp. 248–284, 2015.

[282] H. Hudcová, J. Vymazal, and M. Rozkošný, 'Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union', *Soil Water Res.*, vol. 14, no. 2, pp. 104–120, 2019.

[283] L. Caponetti and G. Castellano, *Fuzzy Logic for Image Processing . A Gentle Introduction Using Java*. Springer, 2017.

[284] R. Roy, A. Finck, G. Blair, and H. Tandon, 'Nutrient management guidelines for some major field crops', in *Plant nutrition for food security*, 2006, pp. 235–349.

[285] Instytut Ochrony Roślin Państwowy Instytut Badawczy, *Metodyka integrowanej ochrony rzepaku ozimego i jarego dla producentów*. 2013.

[286] Instytut Ochrony Roślin Państwowy Instytut Badawczy, *Metodyka integrowanej ochrony słonecznika dla producentów*. 2012.

[287] Y. Wu, J. Zeng, Q. Zhu, Z. Zhang, and X. Lin, 'PH is the primary determinant of the bacterial community structure in agricultural soils impacted by polycyclic aromatic hydrocarbon pollution', *Sci. Rep.*, vol. 7, no. July 2016, pp. 1–7, 2017.

[288] A. F. Navarro, J. Cegarra, A. Roig, and D. Garcia, 'Relatioships between organic matter and carbon contents of organic wastes', *Bioresour. Technol.*, vol. 44, pp. 203–207, 1993.

[289] G. Giovannini, R. Riffaldi, and R. Mevi-Minzi, 'Determination of organic matter in sewage sludges', *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 16, no. 7, pp. 775–785, 1985.

[290] F. Gambuś J. and Wieczorek, 'Pollution of Fertilizers with Heavy Metals', *Ecol. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 4–5, pp. 353–360, 2012.

[291] P. Malinowski, M. Kołosowski, and A. Biskupski, 'Wybrane problemy jakości produkcji granulatów nawozowych - wytrzymałość granul', *Innow. w Zarządzaniu i Inżynierii Prod.*, pp. 246–256, 2016.

[292] N. Pampuro, C. Bisaglia, E. Romano, M. Brambilla, E. F. Pedretti, and E. Cavallo, 'Phytotoxicity and chemical characterization of compost derived from pig slurry solid fraction for organic pellet production', *Agric.*, vol. 7, no. 94, p. 10, 2017.

[293] P. Oleszczuk, A. Malara, I. Jośko, and A. Lesiuk, 'The phytotoxicity changes of sewage sludge-Amended soils', *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 223, no. 8, pp. 4937–4948, 2012.

[294] M. Czop, D. C. H, A. Korol, and A. M. A. Duzia, 'Tests of phytotoxicity of ashes from low-rise buildings on selected group of plants', *Arch. Waste Manag. Environ. Prot.*, vol. 18, no. 3,

pp. 9–20, 2016.

[295] Y. Mamindy-Pajany *et al.*, ‘The toxicity of composted sediments from Mediterranean ports evaluated by several bioassays’, *Chemosphere*, vol. 82, no. 3, pp. 362–369, 2011.

[296] P. Mañas and J. De las Heras, ‘Phytotoxicity test applied to sewage sludge using Lactuca sativa L. and Lepidium sativum L. seeds’, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 2, pp. 273–280, 2018.

[297] T. H. Kebrom *et al.*, ‘Evaluation of phytotoxicity of three organic amendments to collard greens using the seed germination bioassay’, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, pp. 5454–5462, 2019.

[298] H. Miaomiao, L. Wenhong, L. Xinqiang, W. Donglei, and T. Guangming, ‘Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure’, *Waste Manag.*, vol. 29, pp. 590–597, 2009.

[299] Y. Luo *et al.*, ‘Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects’, *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 109–114, 2018.

[300] X. X. Chen, Y. M. Liu, Q. Y. Zhao, W. Q. Cao, X. P. Chen, and C. Q. Zou, ‘Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application’, *Environ. Pollut.*, vol. 262, p. 114348, 2020.

[301] V. K. Garg, P. Yadav, S. Mor, B. Singh, and V. Pulhani, ‘Heavy metals bioconcentration from soil to vegetables and assessment of health risk caused by their ingestion’, *Biol. Trace Elem. Res.*, vol. 157, pp. 256–265, 2014.

[302] K. Trojanowska, ‘Ekonomika słonecznych suszarni osadów ściekowych— przegląd pierwszej dekady polskich doświadczeń’, *Forum Eksploatatora*, vol. 84, no. 3, pp. 56–63, 2016.

[303] ‘skladrolny.pl’. [Online]. Available: https://skladrolny.pl/. [Accessed: 06-Aug-2020].

[304] ‘OLX’. [Online]. Available: https://www.olx.pl/rolnictwo/produkty-rolne/. [Accessed: 06-Aug-2020].

[305] Centrum Doradztwa Rolniczego w Brwinowie, ‘Rynek nawozów mineralnych oraz ceny nawozów w maju 2020 r. (analiza)’, 2020. [Online]. Available: https://www.sadyogrody.pl/agrotechnika/103/rynek_nawozow_mineralnych_oraz_ceny_nawozow_w_maju_2020_r_analiza,22626.html. [Accessed: 06-Aug-2020].

[306] ‘sklepfarmera.pl’. [Online]. Available: https://www.sklepfarmera.pl/. [Accessed: 06-Aug-2020].

[307] ‘wpolu.pl’. [Online]. Available: https://wpolu.pl/. [Accessed: 06-Aug-2020].

STRESZCZENIE

Zagospodarowanie osadów ściekowych w Polsce, zwłaszcza w małych i średnich oczyszczalniach stanowi istotny problem. Biorąc pod uwagę walory glebotwórcze osadów ściekowych oraz nową politykę UE, która ukierunkowana jest na zrównoważone wykorzystanie zasobów i zwiększenie recyklingu, osady mogą być stosowane do wytwarzania nawozów mineralno-organicznych.

W pracy dokonano charakterystyki suszonych osadów ściekowych pochodzących z 12 polskich komunalnych oczyszczalni ścieków pod kątem zawartość składników pokarmowych oraz czynników limitujących ich zastosowanie w rolnictwie. Przeanalizowano szereg odpadów, w celu oceny ich potencjału nawozowego oraz możliwości zastosowania jako surowców wtórnych w przemyśle nawozowym, zgodnie z gospodarką o obiegu zamkniętym.

W wyniku prowadzonych badań laboratoryjnych opracowano receptury nawozów mineralno-organicznych na bazie osadów ściekowych o dedykowanym składzie pod uprawy rzepaku, kukurydzy i słonecznika. Dobrane zostały substraty oraz ich ilości, które pozwalają na uzyskanie produktów spełniających wymagania, stawione nawozom mineralno-organicznym.

Proces wytwarzania nawozów na bazie osadów ściekowych przeprowadzono w skali wielkolaboratoryjnej w granulatorze talerzowym. Uzyskane produkty cechują się zawartością głównych składników pokarmowych powyżej 20%, jak nawozy mineralne. Nawozy są bogate w drugorzędne składniki pokarmowe (Ca, Mg, S) oraz mikroelementy (Fe, Zn, Cu, B), co zwiększa ich wartość rynkową. Efektywność rolnicza uzyskanych produktów potwierdzono w badaniach wazonowych.

Na podstawie wyników badań została opracowana wstępna koncepcja technologiczna procesu wytwarzania dedykowanych nawozów na bazie osadów ściekowych w formie granulowanej.

SUMMARY

Sewage sludge management in Poland, especially in small and medium-sized wastewater treatment plants, is a significant problem. Taking into account the soil-forming properties of sewage sludge and the new EU policy aimed at sustainable use of resources and recycling, sludge can be used for the organo-mineral fertilizer production.

The paper characterizes dried sewage sludge from 12 Polish municipal sewage treatment plants in terms of the nutrient content and factors limiting their use in agriculture. A number of waste were analyzed in order to assess their fertilizing potential and their possible use as secondary raw materials in the fertilizer industry in line with the circular economy.

As a result of the laboratory tests, formulas of mineral-organic fertilizers based on sewage sludge with a dedicated composition for rapeseed, corn and sunflower crops were developed. The substrates and their quantities have been selected, which allow to obtain products that meet the requirements for mineral-organic fertilizers.

The production process of fertilizers based on sewage sludge was carried out on a large-laboratory scale in a plate granulator. The obtained products contain the main nutrients above 20%, such as mineral fertilizers. Fertilizers are rich in secondary nutrients (Ca, Mg, S) and microelements (Fe, Zn, Cu, B), which increases their market value. The agricultural efficiency of the obtained products was confirmed in pot tests.

Based on the research results, an initial technological concept for the production of dedicated fertilizers based on sewage sludge in a granular form was developed.