

РЕЦИКЛИРАНЕ НА ОТПАДЪЧНА БИОМАСА И ВАРОВИКОВ ШЛАМ

Венцеслав Стоянов^{1,2}, Вилма Петкова^{3,4}, Екатерина Серафимова⁵

¹Висше строително училище „Любен Каравелов“, Строителен факултет, София

²Академия на МВР, Факултет „ПБЗН“, София

³Нов Български университет – София

⁴Институт по минералогия и кристалография – Българска академия на науките

⁵Химикотехнологичен и металургичен университет – София

e-mails: vensy.stoyanov@vsu.bg; vensy.stoyanov@gmail.com

Ключови думи: варовиков отпадък, оползотворяване, почвен подобрител

Резюме: Държавната политика по управлението на отпадъците представлява съвременна концепция за ресурсна ефективност, насочена към предотвратяване на образуването на отпадъци, насърчаване на повторната употреба и оползотворяването чрез рециклиране, регенериране или друг процес на извличане на вторични суровини, обезвреждане и безопасно съхраняване на отпадъците, увеличаване на отговорността на производителите, стимулиране на инвестиции в сектора, в рамките на наличните финансови инструменти.

Варовикът е една от най-широко използваните в строителството скали. Освен в естествен вид, варовикът се използва за индустриално производство на негасена и гасена вар, въглероден диоксид и калцинирана сода, както и се добавя при производството на чугун от кисели руди. Всичко това води до висок добив и последваща преработка, което е свързано с образуване на големи количества отпадъци на основата на варовик.

В разработката се разглежда възможност за устойчиво оползотворяване на варовиков шлам и биомаса от птицеферми като източник на хранителни елементи и структуроподобряващ агент. Изготвени са смеси, които могат да се използват за обогатяване на почвения слой с необходимите хранителни елементи за по-добро развитие на растенията.

От проведените изследвания се установи, че достатъчна якост на натиск на таблетите може да се постигне в широк диапазон на изменение на началната влага, което допуска широко вариране на съотношение между използваните компоненти – варовиков отпадък и отпадъчна биомаса. Смесите притежават качества на подобрители и това е добра предпоставка за тяхното потенциално използване.

CARBONATE WASTE IMPOSITION TO MANURE FROM POULTRY FARMS TO OBTAIN SOIL IMPROVERS

Ventseslav Stoyanov^{1,2}, Vilma Petkova^{3,4}, Ekaterina Serafimova⁵

¹University of Structural Engineering and Architecture, VSU „L. Karavelov“,
Faculty of Construction, Sofia

²Academy of the Ministry of Interior, Department of Safety and Prevention – Sofia

³New Bulgarian University, Department of Natural Sciences – Sofia

⁴Institute of Mineralogy and Crystallography „Acad. Ivan Kostov“ – Bulgarian Academy of Sciences – Sofia

⁵University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Engineering Ecology

e-mails: vensy.stoyanov@vsu.bg; vensy.stoyanov@gmail.com

Keywords: limestone-based waste, utilization, soil improver

Abstract: State policy on waste management is a modern concept of resource efficiency aimed at preventing waste, promoting reuse and recovery through recycling, reclamation or other extraction process scrap, disposal and safe storage of waste, increase responsibility of manufacturers, stimulate investments in the sector, within financial instruments available.

Limestone is one of the most widely used rocks in construction. Besides naturally, limestone is used for the industrial production of quicklime and slaked lime, carbon dioxide and soda ash as well as it is added to the

production of cast iron from acid ores. All this leads to high yields and subsequent processing, which is associated with the formation of large amounts of limestone-based waste.

This study examines the possibility of sustainable utilization of limestone slurry and manure from poultry as a source of nutrients and a structure-enhancing agent. Mixtures have been prepared that can be used to improve the soil layer with the necessary nutrients for better plant development.

From tests carried out it is found that the sufficient compression strength of the tablet can be achieved over a wide range of variation of the initial moisture, which allows a wide variation of the ratio between the components used – limestone-based waste and manure from poultry. The mixtures with limestone-based waste and manure from poultry farms have the qualities of improvers and this is a good qualification for their use.

Въведение

Оползотворяване на каменен (варовиков) шлам

При добива на скален материал в кариерите и неговото рязане се образува относително голямо количество отпадъци от каменна суспензия (шлам, каша) [1]. Този тип отпадък обикновено се съхранява безразборно на открити пространства и в канализационната мрежа, причинявайки здравословни и екологични проблеми. Например, варовиковият шлам (отпадъчната варовикова суспензия), който се получава при обработката на варовици и мрамори, освен че има неблагоприятно въздействие върху ландшафта на района, в който се съхранява, може да причини следните екологични щети:

- При депониране и съхранение на този отпадък се намалява пропускливостта на горния слой почва, което в последствие затруднява пропускането на вода от повърхността към долните слоеве на почва.
- С времето варовиковият шлам се изсушава, като от образувания фин прах възниква опасност от замърсяване на въздуха с фини прахови частици, което може да доведе до здравен риск на населението и респираторни заболявания в близки населени места.
- При валежи, съхраняваният на открито варовиков шлам/прах причинява дренажни проблеми, а част от съдържащия се в него калциев карбонат (CaCO_3) се разтваря, което може да доведе до замърсяване на водосборен басейн, води на надземните резервоари и подземни водни ресурси.

Резултатите от проучванията показват, че прахообразният отпадък, образуван при рязане на скален материал, може да се използва за производство на изкуствен камък с подходящи якост на натиск и абсорбция на вода. Оценено е, че оползотворяването на шлама в производството на изкуствен камък едновременно ще спомогне за опазването на околната среда (чрез намаляване на добива на скален материал) и ще създаде нови работни места. В табл. 1 [2] са показани основни резултати от проучвания за потенциалната употреба на каменен шлам за строителни цели.

Възможности за съвместно оползотворяване на карбонатни отпадъци и отпадъчна биомаса от птицеферми

Отпадъчна биомаса от птицеферми

Отпадъчна биомаса от птицеферми (ОБ) е отпадъчен продукт, който принадлежи към контаминаторите от II група, тъй като е носител на енергия и на оптимално за автотрофните организми съдържание и съотношение на биогенни химични елементи [12]. Органичните вещества в състава на ОБ са част от биогеохимичните елементи, участващи в циклите на кръговрата на веществата. Техният състав не е постоянен и зависи от много фактори – вида, възрастта и здравословното състояние на животните, качеството на фуража и състава на дажбата, обмяната на веществата, сезона и др.

Ежедневните биоотпадъци при кокошките-носачки са около 10 % от масата на птиците, като годишното количество на получавания ОБ, без постеля, от 1000 кокошки-носачки е 10091 kg сухо вещество (СВ) [12, 13]. От 1 kg консумиран фураж се получава приблизително 1,15 kg свежа биомаса [14]. Тя съдържа най-важните хранителни елементи за растенията (N, P, K, Ca, Mg, S, Mn, Cu, Zn, Cl, B, Fe, Mo), което я прави ценно средство за приложение като торов компонент. Количествата общ азот и фосфор в ОБ и постелята са по-големи, в сравнение с тора от другите видове селскостопански животни. Свежата ОБ от кокошки-носачки съдържа 1,0–1,8 % азот, 0,8–1,2 % фосфор, 0,5–0,7 % калий. Съставът на ОБ може да варира значително между отделните партии отглеждани птици.

Съдържанието на азот и фосфор обикновено е по-ниско в постелята в сравнение със свежата ОБ, като загубите настъпват след екскреция на тора и смесването му с постелъчните

материали. Торвата постеля от кокошки-носачки при отстраняването ѝ от производствените помещения съдържа: общ азот 15,42 g/kg (1,54 %), фосфор 23,13 g/kg (2,31 %), калий 11,79 g/kg (1,18 %). Запазването на хранителните вещества в тора зависи до голяма степен от начина, условията и срока на неговото съхранение.

Таблица 1. Основни резултати от оползотворяването на каменен (варовиков) шлам [2]

Употреба на каменен (варовиков) шлам	Основни резултати	Проучване
Производство на бетон	Използването на кам. шламов е като източник на вода в производството на бетон има незначителен ефект върху якостта на натиск и голям ефект върху слягането.	[3]
Производство на бетон	Якостта на натиск и сулфатната устойчивост на бетона се увеличават с нарастване количеството на замяната на мраморни прахове с фини пясъчни агрегати.	[4]
Производство на високо-технологичен бетон	Характеристиките на втвърдения бетон се подобряват с 16%; поведението на бет. смес също се подобрява.	[5]
Производство на материали с ниска якост	В материалите могат да се вложат значителни количества каменен прах (25-50%), някои са с циментиращи или пуцоланови свойства (лет. пепел, прах от цим. пещ).	[6]
Производство на строителни материали	Каменният шлам успешно се използва при производството на PVC тръби, плочки, блокове, керамика и др.	[2, 7]
Кам. шлам се използва за повишаване вискозитета на самоуплътн. се бетон	Варовиковият прах може да се използва за производство на обикновени и самоуплътняващи се бетони	[8]
Включване на мраморен и гранитен шлам в керамични материали	Мраморният и гранитният шлам може да се добавят към глина за производство на керамични материали, тъй като те нямат неблагоприятно въздействие на свойствата на синтерованите продукти.	[9]
Приложение в пътно-строителство и за производство на бетон, асфалтобетон, цим. и полим. композити	Описание на използването на варовиковия шлам като суровина, свързващо вещество, пълнител и добавъчни материали при разработването на алтернативни строителни материали.	[10]
Повторно използване на отпадъка в различни промишлени дейности	Успешно включване на варовиковия шлам в производството на цимент, керемиди, строителни разтвори, конвенционални и самоуплътняващи се бетони.	[11]

Влагане на добавки към ОБ от птицеферми

ОБ от птицеферми съдържа повишени количества органични азот и бактерии, разграждащи урея, които способстват за изпаряването/отделяне на големи количества амониак (NH_3), което има отрицателен ефект върху околната среда и е свързано с намаляването на здравето на птиците [1]. За намаляване летливостта на NH_3 в халетата за отглеждане на бройлери и кокошки-носачки ОБ се смества с добавки, които действат като окислителни, химически абсорбенти и химични/биологични инхибитори. Окисляващите вещества са най-често използваните добавки към на ОБ, но контролирането на водородния показател (pH) е трудно и често се изисква повторно прилагане, за да се поддържат адекватни атмосферни концентрации на NH_3 .

През 2003 г. е направено проучване, в което е разгледан ефектът от прилагането на гипс върху емисиите на амониак от ОБ. Анализирани са: сухото вещество, pH и степента на изпарение на NH_3 от ОБ, обработена с различни добавки. Тези добавки включват алуминиев сулфат ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), гасена вар (калциев хидроксид) ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Резултатите показват, че след 42 дни сместа на ОБ и гипс има най-ниска степен на изпарение на амониак, като същевременно тя съдържа същото или по-голямо количество вода в сравнение с останалите смеси. Това се дължи на голямата хигроскопичност на гипса, който намалява активността на микроорганизмите в уреята, които улесняват емитирането на амониак. По-ниското pH на ОБ, смесена с гипс, се дължи на гипса, който намалява активната реакция на ОБ от 8,04 до 6,97, докато при алуминиевата добавка pH е 7,07. Най-добър ефект върху намаляването на загубите на амониак има $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, като стойностите на активната реакция са по-ниски и са отговорни за намаленото емитиране на NH_3 . Съвместното използване на алуминиев сулфат и гипс няма съществен ефект върху изпарението на амониак, което вероятно се дължи на по-дълготрайния ефект на гипса.

За да се редуцира водоразтворимият фосфор в ОБ от бройлери се използват добавки като диалуминиев триоксид (Al_2O_3), железни сулфати и железни хлориди. Тези добавки намаляват pH на ОБ, като по този начин благоприятстват за по-високи концентрации на

водоразтворим фосфор в тора. Освен това Al- и Fe-добавки могат да изместят равновесието на разтворим фосфор чрез отстраняване на водоразтворимия фосфор от разтвора. Те са по-ефективни от гипса при редуциране на молибдат-реактивен фосфор и разтворен нереактивен фосфор.

В друг експеримент ОБ е смесена с гипсов шлам в количества 10–40 wt% гипс. Шламът е бил добавен преди птиците да бъдат настанени в халетата и след това е бил добавен още веднъж на 25-тия ден. Резултатите показват, че тази добавка в ОБ може да намали популацията на бактерии и степента на изпарение на амоняка. Това се обяснява със способността на гипса да намалява летливостта на NH_3 , но въпреки многото проучвания механизъмът, отговорен за намаляването на загубите на NH_3 , се смята, че не е уточнен. Установено е, че добавянето на гипс към ОБ от бройлери намалява общите концентрации на бактерии, но ефектът му върху бактериите, които разграждат уреята, не е изследвана. Освен това е добре известно, че микробните видове могат да утаяват минерални карбонати чрез хидролиза на урея, но тази реакция не е проучена за ОБ.

Съвместно използване на варовиков шлам и ОБ от птицеферми

За нормализиране на рН на почвения разтвор на подкислени почви е необходимо периодично извършване на така нареченото „варуване“, което се осъществява чрез внасянето на неутрализиращи продукти (подобрители). За да може да се използва конвенционалната техника в селското стопанство се налага предварително гранулиране на подобрители. По този начин се избягва запрашването на околната среда и се осигурява използването на традиционната техника за тороразпръскване.

Съвместното използване на ОБ и добавки показва насоките за предлагане и изследване на нови добавки. Една от възможностите е използването на варовиков шлам като добавка към ОБ от птицеферми. Използването на варовиков шлам би унищожил биоактивните компоненти на ОБ, с което отделянето на миришещи газове ще бъде прекратено. Той би стабилизирал и обеззаразил отпадъка, с което ще се подобрят неговите състав и свойства.

По този начин предложението за съвместно използване на варовиков шлам и ОБ от птицеферми цели интегрирано оползотворяване на няколко вида отпадък. След подсушаване на отпадъка до желаната влажност, без да е необходимо прилагането на специални мерки, той може да бъде използван като подобрител на почви. Полученият продукт ще е с алкална реакция (рН), позволяващо да се използва за третиране на кисели почви.

Получаване и изпитване на гранулати на подобрители за почви на основата на варовиков отпадък и отпадъчна биомаса от птицеферми

Изследването бе проведено с използване на отпадъчен варовиков шлам, получен от производството на фирма „ПМГ Стоун“ ЕООД, която работи с врачански варовици и органичен варовик „Мушелкалк“, добит от кариерите за открит добив на „Монолит“ АД, гр. Монтана. Самата фирма „Монолит“ АД притежава голямо шламохранилище, което е разположено на работна площадка в цех „Пъстрина“ за рязане и обработка на скални блокове (мрамор и варовик) при производство и изготвяне на скално-облицовъчни плочи. Основните физикомеханични характеристики на използвания варовик са представени в табл. 2. Другият компонент на подобрителя за почви представлява оборски тор от птицеферми, предоставен от ЕТ „Валентин Георгиев - Валдис“, гр. Кюстендил, площадка с. Шишковци. Разглежданите отпадъци от имат неутрален характер и са подходящи за подобрители на почви.

Таблица 2. Физикомеханични характеристики на врачански варовик, използван в производството на фирма „ПМГ – Стоун“ ЕООД [1]

Характеристика	Стойност
Обемна плътност	2,16–2,25 g/cm ³
Специфична плътност	2,68–2,72 g/cm ³
Обем на порите	16,36–9,40 %
Коефициент на порите	0,196–0,242 %
Водопопиваемост	3,9–4,8 %
Якост на натиск в сухо състояние	65,11–86,62 MPa
Якост на натиск във водонапито състояние	45,43–67,74 MPa
Относителна якост на натиск в замразено състояние	35,68–56,56 MPa

От суровини бяха направени пет смеси с различни масови съотношения между двата компонента (табл. 3). Тъй като по-високата влажност на материала е предпоставка за

получаване на по-едри гранули, високата влажност на варовиковия шлам създава условия за добро агломерирание на частиците. Омокрянето се извърши в самия гранулятор-барабан – шнек, въртящ се наклонен диск с перифериен борд. При избора на метод и техника на гранулиране се цели постигане на високи статична и динамична якост и ниска изтриваемост, необходими за оптимално манипулиране и транспортиране на получените гранули. Те са със цилиндрична геометрична форма и имат формата на таблетки. За всяка смес са изготвени по три гранули с диаметър на таблетките в границите на 10 mm.

Таблица 3. Изготвени смеси и съотношения между компонентите в тях

Изготвени смеси	оборски тор от птицеферми	варовиков отпадък
	wt %	wt %
П1	20	80
П2	40	60
П3	50	50
П4	60	40
П5	70	30

С цел определяне на влагата в приготвените таблетки всяка една таблетка е измерена след гранулирането, подложена е на сушене една седмица на стайна температура, до достигане на постоянно тегло, след което отново е измерено теглото на гранулите. Традиционно относителната загуба на влага при сушенето се изчислява по формулата:

$$(1) \quad w = \frac{m_w - m_{dry}}{m_w} \cdot 100, \quad \%,$$

където: m_w – масата на влажната гранула, g; m_{dry} – масата на гранулата след нейното изсушаване, g.

С цел сравнение на влажността на гранулите, относителната загуба на влага се определи и спрямо нейната маса в сухо състояние чрез формулата:

$$(2) \quad w' = \frac{m_w - m_{dry}}{m_{dry}} \cdot 100, \quad \%.$$

В табл. 4 са представени средните стойности от получените опитни данни от гранулирането и сушенето на пробите. Сравнението на загубата на влага, изчислена чрез формули (1) и (2) е нанесено в табл. 5.

Таблица 4. Изчисляване загубата на влага при сушене на гранулите (таблетките)

Смес	m_w, g			m_{dry}, g			$w, \%$			$w', \%$		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3	T1	T2	T3
П1	2,56	2,61	2,62	1,97	1,98	1,98	23,0	24,1	24,4	29,9	31,8	32,3
П2	2,77	2,60	2,76	1,88	1,91	1,95	32,1	26,5	29,3	47,3	36,1	41,5
П3	2,26	2,37	3,00	1,49	1,57	2,09	34,1	33,8	30,3	51,7	51,0	43,5
П4	2,63	2,80	2,73	1,70	1,79	1,73	35,4	36,1	36,7	54,7	56,4	57,8
П5	2,73	2,74	2,70	1,62	1,60	1,62	40,7	41,6	40,0	68,5	71,3	66,7

Таблица 5. Усреднени стойности на загубата на влага (изчислена като отнесена към влажностното и сухото състояние) и на статичната якост на гранулите (таблетките)

Смес	Загуба на влага, изчислена като отнесена към влажностното състояние	Загуба на влага, изчислена като отнесена към сухото състояние	Статична якост на гранулите	Широчина на изменение на стойностите на статичната якост
	wt %	wt %	kgf	kgf
П1	23,9	31,4	5,8	1,7
П2	29,3	41,7	4,7	1,4
П3	32,7	48,7	4,1	1,4
П4	36,0	56,3	3,7	1,4
П5	40,8	68,8	3,3	0,8

Гранулите (таблетките) са изпитвани на статична якост на натиск, съгласно БДС 16017:1984 [16]. За целта те се поставят върху носещата част на буталото, след което се прибавят тежести до разрушаване на гранулата. Гранулите са с добра адхезия. Получените резултати са представени в табл. 5. При различните смеси усреднената статична якост на гранулите се изменя от 3,3 до 5,8 kgf за пробите (гранулите). Статичната якост на гранулите от смесите са в долната граница на изискванията на БДС 16017:1984. Най-ниска средна статична якост имат гранулите от сместа със 70 wt % ОБ от птицеферми, а най-висока статична якост имат гранулите от П5, изготвени с високо съдържание на варовиков отпадък (80 wt %). Увеличаването на статична якост на гранулите при високо съдържание на варовиков отпадък води и до увеличаване на широчина на изменението на стойностите, т. е. при използваната технология не се получават хомогенни продукти с предвидими характеристики.

Данните показват, че статичната якост на гранулите зависи от тяхната влажност, като сравнението на двата начина на определяне на загубата на влага показва, че това не оказва съществено влияние за тълкуване на механичните показатели на изготвените гранули.

Изводи

От проведените изследвания се установи, че достатъчна якост на натиск на таблетите може да се постигне в широк диапазон на изменение на началната влага, което допуска широко вариране на съотношение между използваните компоненти – варовиков отпадък и отпадъчна биомаса от птицеферми. Смесите с варовиков отпадък и отпадъчна биомаса от птицеферми притежават качества на подобрители и това е добра предпоставка за тяхното използване.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност за финансовата подкрепа на Департамента по природни науки, Лаборатория по химия (МФ), НБУ.

Литература:

1. Кабакова, В., „Алтернатива за оползотворяване на отпадък от преработката на врачански варовик“ – дипломна работа, 2017.
2. Al-Joulani, N., Utilization of Stone Slurry Powder in Production of Artificial Stones, *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 3(4), 2014, 245–249.
3. Alzboon, K. K., K. N. Mahasneh, Effect of Using Stone Cutting Waste on the Compression Strength and Slump Characteristics of Concrete, *International Journal of Environmental Science and Engineering* 1(4), 2009, 167–172.
4. Binici, H., H. Kaplan, S. Yilmaz, Influence of Marble and Limestone Dusts as Additives on Some Mechanical Properties of Concrete, *Scientific Research and Essay*, 2 (9), 2007, 372–379.
5. Almeida, N., F. Branco, J.R. Santos, Recycling of Stone Slurry in Industrial Activities: Application to Concrete Mixtures, *Building and Environment*, 42, 2007, 810–819.
6. Katz, A., K. Kovler, Utilization of Industrial By-products for the Production of Controlled Low Strength Materials, *Waste Management* No. 24, 2004, 501–512.
7. Al-Joulani N., Engineering Properties, Industrial and Structural Applications of Stone Slurry Waste, *Jordan Journal of Applied Science* 9 (1), 2007, 13–23.
8. Felekoglu, B., Utilization of High Volumes of Limestone Quarry Wastes in Concrete Industry – Self Compacting Concrete Case, *Resources Conservation and Recycling*, 2007, 770–791.
9. Silva J. B., D. Hotza, A.M. Segadaes, W. Acchar, Incorporation of Marble and Granite Sludge in Clay Materials, *Ceramica*, 51 (320), 2005, 325–330.
10. Pappu, A., M. Saxena, S.R. Asolekar, Solid Wastes Generation in India and their Recycling Potential in Building Materials, *Building and Environment*, 42, 2007, 2311–2320.
11. Shirazi, E.K., Reusing of Stone Waste in Various Industrial Activities. 2nd Int. Conf. on Environmental Science and Development I PCBEE, 4, 2011, 217–219.
12. Костадинова, Г., Д. Дерменджиева, Р. Стефанова, Агроекологична оценка на тор и постеля от кокошки-носачки по съдържание на биогенни елементи и микроорганизми, *Животновъдни науки*, 52 (3), 2015, 42–53.
13. Ensminger, M.E, *Poultry Science*, Interstate Publishers, INC., Danville, Illinois, 1992, 222–226.
14. Кайтазов, Г., Проблемът с птичия тор и могат ли да се извлекат ползи от решаването му, *Птицевъдство*, №4, 2006, 10–14.
15. Стоянов, В., В. Петкова, Е. Серафимова, Т. Калюеве, Екологични и икономически възможности за оползотворяване на карбонатни отпадъци, В: Сб. докл. XVIII Юбилейна межд. научна конференция ВСУ'2018, 18-20 октомври 2018, София, Висше стр. училище, София, Том 1, 2013, 283–291.
16. БДС 16017: 1984 „Торове минерални. Метод за определяне на статичната якост на гранулите“, 1984, 4 с.