

TEHNOLOŠKE ZABILJEŠKE

Uređuje: Marin Kovačić



M. Kovačić*

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku
kemijsku tehnologiju procesa, Savska cesta 16, 10 000 Zagreb

Predstoji li nam fosforna kriza?

Nedavno su digitalna izdanja pojedinih novinskih tiskovina pisala o mogućoj kataklizmičnoj krizi na koju čovječanstvo nema spremno rješenje. Riječ je o tzv. fosfornoj krizi, odnosno figurativnom presušivanju komercijalno isplativih rudnih izvora fosfora. Fosfor je iznimno važan nutrijent, nužan u izgradnji DNA i RNA, fosfolipida staničnih membrana, sudjeluje u staničnom metabolizmu te fotosintetskom aparatu i komponenta je koštanih i dentalnih tkiva. Međutim, fosforna kriza nije novina, radi se o problemu na koji se intenzivnije upozorava posljednjih desetak godina.¹ Zanimljivo je spomenuti kako je Aldous Huxley u svojem romanu *Point Counter Point* iz 1928. vizionarski predvidio buduću nestašicu fosfora te već tada kritizirao neučinkovito gospodarenje mineralnim resursima.

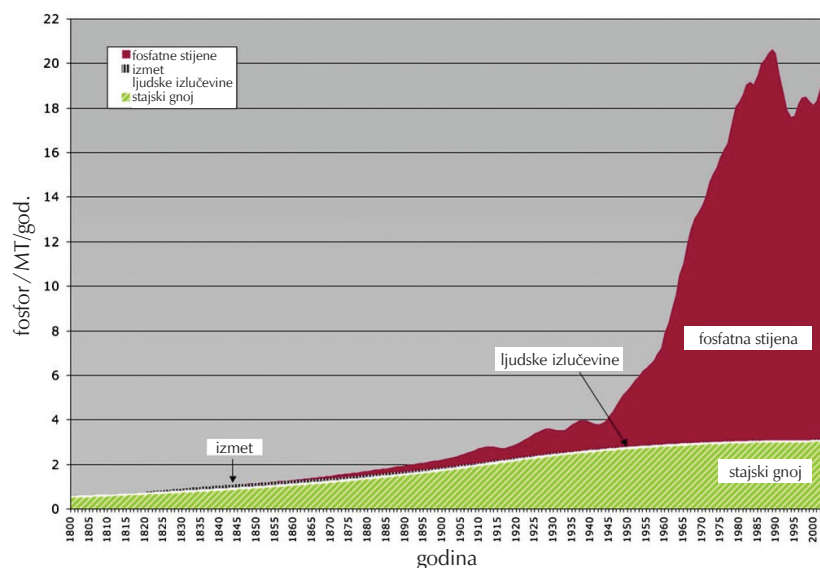
Dostupnost fosfora u tlu je mala te je koncentracija fosfora bila povijesni ograničavajući faktor u rastu poljoprivrednih kultura. Nedostatak fosfora u tlima osobit je problem u afričkim savanama, gdje je često jedini izvor fosfora za rast biljke onaj pohranjen u sjemenci biljke, što je uvelike povijesno doprinijelo gladi na Afričkom kontinentu.² Opće je poznato da je pojava umjetnih gnojiva sredinom 19. stoljeća rezultirala neviđenom ekspanzijom poljoprivrednih prinosa, te dovela do smanjenja gladi u mnogim područjima. Međutim, umjetna gnojiva poremetila su ciklus fosfora u prirodi. Smatra se kako je antropogena upotreba fosfora rezultirala povećanjem fluksa fosfora u vodene prijemnike za gotovo dva do tri puta, pri čemu gotovo 12 do 21 milijuna tona fosfora godišnje nepovratno dospijeva u mora i oceane.³ S obzirom na godišnju potrošnju fosfatnih mineralnih gnojiva od oko 14 milijuna tona,³ prvobitne projekcije predviđale su iscrpljivanje komercijalno važnih rudnih izvora u razdoblju od 50 do 100 godina, odnosno do sredine ovog stoljeća. Vrhunac proizvodnje fosfatnih mineralnih gnojiva predviđa se oko 2030.,⁴ što je svojevrsni analog tzv. Hubbertovom vrhuncu proizvodnje nafte.⁵ Naime, geolog M. King Hubbert predvidio je sredinom 20. stoljeća zvonoliku krivulju raspodjele proizvodnje nafte, pri čemu se maksimalan kapacitet proizvodnje postiže kada se eksploatira polovica iskoristivih resursa. Hubbertov vrhunac zaista se dogodio 1970., u skladu s predviđanjem iz 1956. Proizvodnja se iz konvencionalnih bušotina počela smanjivati u skladu s predviđenom distribucijom. Međutim, dogodio se strelovit porast proizvodnje nafte u SAD-u sredinom prošlog desetljeća, gotovo 50 godina nakon Hubbertova vrhunca, uslijed znatnog povećanja proizvodnje nafte iz škriljevaca. Štoviše, sveukupna proizvodnja nafte u SAD-u dosegla je maksimum 2017. godine. Međutim, Hubbertov vrhunac ipak ima vrijednost, jednoga dana neminovno će se konvencionalni i nekonvencionalni rudni izvori iscrpiti. Stoga, sličan scenarij moguć je i u slučaju fosfora. Pronalaskom novih rudnih rezervi, odnosno reevaluacijom podataka ili metoda uporabe fosfora, moguće je odgoditi Hubbertov vrhunac. Tako su primjerice procijenjene rezerve fosfora 2010. strelovito



Slika 1 – Rudnik fosfatnog kamena u Togu
(izvor: <http://phosphorusfutures.net/the-phosphorus-challenge/the-story-of-phosphorus-8-reasons-why-we-need-to-rethink-the-management-of-phosphorus-resources-in-the-global-food-system/>)

porasle, kada je novodonesena procjena količina fosfatne rudače u Maroku porasla sa 6 milijardi tona na 50 milijardi tona.^{6,7} Ako su procjene točne, time je fosforna kriza prema trenutačnoj svjetskoj potrošnji fosfora odgođena za više od 300 godina. Međutim, ostaje problematična raspodjela svjetskih rezervi fosfora, pri čemu se gotovo 75 % svjetskih zalihala nalazi u Maroku i zapadnoj Sahari, dok Kina, koja zauzima drugo mjesto po količini fosfatne rudače, sudjeluje s udjelom od svega 6 % u svjetskim razmjerima. Nestabilna politička situacija može ugroziti sigurnu opskrbu te iznimno važne sirovine, stoga je potrebno razviti tehnologije koje će omogućiti učinkovitu uporabu fosfora. Ujedno se mogu riješiti i ekološki problemi poput eutrofikacije površinskih voda. Postoji nekoliko pristupa problemu izdvajanja fosfora. Prvi pristup zasniva se na izdvajanju fosfata iz urina, u kojem se nalazi u rasponu koncentracija od 30 do 45 mg dm⁻³.⁸ Premda se koncentracija ne čini znatnom, prema radu *Mihelcic i sur.*⁹ fosfati iz urina zadovoljili bi oko 22 % svjetskih potreba za fosforom. Međutim, široka primjena navedenog pristupa zahtijeva odvojeno prikupljanje i odvodnju urina u sanitarnim čvorovima, odnosno visoke troškove rekonstrukcije u objektima u kojima odvojena odvodnja urina nije bila planirana. Bez znatnih zahvata u sanitarne čvorove i komunalnu infrastrukturu, fosfor se može izdvojiti u postrojenju za obradu otpadnih voda, za što postoji nekoliko pristupa. To su izdvajanje fosfora iz vodene faze, zatim izdvajanje fosfora iz organizama aktivnog mulja te izdvajanje fosfora iz pepela mulja. Naime, organizmi aktivnog mulja mogu ukloniti do 90 % fosfora u otpadnoj vodi, što doduše ovisi o procesnim parametrima obrade.¹⁰ Već se i sam otpadni mulj doima kao atraktivan izvor fosfora, međutim ograničavajući faktori njegove primjene su koncentracija teških metala, organskih onečišćivala te patogena, odnosno njegov status opasnog otpada. Otopljeni fosfati iz otpadne vode mogu se izravno ukloniti, primjerice precipitacijom struvita, odnosno njegov status opasnog otpada. Otopljeni fosfati iz otpadne vode mogu se izravno ukloniti, primjerice precipitacijom struvita, odnosno NH₄MgPO₄ · 6H₂O, u blago lužnatim uvjetima. Struvit

* Doc. dr. sc. Marin Kovačić
e-pošta: mkovacic@fkit.hr



Slika 2 – Povijesni udjeli pojedinih izvora fosfora u primjeni kao gnojiva⁴

je osobito atraktivan kao gnojivo jer sporo oslobađa dušik i fosfor, dvije ključne komponente mineralnih gnojiva.¹¹ Međutim, učinkovitost tog procesa znatno ovisi o koncentraciji fosfata, odnosno poželjna je koncentracija fosfata od 200 do 300 mg dm⁻³. Precipitacijom struvita dobiva se ne samo komercijalno vrijedan proizvod već se i smanjuju troškovi zbrinjavanja mulja. Međutim, potreban je znatan utrošak kemikalija, stoga ta tehnologija trenutačno nije komercijalno isplativa.¹² Druge mogućnosti uključuju izdvajanje fosfora mokrim metodama iz mulja ili iz pepela mulja. Mokre metode mogu uključivati tretiranje mulja kiselinama ili lužinama kako bi se otopili amfoterni fosfati nastali dodatkom anorganskih koagulanata. Djelovanjem kiselina otapaju se i teški metali, što nepovoljno utječe na kvalitetu izdvojenog fosfora te zahtijeva dodatne stupnjeve pročišćavanja. Usprkos razmjerno velikoj količini potrebnih kemikalija, tom metodom ne uspijeva se ukloniti više od 75 % ukupnog fosfora, pri čemu se biogeni fosfor u većoj mjeri ne otapa. Uklanjanje fosfora kiselinama ili

lužinama ne bi bilo prikladno za muljeve iz primjerice procesa naprednog biološkog uklanjanja fosfora. Međutim, slična učinkovitost ostvaruje se i tretiranjem pepela muljeva, pri čemu se spaljivanjem sav fosfor prevede u anorganski, topljivi oblik.¹³ Moguća je i hidrotermalna obrada mulja, pri čemu dolazi do lize stanica mulja te oksidacije biogenih polifosfata, omogućavajući time veću učinkovitost uklanjanja fosfora, uz znatno veću investiciju u procesnu opremu te veće operativne troškove.¹⁴

Premda najvjerojatnije možemo odahnuti po pitanju neminovnosti nestašice fosfora, problem iscrpljivanja neobnovljivog resursa ostaje, s čime je potrebno suočiti se pravodobno. Zajednička nit kod aktualnih tehnologija oporabe fosfora je visoka cijena, koja bez državnih subvencija proizvod čini ekonomski neatraktivnim. Međutim, s obzirom na probleme koje predstavlja nestašica fosfora ili njegov višak u okolišu, taj novac svakako nije bačen uzalud.

Literatura

1. N. Gilbert, Environment: The disappearing nutrient, *Nature* **461** (2009) 716–718, doi: <https://doi.org/10.1038/461716a>.
2. A. Mokwunye, S. H. Chien, E. Rhodes, Phosphate reactions with tropical African soils, u A. Uzo Mokwunye, P. L. G. Vlek (ur.), *Management of nitrogen and phosphorus fertilizers in sub-Saharan Africa*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985., str. 253–281.
3. Y. Liu, J. Chen, Phosphorus Cycle, u S. E. Jørgensen, B. D. Fath, *Encyclopedia of Ecology*. Volume 4, Elsevier Science, Amsterdam, 2014., str. 181–191.
4. D. Cordell, J.-O. Dranger, S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Env. Change* **19** (2009) 292–305, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.
5. U. Bardi, Peak oil, 20 years later: Failed prediction or useful insight? *Energy Res. Soc. Sci.* **48** (2019) 257–261, doi: <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.09.022>.
6. S. J. Van Kauwenbergh, M. Stewart, R. Mikkelsen, World reserves of phosphate rock... A dynamic and unfolding story, *Better Crops* **97** (2013) 18–20.
7. URL: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-phosp.pdf> (4. 11. 2019.).
8. URL: <https://emedicine.medscape.com/article/2090666-overview> (5. 11. 2019.).
9. J. R. Mihelcic, L. M. Fry, R. Shaw, Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces, *Chemosphere* **84** (2011) 832–839, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.046>.
10. T. Schütte, C. Niewersch, T. Wintgens, S. Yüce, Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode, *J. Mem. Sci.* **480** (2015) 74–82, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.013>.
11. M. Rahman, M. A. M. Salleh, U. Rashd, A. Ahsan, M. M. Hosain, C. S. Ra, Production of slow release crystal fertilizer from wastewater through struvite crystallization – A review, *Arab J. Chem.* **7** (2014) 139–155, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjchem.2013.10.007>.
12. B. Li, I. Boikarina, W. Yu, H. M. Huang, T. Munir, G. Q. Wang, B. R. Young, Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design, *Sci. Total. Environ.* **648** (2019) 1244–1256, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.166>.
13. S. Petzet, B. Peplinski, P. Cornel, On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both, *Water Res.* **46** (2012) 3769–3780, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.068>.
14. Y. Feng, K. Ma, T. Yu, S. Bai, D. Pei, T. Bai, Q. Zhang, L. Yin, Y. Hu, D. Chen, Phosphorus transformation in hydrothermal pretreatment and steam gasification of sewage sludge, *Energ. Fuel.* **32** (2018) 8545–8551, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01860>.