

Streszczenie

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Jakuba Zielińskiego pt. „Usuwanie kadmu w technologiach nawozów fosforowych”, dla przewodu doktorskiego wszczętego w dniu 20.03.2019 r, w dyscyplinie technologia chemiczna (dyscyplina obrony: inżynieria chemiczna, promotor: dr hab. inż. Krystyna Hoffmann prof. uczelni) na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej

Z uwagi na istotne ograniczenia zawartości kadmu w nawozach wprowadzone przepisami unijnymi 5 czerwca 2019 roku Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 i programami Zrównoważonego Rozwoju takimi jak: Gospodarka Zasobooszczędna i Gospodarka Obiegu Zamkniętego w ramach Rozprawy Doktorskiej podjęto się opracowania technologii usuwania kadmu z surowców fosforowych oraz z kwasu fosforowego otrzymanego metodą mokrą przez rozkład surowca fosforowego kwasem siarkowym.

Nowe zasady legislacyjne obowiązują od maja 2020 roku. Rozporządzenie UE 2019/1009 wprowadziło limit zawartości kadmu w nieorganicznych nawozach fosforowych na poziomie 60 mg Cd/kg P₂O₅. Ograniczenie to jest znacznie bardziej rygorystyczne niż wcześniejsze limity ustalone w większości krajów członkowskich Unii Europejskiej. Z uwagi na narastające trudności z ilością i jakością dostępnych surowców fosforowych, nowe przepisy zagrażają ciągłości produkcji i rentowności przemysłu nawozowego. Wymienione problemy są powodem poszukiwania przez środowiska badawcze i przemysł nawozów fosforowych nowych sposobów usuwania kadmu.

Związki kadmu, w niewielkich ilościach, towarzyszą zawsze związkom fosforu w naturalnych surowcach fosforowych takich jak fosforyty i apatyty. Ich zawartość zawiera się zwykle w przedziale 1-100 mg Cd/kg surowca (0,0001-0,01% mas. Cd). Fosforyty są głównym, wykorzystywanym przemysłowo, surowcem do produkcji nawozów fosforowych i soli fosforowych. W technologiach wytwarzania tych produktów stosuje się metody oparte na bezpośrednim wykorzystaniu surowca fosforowego lub pośrednim poprzez roztwory ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Charakter chemiczny tych procesów powoduje, że większość zanieczyszczeń zawartych w surowcach, w tym kadm i inne metale ciężkie, znajduje się w produktach końcowych, a w efekcie wprowadzana jest do środowiska naturalnego głównie z nawozami fosforowymi, dodatkami paszowymi i środkami chemii gospodarczej.

Rozprawa Doktorska składa się z wprowadzenia, części teoretycznej, celu pracy, części doświadczalnej i podsumowania.

W części teoretycznej pracy przedstawiono krótką historię rozwoju przemysłu fosforowego na świecie. Scharakteryzowano podstawy chemiczne i technologiczne metod przemysłowych wykorzystywanych do otrzymywania nawozów, kwasu fosforowego(V) i wybranych soli fosforowych. W rozważaniach uwzględniono wymagania zawarte w Najlepszych Dostępnych Technikach (BAT) dotyczące wytwarzania, aspektów środowiskowych i ekonomicznych. Przedstawiono sytuację prawną dotyczącą limitu zawartości kadmu w nawozach fosforowych, a także opisano jego toksyczność i wpływ na zdrowie ludzi i środowisko przyrodnicze. Ważną część, z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania w przemyśle jak i innowacyjnego charakteru badań naukowych wykonanych w ramach realizacji Rozprawy Doktorskiej, stanowi dokonany szczegółowy przegląd literatury naukowej istniejących metod usuwania kadmu ze strumieni zawierających związki fosforu. Z uwagi na użyteczny charakter proponowanych rozwiązań technicznych wykonano szczegółowy przegląd aktualnych patentów i zgłoszeń patentowych.

Wnioski z opracowania literaturowego, patentowego i obowiązujące wymagania prawne stanowiły podstawę do sformułowania celu Rozprawy Doktorskiej. Głównym celem rozprawy było wykonanie badań podstawowych i opracowanie koncepcji oraz założeń technologicznych dla:

- oceny możliwości usuwania kadmu z surowców fosforowych poprzez kalcynację,
- oceny możliwości usuwania kadmu z kwasu fosforowego otrzymanego metodą mokrą poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi.

W części doświadczalnej pracy dokonano wyboru metod analitycznych stosowanych w realizacji doświadczeń. Do oceny przebiegu operacji i procesów chemicznych wykorzystano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS), analizę termiczną metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) sprzężonej z termograwimetrią (TG) oraz spektrometrią mas (MS), metody spektrofotometryczne, metodę kulometryczną Karla-Fischera oraz inne podstawowe metody stosowane w analityce chemicznej. Doświadczenia przeprowadzono w skali laboratoryjnej.

Dla badanych metod testowano wybrane parametry procesowe mogące wpływać na przebieg i wydajność procesów. Przeprowadzono eksperymenty usuwania kadmu ze strumieni zawierających związki fosforu poprzez:

- kalcynację fosforytów oraz kalcynację fosforytów wspomaganą dodatkiem soli nieorganicznych (NaCl, KNO₃, Na₂CO₃),
- ekstrakcję kadmu z roztworów kwasu fosforowego(V) przy wykorzystaniu jako ekstrahentów rozpuszczalników organicznych: izopropylacetonu, metylocykloheksanu oraz fosforanu tributylu.

Badania poprzedzono opracowaniem odpowiednich macierzy eksperymentu wykorzystując metodykę planowania eksperymentu (DOE). Dla badań związanych z kalcynacją fosforytów wykonano trójpoziomowy plan kompletny obejmujący dwie zmienne niezależne. Dla badań związanych z ekstrakcją kadmu z kwasu fosforowego(V) rozpuszczalnikami organicznymi wykonano D- optymalny trójpoziomowy plan frakcyjny obejmujący pięć zmiennych niezależnych. Po przeprowadzeniu zaplanowanych eksperymentów dokonano analizy statystycznej otrzymanych wyników i wyznaczono odpowiednie modele matematyczne badanych zmiennych zależnych. Do przygotowania macierzy eksperymentów, analizy statystycznej oraz modelowania matematycznego wykorzystano program Statistica.

Dla badań kalcynacji surowców fosforowych procentowa pozostałość związków fosforu w kalcynacji była zbliżona dla wszystkich próbek i wynosiła 90-99% w zależności od zastosowanej temperatury kalcynacji. Procentowa pozostałość kadmu w kalcynacji dla próbek surowców bez dodatku soli nieorganicznej wynosiła 80-90% w zależności od zastosowanej temperatury kalcynacji. Dodatek soli nieorganicznych do fosforytu pozwala na jej zmniejszenie – dla Na₂CO₃ o ok. 40%, dla NaCl o ok. 50-70%. Pozwala to na uzyskanie kalcynatów o korzystniejszej (niższej) zawartości kadmu względem fosforu (mg Cd/kg P₂O₅).

Dla badań ekstrakcji rozpuszczalnikowej kadmu z roztworów kwasu fosforowego(V) uzyskano efektywność wyekstrahowania kwasu fosforowego(V) wynoszącą 0,5-13%; 7-39%; 13-61% i efektywność wyekstrahowania kadmu wynoszącą 31-68%; 37-95%; 9-90% odpowiednio przy zastosowaniu jako ekstrahenta izopropylacetonu, metylocykloheksanu oraz fosforanu tributylu. Obserwacje i zależności wyznaczone na podstawie eksperymentów z modelowymi kwasami fosforowymi(V) zostały potwierdzone w doświadczeniach z przemysłowymi ekstrakcyjnymi kwasami fosforowymi. Efektywności wyekstrahowania poszczególnych indywidualów chemicznych były niższe o 1-5% ze względu na skomplikowaną matrycę ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Wykorzystując wyznaczone modele matematyczne wybrano optymalne parametry procesowe i na ich podstawie opracowano cztery perspektywiczne koncepcje technologiczne usuwania kadmu z surowców fosforowych i ekstrakcyjnego kwasu fosforowego możliwe do wdrożenia w przemyśle fosforowym. Uwzględniają one uwarunkowania technologiczne przemysłu fosforowego i wymagania prawne Rozporządzenia (UE) 2019/1009. Dla opracowanych procesów przedstawiono schematy ideowe wraz z przykładowymi bilansami materiałowymi. W obliczeniach bilansów materiałowych wykorzystano program Polymath.

Zaproponowane rozwiązanie usuwania kadmu z surowców fosforowych metodą kalcynacji wspomaganą dodatkiem soli nieorganicznych zostało zastrzeżone zgłoszeniem patentowym nr P 442462 z dnia 07.10.2022 r.