

Kadm w nawozach fosforowych; aspekty ekologiczne i ekonomiczne

Barbara CICHY, Hanna JAROSZEK, Andrzej PASZEK* – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”, Gliwice; Agata TARNOWSKA – Grupa Azoty „Police” S.A.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 10, 837–842

Kadm w nawozach fosforowych

Kadm jest toksyczny i mutageny; uszkadza nerki, powoduje anemię i choroby kostne. Podstawową drogą narażenia dla ludzi w Europie jest spożywanie zanieczyszczonych płodów rolnych [1]. Cd jest stosunkowo łatwo przyswajany z gleby przez rośliny, dlatego następuje jego akumulacja w łańcuchu pokarmowym. Jako ważne źródło Cd wprowadzanego do gleby wskazywane są nawozy fosforowe [2]. Kadm stanowi naturalne zanieczyszczenie skał fosforowych, a jego końcowa zawartość w nawozie zależy zarówno od rodzaju surowca jak i metody produkcji.

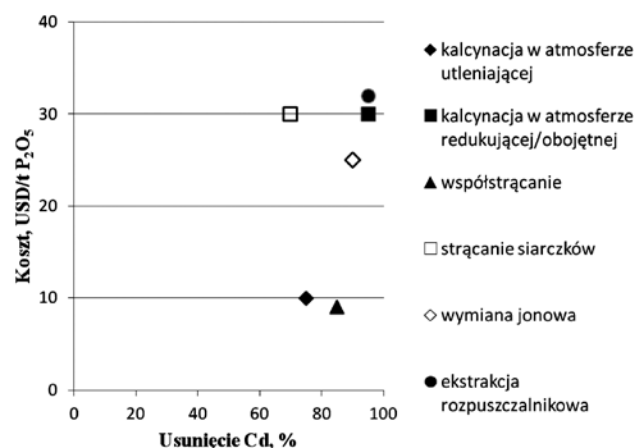
Rozporządzenie WE nr 2003/2003 objęło nawozy mineralne, ale nie nałożyło granicznej zawartości Cd, mogą to wedle uznania robić państwa członkowskie [3]. W Polsce limit ten wynosi 50 mg/kg suchej masy nawozu mineralnego [4]. Od 2004 r. trwają prace nad regulacją tej kwestii w ramach Unii Europejskiej. Rozważne opcje, to utrzymanie *status quo* bądź wprowadzanie limitu obowiązującego wszystkie państwa członkowskie. Wazki argument za pozostawieniem limitów krajowych stanowi duży wpływ klimatu i gleby na bioprzyzwajalność Cd [2]. Odgórny limit miałby wynosić 60 mg Cd/kg P_2O_5 i być stopniowo zaostrzany, do poziomu 20 mg Cd/kg P_2O_5 w ciągu 15 lat [5]. Wartości te bazują na Opinii Komitetu CSTE stwierdzającej, że zawartość Cd powyżej 20 mg/kg P_2O_5 w nawozach skutkuje akumulacją tego pierwiastka w większości europejskich gleb w perspektywie 100 lat [6]. Jednak, najnowsze prace oparte na tych samych danych dowodzą braku akumulacji Cd w glebie nawet przy 80 mg Cd/kg P_2O_5 [7, 8]. Co więcej, wykonany bilans masowy Cd dla okresu 100 lat jest ujemny, co oznacza, że średnia zawartość Cd w europejskich glebach zmaleje (sic!). Rozbieżność wniosków wynika (zdaniem Autorów) z dezaktualizacji danych użytych w ocenie dotyczących wprowadzania oraz wymywania Cd z gleb.

Wysoki limit zawartości Cd w nawozach fosforowych, wobec niejasnej argumentacji za jego wprowadzeniem, spotyka się z krytyką ze strony przemysłu nawozowego [9]. Średnia zawartość Cd w nawozach sprzedawanych w UE jest szacowana na 45 mg Cd/kg P_2O_5 [10]. Limit 60 mg Cd/kg P_2O_5 wykluczy z rynku 21% obecnie sprzedawanych nawozów, a wprowadzenie ostrego limitu 20 mg Cd/kg P_2O_5 może spowodować bardzo poważne zakłócenia rynku Wspólnoty. Obecnie w Europie tylko firma Yara, bazująca na niskokadmowym apatycie z Finlandii, osiąga taki poziom Cd. Silna centralizacja złóż fosforu poza Europą, stawia UE w pozycji silnej zależności od zewnętrznych producentów, tymczasem ryzyko wystąpienia niedoborów na rynku nawozowym przekłada się na zagrożenie produkcji żywności. Wagę problemu podkreśla umieszczenie surowców fosforowych na liście dwudziestu krytycznych surowców naturalnych [11].

Usuwanie Cd – przegląd technologii

Istnieją dwie realne możliwości zmniejszenia zawartości Cd w nawozach fosforowych: oczyszczanie surowca fosforowego przed przeróbką lub oczyszczanie półproduktu (ekstrakcyjny kwas fosforo-

wy). Obie wymagają przerobu dużych strumieni zawierających relatywnie małe ilości Cd, dlatego, choć wydajne, wiążą się ze znacznymi kosztami (Rys. 1).



Rys. 1. Przybliżone zestawienie kosztów i efektywności wybranych metod usuwania kadmu

Efektywną metodą usuwania kadmu z surowca fosforowego jest kalcyfikacja; postać, w jakiej usuwany jest Cd zależy od warunków ogrzewania. Proces ten był przez pewien czas stosowany w przemyśle do oczyszczania fosforytu Nauru ze względu na specyfikę jego składu [12]. Kalcyfikacja może prowadzić do zmniejszenia reaktywności fosforytu i emisji Cd do atmosfery; obecnie jest uznawana za nieekonomiczną [12].

Wśród metod usuwania Cd z kwasu ekstrakcyjnego, najczęściej wymieniane są: współstrącanie, strącanie, ekstrakcja, wymiana jonowa. Obecnie brakuje informacji o ich wdrożeniach na skalę przemysłową w produkcji nawozów.

Współstrącanie kadmu z gipsem prowadzone jest podczas zażęzania kwasu w obecności siarczanów. Cd wykazuje największe powinowactwo do anhydrytu ($CaSO_4$): sto razy większe niż dla gipsu dwuwodnego [13]. Proces CERPHOSu został uznany za najodpowiedniejszy dla przemysłu nawozowego, ze względu na bardzo niski koszt (6–9 USD/tona P_2O_5) oraz użycie w procesie surowców dostępnych na terenie instalacji produkcji kwasu ekstrakcyjnego [14]. Wadę metody stanowi powstawanie znacznych ilości fosfogipsu, który z braku systemowych rozwiązań trudno zagospodarować [15]. Rekrystalizacja anhydrytu do gipsu pozwala na uzyskiwanie fosfogipsu zdolnego do zastosowań rolniczych [16].

Dla efektywnego strącania Cd w postaci CdS wymagany jest duży nadmiar S^{2-} , co w kwaśnym roztworze uzyskać można stosując podwyższone ciśnienie lub częściową neutralizację [17, 18]. Metoda jest nieselektywna wobec innych kationów metali obecnych w kwasie ekstrakcyjnym, a nadmiar S^{2-} pozostaje jako zanieczyszczenie. Siarczki organiczne są bardziej selektywne wobec Cd [19, 20]. Wykorzystywane są w procesie SIAPE stosowanym przemysłowo w Tunezji do oczyszczania kwasu dla celów paszowych [14]. Koszty operacyjne procesu są blisko dwukrotnie wyższe niż dla współstrącania, ze względu na zużycie i cenę odczynników [21].

Autor do korespondencji:

Dr inż. Andrzej PASZEK, e-mail: andrzej.paszek@ichn.gliwice.pl

Do usuwania kadmu metodą wymiany jonowej mogą być stosowane zarówno kationity, jak i anionity, przy czym kationity nie są selektywne wobec innych kationów (Fe, Mg, Ca) [22]. Wymiana jonowa wymaga wstępnego usunięcia substancji nierozpuszczalnych, mogących zatykać jonit i skrócić czas pracy złoża; jest to często pomijany aspekt zastosowania tego procesu. Regeneracja jonitu generuje duże objętości roztworu o niewielkim stężeniu metali. Usuwanie kadmu z zastosowaniem anionitu wymaga jego związania w formie kompleksów o budowie $[CdX_n]^{2-n}$ gdzie $X=Br, Cl, I$ a $n=1 \div 4$, wykazujących duże powinowactwo do żywic anionowych i są przez nie silnie i dość selektywnie zatrzymywane. Uzyskanie tego samego stopnia usunięcia Cd wymaga znacznie mniejszej ilości Br^- czy I^- niż Cl^- , ale konieczne jest zachowanie warunków redukujących. Metodę anionitową usuwania kadmu w formie kompleksu chlorkowego zastosowała na skalę techniczną firma Hydro Agri Rotterdam BV w procesie HDH Ekstra [23]. Proces HDH Ekstra otrzymywania kwasu fosforowego metodą półwodzianowo-dwuwodzianową, połączony z anionitową techniką oczyszczania surowego kwasu, charakteryzuje się szczególnie niskim kosztem ($15-25$ USD/t P_2O_5) [23]. W badaniach nie stwierdzono blokowania, ani uszkodzenia złoża jonitu, mimo stosowania tylko wstępnego sklarowania kwasu. Proces HDH-Ekstra był rekomendowany do rozpatrzenia jako BAT przez Lina i Schorra [24], jednak jako surowiec mogą być stosowane fosforyty o zawartości do 50 mg Cd/kg fosforytu. Autorzy niniejszego opracowania prowadzą obecnie badania nad oczyszczaniem rzeczywistych kwasów ekstrakcyjnych na słabo zasadowym jonicie, dla których postawę stanowią prace Różyckiej prowadzone na kwasach modelowych [25, 26].

Ekstrakcja rozpuszczalnikowa należy do najszerzej badanych metod usuwania. Selektywność ekstrakcji Cd względem współwystępujących w dużych ilościach jonów: Fe, Ca, Mg jest niska, a pożądany stopień usunięcia Cd osiąga się zwykle w procesie wielostopniowym. Przeprowadzenie Cd w kompleks halogenkowy pozwala zwiększyć selektywność ekstrakcji [27 ÷ 29]. Proces CFB ekstrakcji za pomocą trzeciorzędowych amin alifatycznych C8-C18 wdrożono w przemysłowej instalacji produkcji fosforanów spożywczych/paszowych [14]. Metoda ekstrakcji wymaga oczyszczania kwasu zarówno przed, jak i po procesie. Problematyczne są także kwestie technologiczne, związane z użyciem organicznego rozpuszczalnika [23].

Najnowsze badania usuwania Cd koncentrują się na technologii ciekłych membran, stanowiących alternatywę dla konwencjonalnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej [31 ÷ 33]. Membrany tego typu znajdują się we wstępnej, laboratoryjnej fazie badań; obecnie nie jest pewne, czy możliwa jest implementacja tej technologii na skalę przemysłową.

Podsumowanie

Szkodliwość kadmu w glebach uprawnych jest kwestią, którą należy rozwiązać, jednak wprowadzane regulacje powinny mieć silne uzasadnienie naukowe, a nie tylko polityczne i ekologiczne. Należy pamiętać, że wprowadzenie limitów zawartości kadmu w nawozach będzie miało wpływ na różne sektory gospodarki, ponieważ nawozy mineralne nierozzerwalnie związane są z produkcją żywności i jakością życia [34, 35]. Wzrost ceny oczyszczonego kwasu ekstrakcyjnego pociągnie za sobą wzrost ceny nawozów o 2–15% [34], który dotknie końcowych odbiorców. Większy popyt na niskokadmowy surowiec (apatyt) wpłynie na wzrost jego ceny. W efekcie może nawet nastąpić przeniesienie produkcji do krajów wydobywania, a więc poza obszar UE, powiększając zależność gospodarczą Unii w ważnym obszarze dotyczącym żywności. Technologie zmniejszania zawartości Cd w nawozach mineralnych są znane, jednak w ciągu ostatnich 30 lat nie dokonał się na tym polu istotny postęp. Jest to spowodowane, oprócz wzrostu cen surowców i wytwarzanych z nich nawozów mineralnych, dotychczasowym brakiem zapotrzebowania na takie rozwiązania, wynikającego m.in. z istniejących regulacji prawnych, jak również z braku zachęty w postaci

finansowania badań. Potrzebna jest ocena cyklu życia rozwiązań oraz nowe dane dotyczące kosztów implementacji poszczególnych technologii – istniejące szacunki opierają się głównie na danych sprzed blisko 20 lat. Wytworzony odpad niebezpieczny będzie najprawdopodobniej składowany, ze względu na brak zapotrzebowania na kadm, które uzasadniałoby ekonomicznie jego odzysk [10].

Literatura

1. WHO Food Additives Series 64, WHO, Genewa, 2011.
2. McLaughlin M.J., Singh B.R.: *Cadmium in Soils and Plants*, w: *Cadmium in Soils and Plants*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, str. 1–9.
3. Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów.
4. Rozporządzenie MRiRW z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz. U. Nr 119, poz. 76) w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, §14.4. pkt 3.
5. Projekt wniosku KE: European Commission (EC) Draft Proposal Relating to Cadmium in Fertilizers, 2003.
6. Opinia CSTE: *Member State assessments of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers*, Bruksela, wrzesień 2002.
7. Six L., Smolders E., *Future trends in soil cadmium concentration under current cadmium fluxes to European agricultural soils*, *Sci Total Environ.* 2014, 485–486, 319–328.
8. Smolders E., *Revisiting and Updating the Effect of Phosphorus Fertilisers on Cadmium Accumulation in European Soils*, IFS Proceedings 724, 2013.
9. <http://ec.europa.eu/enterprise/newsroom/press/items/detail.cfm?id=3179> (dostęp on-line sierpień 2014).
10. *Fertilisers Europe – European fertiliser decadmiation workshop*, SCOPE Newsletter nr 98, wrzesień 2013.
11. *The European Critical Raw Materials review*, European Commission MEMO, Bruksela, 26.05.2014.
12. Van Kauwenbergh S.: *Cadmium and other potential hazards*, *Fertilizer International* 2001, 380, 51–69.
13. Patent EP 0253454, 1988.
14. Davister A., *Studies and Research on Processes for the Elimination of Cadmium from Phosphoric Acid*. Fertilizers as a Source of Cadmium, 21–30. W: OECD Proceedings, OECD, Paryż 1996.
15. Cichy B., Jaroszek H.: *Zarządzanie odpadem fosfogipsowym w Polsce i na świecie*, *Przem. Chem.* 2013, 92(7), 1336–1340.
16. Patent MA 23803, 1996.
17. Ennaassia E.T., El Kacemi K., Kossir A., Cote G.: *Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S*, *Hydrometallurgy* 2002, 64(2), 101–109.
18. Baechle H.T., Wolstein F., *Cadmium Compounds in Mineral Fertilisers*. The Fertiliser Society, Londyn 1984.
19. Górecki H., Hoffmann K., Hoffmann J.: *Removal of cadmium from phosphoric acid solutions*, *Pol. J. appl. Chem.* 1996, 40(1–2), 93–101.
20. Patent US 4713229, 1987.
21. *Putting all the cards on the table: Decadmiation Workshop*. *Fertilizer International* 452 (1–2) 2014 (dostęp on-line: www.fertilizerseurope.com, lipiec 2014)
22. Koopman C., Witkamp G.J., Van Rosmalen G.M.: *Removal of Heavy Metals and Lanthanides from Industrial Phosphoric Acid Process Liquors*, *Sep Sci Techn.* 1999, 34, 2997–3008.
23. *The cadmium issue*, *Phosphorus and Potassium* 1995, 195, 27–33.
24. Lin I.J., Schorr M.: *A challenge for the phosphate industry: Cd removal*, *Phosphorus and potassium* 1997, 208, 27–32.
25. Różycka D., Łach K.: *Usuwanie kadmu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą jonitową*, *Chemik* 1997, 40(5), 125–129.
26. Różycka D., Łach K.: *Badania nad jonowymiennym usuwaniem kadmu z kwasu fosforowego*, *Przem. Chem.* 1999, 78(1), 20–22.
27. Skorovarov J.I., *Solvent extraction for cleaning phosphoric acid in fertilizer production*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998, 229(1–2), 111–116.
28. Stenström S., Aly G.: *Extraction of cadmium from phosphoric acid solutions with amines. Part I. Extractant selection, stripping, scrubbing and effects of other components*, *Hydrometallurgy* 1985, 14(2), 231–255.
29. Nazari K., Ghadiri A., Bahaie H.: *Elimination of cadmium from wet process phosphoric acid with Alamine 336*. *Miner. Eng.* 2005, 18, 1233–1238.
30. Patent US 5068094, 1991.

31. Urtiaga A.M. i in.: *Comparison of liquid membrane processes for the removal of cadmium from wet phosphoric acid*. J Membr. Sci. 2000, **164**, 229–240.
32. Kislik V., Eyal A.: *Aqueous hybrid liquid membrane process for metal separation: Part II. Selectivity of metals separation from wet-process phosphoric acid*, J. Membr. Sci. 2000, **169(1)**, 133–146.
33. Koopman C., Witkamp G.: *Extraction of heavy metals from industrial phosphoric acid in a transverse flow hollow fiber membrane contactor* J, Sep Sci Technol. 2002, **37**, 1273–1290
34. Oosterhuis F.H., Brouwer F.M., Wijnants H.J.: *A possible EU wide charge on cadmium in phosphate fertilisers: Economic and environmental implications: Final Report to the European Commission*, Raport nr E-00/02, kwiecień 2000.
35. Hutton M., de Meeûs C.: *Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers*, raport dla KE nr ETD /00/503201, październik 2001.

Dr inż. Barbara CICHY ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej (1978). Obecnie jest adiunktem, kierownikiem Zakładu Syntezy Nieorganicznej i Ochrony Środowiska w Oddziale Chemii Nieorganicznej "IChN" w Gliwicach Instytutu Nowych Syntez Chemicznych. Specjalność – technologia nieorganiczna
b.cichy@ichn.gliwice.pl, 32 231 30 51 wew. 182

Mgr inż. Hanna JAROSZEK jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2011). Obecnie pracuje w INS, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach. Jest autorką lub współautorką 6 publikacji, 6 referatów i posterów na konferencjach krajowych oraz zgłoszenia patentowego. Zainteresowania naukowe: technologia nieorganiczna, ochrona środowiska, procesy membranowe.
hanna.jaroszek@ichn.gliwice.pl, 32 231 30 51 wew. 203

*Dr inż. Andrzej PASZEK ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1986). Obecnie pracuje w INS, Oddział Chemii Nieorganicznej "IChN" w Gliwicach w na stanowisku adiunkta. Specjalność: technologia nieorganiczna.
e-mail: andrzej.paszek@ichn.gliwice.pl, 32 231 30 51 wew. 139

Dr inż. Agata TARNOWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2001). Tytuł naukowy doktora nauk technicznych uzyskała na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej w roku 2006. Jest współautorką 5 publikacji oraz 8 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Obecnie jest Kierownikiem Biura Strategii i Programowania Rozwoju w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” S.A.

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 836

BASF oraz Smart Planet Technologies

BASF i Smart Planet Technologies omawiają możliwość zawarcia strategicznego partnerstwa dotyczącego stosowania technologii powlekania zmineralizowanego EarthCoating™ w branży opakowań papierowych.

Technologia EarthCoating, to zrównoważona i efektywna kosztowo alternatywa dla tradycyjnych powłok nakładanych metodą wyciskania, stanowiąca doskonałą barierę i izolującą przed ciepłem, która została stworzona w celu poprawienia możliwości recyklingu opakowań. Została zaprojektowana z myślą o przetwarzaniu w ramach tradycyjnej infrastruktury do wtórnego przetwarzania papieru i można ją stosować na przykład do zginania kartonów, pudełek po detergentach, papierowych kubeczków, papierowych talerzyków itp. (em)

(Informacja prasowa BASF i Smart Planet Technologies, 2 października 2014 r.)

NOWE INWESTYCJE

Laboratorium CEZAMAT w Warszawie

Badania m.in. z zakresu bioelektroniki oraz inżynierii nanomateriałów będą prowadzone w Laboratorium Centralnym Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT; 10 września br. w Warszawie podpisano i wmurowano akt erekcyjny pod jego budowę. CEZAMAT to ośrodek badawczo-wdrożeniowy skupiający czołowe polskie jednostki naukowe. Finansowany ze środków unijnych projekt CEZAMAT obejmuje budowę kompleksu laboratoriów wyposażonych w unikatowy sprzęt badawczy, do którego dostęp będzie otwarty zarówno dla pracowników naukowych, doktorantów i studentów, jak również dla polskich i zagranicznych przedsiębiorców zainteresowanych współpracą badawczo-rozwojową. W labora-

toriach CEZAMAT będą rozwijane badania z zakresu mikro-, opto-, nano- i bioelektroniki oraz inżynierii mikro- i nanomateriałów wielofunkcyjnych. Prowadzone będą też badania nad szybko rozwijającą się obecnie technologią MOEMS (Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems). Znajduje ona zastosowanie m.in. w medycynie, telekomunikacji czy transporcie. (kk)

(<http://www.ncbir.pl>, 11.09.2014)

Centrum Nowych Technologii

Centrum Nowych Technologii Politechniki Śląskiej w Gliwicach będzie kształcić przyszłe kadry dla potrzeb gospodarki. Inwestycja o wartości prawie 79 mln PLN jest zlokalizowana na terenie kampusu akademickiego.

Naukowo-Dydaktyczne Centrum Nowych Technologii to nowoczesny kompleks o powierzchni użytkowej ok. 14 tys. m². Powstały w nim pomieszczenia laboratoryjne, dydaktyczne i naukowe będą służyć czterem jednostkom gliwickiej uczelni – wydziałom inżynierii biomedycznej, inżynierii środowiska i energetyki, mechanicznemu technologicznemu oraz Instytutowi Fizyki.

Budowę motywowano koniecznością rozwoju i unowocześnienia procesu dydaktycznego w celu sprostania wymaganiom kształcenia specjalistów w strategicznych z punktu widzenia kraju kierunkach, decydujących o innowacyjności polskich przedsiębiorstw.

Inwestycję zrealizowano z wykorzystaniem nowoczesnych rozwiązań konstrukcyjnych i technologicznych. Obiekt wyposażono m.in. w system zasilania w energię ekologiczną pozyskiwaną z ogniw fotowoltaicznych stanowiących integralny element elewacji budynku, jak również energię ciepłą z kolektorów słonecznych. (em)

(<http://www.naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news,402038,centrum-nowych-technologii-bedzie-kształcić-kadry-dla-gospodarki.html>, 30.09.2014)

Dokończenie na stronie 842