



Z. Ceraj*

Treće poljanice 1
10 040 Zagreb

Proizvodnja gnojiva nisko fluor-kalcijeva fosfata iz otpada na odlagalištu fosfogipsa u Kutini

Uvod

Industrija fosfatnih gnojiva usko je povezana s nastajanjem velikih količina kiselih otpadnih voda i fosfogipsa kao neizbježnih nusproizvoda prerade fosfatne rude. Neutralizacija kiselih voda obično se izvodi uporabom vapna ili kalcijeva oksida, što rezultira stvaranjem obimnih, kalcijem bogatih taloga koji sadrže znatne količine fosfora, fluora i raznih anorganskih nečistoća. Ti neutralizacijski talozi obično se odlažu kao otpad, unatoč njihovom visokom sadržaju vrijednih komponenti poput kalcijeva fosfata i fluorida. Istodobno, odlagališta fosfogipsa jedan su od najvećih sekundarnih izvora sulfatno-kalcijevih materijala u svijetu, predstavljajući dugoročne ekološke rizike. Glavni tehnološki izazov recikliranja u fosfatnoj industriji je selektivno izdvajanje fluorida (F). Fluoridi su nepoželjne nečistoće u fosfatnim gnojivima zbog njihove fitotoksičnosti i strogo reguliranih limita. Uobičajene metode uklanjanja fluora često zahtijevaju visoke temperature i agresivne kiseline ili proizvode sekundarni opasni otpad, što znatno umanjuje njihovu ekonomski isplativu upotrebu u industriji.

Glavni tehnološki izazovi u recikliranju fosfata

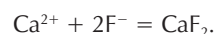
Industrijski prostor Kutine karakterizira Petrokemija d. d., tvornica gnojiva i odlagalište fosfogipsa kapaciteta 16 mil. tona, nastalo do 2009. godine do kad se proizvodila fosforna kiselina iz fosfatne rude Sjeverne Afrike. Odlagalište s 8 mil. tona fosfogipsa i 2,5 mil. m³ kisele vode tipičan je primjer dugotrajne akumulacije fosfogipsa i kiselih procesnih voda nastalih tijekom proizvodnje fosforne kiseline. Neutralizacija kisele vode (pH ≈ 2,2) kalcijevim oksidom na postrojenju Neutralizacije, 5,5 km udaljenom od odlagališta fosfogipsa, dovodi do stvaranja neutralizacijskog taloga (TN) iznimno bogatog kalcijem, fosforom i fluorom. Unatoč njegovoj nepovoljnoj klasifikaciji kao otpada, kemijski sastav tog materijala ukazuje na visok potencijal za njegovu pretvorbu u vrijedne komercijalne proizvode. Trenutačno se za opasne industrijske otpadne vode uglavnom primjenjuje centralni model tretmana karakteriziran "jednosmjernim direktnim tretmanom na kraju cjevovoda", koji naglašava ispunjavanje standarda ispuštanja, dok zanemaruje iskorištavanje resursa. Taj pristup donosi nekoliko problema, uključujući dugotrajne procese, visoke troškove, velike količine mulja i povećan rizik od sekundarnog zagađenja.

Posljednjih godina sve se više pažnje posvećuje razvoju niskotemperaturnih i pri atmosferskom tlaku kemijski blagih procesa za oporabu vrijednih hranjivih tvari iz industrijskih tokova otpada. U tom kontekstu gnojiva na bazi kalcijeva fosfata, poput dikalcijeva fosfata (DCF/DCF), posebno su atraktivna zbog visoke bioraspoloživosti fosfora, kompatibilnosti sa složenim gnojivima te široke primjene u biljnoj proizvodnji i hrani za životinje.

Bazirano na inovativnom procesu

Put do proizvodnje DCF-a, gnojiva iz TN-a, prema analizama i provedenim laboratorijskim testovima moguće je ostvariti u kiseloj (2 do 2,3), blago zakiseljenoj (4,2 do 4,5) i alkalnoj pH sredini (pH 11 do 12,5), pri čemu je utvrđeno da je proces najpovoljnije voditi u blago zakiseljenoj sredini.

Članak prikazuje inovativni dvofazni proces kontroliran pH-om za selektivno odvajanje kalcijeva fluorida (CaF₂) i proizvodnju dikalcijeva fosfata (DCF) iz taloga neutralizacije otpadne kiseline na odlagalištu fosfogipsa u Kutini (slika 1). U prvoj fazi fluor se selektivno uklanja u obliku CaF₂ kontroliranim zakiseljenjem pri pH 3,3 – 3,8 gdje je glavna reakcija:



U drugoj se fazi dikalcijev fosfat formira pod precizno podešenim pH uvjetima 6,2 – 6,6 (optimalno 6,4), gdje je glavna reakcija:



čime se dobiva DCF, fosfatno gnojivo s niskim udjelom fluora prikladno za poljoprivrednu upotrebu.



Slika 1 – Proizvodi pokusa kitozan 2

Kako TN ima visok sadržaj kadmija (Cd – 65 mg kg⁻¹), u proces se uvodi kitozan biopolimer dobiven iz hitina, koji se ekstenzivno upotrebljava zbog adsorpcijskih sposobnosti. Razvijen je za prihvaćanje metala zahvaljujući prisustvu amino- i hidroksilnih

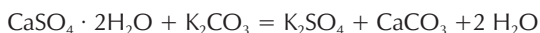
* Zdenko Ceraj, dipl. ing. rudarstva
e-pošta: zdenko.ceraj@gmail.com

funkcionalnih grupa koje mogu tvoriti komplekse s metalima. Kitozan s funkcionalnim grupama (NH_2 i OH) apsorbira Cd(II) iz vodenih otopina ovisno o razini pH, kontaktnom vremenu, temperaturi i preliminarnoj koncentraciji Cd(II) . Odlučeno je da se kitozan uvodi u proces nakon izdvajanja fluora dodavanjem u filtrat prvog stupnja otopine kitozana u 3 % octenoj kiselini odležanoj preko noći, pri pH 5,5 do 6, uz vrijeme reakcije 30 min pri miješanju 400 do 500 obrtaja u minuti. Filtriranjem otopine s kitozonom dobiva se Cd – mulj, a filtrat ide u drugu fazu za stvaranje DCF-a.

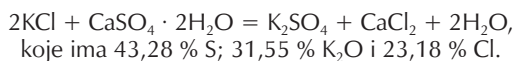
Temeljni element ovog rada jest neutralizacijski mulj (TN) nastao neutralizacijom kisele otpadne vode pH 2,2 tijekom pedesetogodišnjeg rada postrojenja za proizvodnju dušičnih gnojiva. Krajem 2007. godine količina otpada označenog kao CaF_2 iznosila je približno 220 000 t, pri čemu je posljednjih 14 000 t odloženo u kazetu K4/1. Tijekom izgradnje odlagališta fosfogipsa dodatno je u kazetu D2 (Neutralizacija) odloženo oko 110 000 t tog otpada, a s vremenom je njegova ukupna količina premašila 400 000 t. Laboratorijska analiza provedena u INA-inom laboratoriju u lipnju 2025. godine utvrdila je sljedeći kemijski sastav mulja TN: 21 % P_2O_5 , 39 % CaO , 18 % F (fluorid), 6 % SiO_2 i 14 % LOI. Materijal je veoma sitan i karakteriziraju ga podatci o veličini zrna – D (50) 4,76; D (10) 1,67; D (90) 13,13 mikrona te specifična površina od $646 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Također, u ovom materijalu nalazi se $65 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ kadmija, što je posljedica prerade rude iz S. Afrike (Maroka), čiji sadržaj Cd u karbonatu fluorapatitu iznosi 507 mg kg^{-1} , najviše u svijetu (po sadržaju mu je najbliži onaj iz Idaho, SAD u iznosu od 199 mg kg^{-1}).

Koristeći se TN-om kao početnim sirovinским materijalom, razvijen je dvofazni proces obrade CaO s ciljem proizvodnje gnojiva DCF s najvećim mogućim sadržajem fosfora (P ili P_2O_5) i najnižim mogućim razinama fluora i kadmija (u mg kg^{-1}). Ta je optimizacija ključna za usklađenost s propisima, agronomskim i ekološkim standardima te za prihvaćanje na tržištu.

Osim uporabe fosfata, ovo istraživanje također ispituje pretvorbu fosfogipsa u kalijev sulfat (K_2SO_4) kroz reakcije s kalijevim karbonatom, kalijevim kloridom i amonijevim sulfatom, omogućujući istodobnu proizvodnju vrijednih kalijevih gnojiva. Integracija tih procesa pokazuje mogućnost sveobuhvatnog koncepta pretvaranja otpada u gnojivo temeljenog na postojećim industrijskim ostacima. Reakcija se odvija sa stehiometrijskim proporcijama između PG (fosfogipsa) i K_2CO_3 . Maksimalna konverzija PG-a postiže se pri 80°C i ta temperatura odgovara višoj topljivosti K_2SO_4 , koja iznosi $1,2 \text{ mol l}^{-1}$.



Međutim, znatno je zanimljivija upotreba KCl, kao najjeftinije kalijeve sirovine i fosfogipsa:



Proizvedeno je i ispitano gnojivo od 50 % PG (fosfogipsa) i 50 % K_2SO_4 , koje ima 21,74 % S; 19,68 % CaO i 3,72 % K_2O čiju je usklađenost utvrdio Agronomski fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Kalijev sulfat K_2SO_4 (arcanit) vrsta je jednostavnog gnojiva za kalij koja se posebno upotrebljava za visoko kvalitetnu kultivaciju, jer biljkama omogućuje donošenje dvaju bitnih hranjivih tvari: kalija (do 54 % K_2O) i sumpora (18,4 % S). Prisutnost visokog sadržaja klorida u standardnim gnojivima, posebno u kalijevu kloridu, može povećati salinizaciju tla i akumulirati kadmij u biljkama. Preferira se uporaba K_2SO_4 kao gnojiva zbog nekoliko prednosti kao što su dobra topljivost (120 g l^{-1} pri 25°C), nizak do nulti sadržaj klorida i nizak indeks soli, pri čemu je njegova cijena približno upola niža od cijene kalijeve nitrata. Osim toga, agronomski stručnjaci često preporučuju dodatni sumpor uz dušik, fosfor i kalij (NPK). To je tvar koja doprinosi povećanju prinosa usjeva opskrbljujući izravnu hranjivu vrijednost i poboljšavajući

učinkovitost kojom biljke rabe druge hranjive elemente, posebno dušik i fosfor.

Glavni cilj ovog članka je prikazati ekološki i ekonomski održiv put za pretvorbu otpada od neutralizacije kiselih otpadnih voda i fosfogipsa u visokovrijedna gnojiva bogata fosforom (kalijem) pod blagim uvjetima rada, bez uporabe tlaka, povišenih temperatura ili agresivnih kemijskih reagensa. Integracija tih procesa pokazuje mogućnost sveobuhvatnog koncepta pretvorbe otpada u gnojivo temeljenog na postojećim industrijskim ostacima.

Industrijsko postrojenje u Kutini predstavlja tipičan primjer dugotrajne akumulacije fosfogipsa i kiselih procesnih voda nastalih tijekom proizvodnje fosfatne kiseline. Neutralizacija kisele vode (pH $\approx 2,2$) s oksidom kalcija na toj lokaciji dovodi do formiranja neutralizacijskog taloga (TN) iznimno bogatog kalcijem, fosforom i fluorom. Unatoč nepovoljnoj klasifikaciji kao otpad, kemijski sastav tog materijala ukazuje na velik potencijal za njegovu upotrebu i konverziju u vrijedan komercijalni proizvod.

Proizvodnja organsko-mineralnog kvalitetnog gnojiva iz industrijskog otpada

Kad se sagledaju ekološki trendovi u EU-u, aktualna situacija u zemlji (poljoprivredi i okolišu) i nepravilne nastale poskupljenjem plina, koje mogu trajati godinama, stvoreni su uvjeti da se rješavanjem dvaju problema (odlagalište fosfogipsa i nagomilani jalovinski mulj pročištača vode) riješi i treći problem – nedostatak jednostavnog i cjenovno prihvatljivog organsko-mineralnog gnojiva, koje zadovoljava sve propisane zaštite tla, zdravlja životinja i ljudi, sigurnosti hrane i okoliša.

Aktualna situacija, potrebna sanacija i, u perspektivi, zatvaranje odlagališta fosfogipsa neaktivnog od 2009. godine otkad je Petrokemija d. d. prestala proizvoditi fosfornu kiselinu, koju je EU označila "crnom točkom", kao i potreba da se nagomilani jalovinski mulj pročištača otpadnih voda najvećeg pročištača Grada Zagreba (ZOV) počne sustavno zbrinjavati, prilika je da se provede ideja proizvodnje organsko-mineralnog gnojiva.

Razvijeni proces proizvodnje gnojiva iz industrijskog otpada istodobno je ekološki, inovativan, društveno odgovoran i ekonomski održiv. Proces uključuje uporabu fosfogipsa i njegovih derivata s odlagališta u Kutini kao vrijedne baze za proizvodnju organsko-mineralnog gnojiva. Proces rješava dva problema: odlagalište fosfogipsa i nakupine mulja iz obrade otpadnih voda, istodobno proizvodeći jednostavno i isplativo organsko-mineralno gnojivo koje poljoprivrednici mogu platiti i rabiti bez suzdržavanja od normalne potrošnje i koje zadovoljava sve propisane zahtjeve za zaštitu tla, životinja i ljudskog zdravlja, kao i standarde sigurnosti hrane i okoliša. Osiguranje hrane za rastuću populaciju, traženje novih izvora fosfora (u EU-u označen kritičnim materijalom), ambiciozan plan EU-a da se do 2030. smanji potrošnja anorganskih gnojiva za 20 % te novi pristup nakon Direktive EU 2019/1009 regulacije proizvodnje gnojiva, daju priliku za uporabu jalovinskog mulja otpadnih voda (JM). Poznato je da JM sadrži vrijedne nutrijente, organski dušik i anorganski fosfor a srednji sadržaj se kreće za ukupni N, P i K oko 4 – 5 %, 2 – 3 % i do 0,5 %. Uz to poznat je njegov učinak na poboljšanje osobina tla i razvoj korijenskog sustava biljke. S druge strane, poznati su negativni učinci teških metala i patogena u JM-u, a u posljednje vrijeme i utjecaj mikroplastike u organsko-mineralnom gnojivu (mješavina PG : JM = 1 : 1). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu utvrdio je usklađenost s EU Direktivom EU 2019/1009 i Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja RH (NN br. 71/19, članak 8) u srpnju 2025. te ga je svrstao u grupu PFC 1 (B) I.: Kruta organsko-mineralna gnojiva.

Moguće je proizvesti organsko-mineralno gnojivo, koje se za dva tipična primjera mogu deklarirati prema sadržaju glavnih korisnih komponenti:

- mješavina PG : JM = 1 : 1 sadrži – 10 % (S), 2,62 % (P_2O_5), 17 % (CaO), 15,4 % (organska tvar) i 8,61 % (organski ugljik, C_{org}), ili
- mješavina PG : JM : TN = 55 % : 35 % : 10 % sadrži – 2,2 % (P), 1 % (K_2O), 10 % (S), 18 % (Ca) i 10 % (TOC) (9 mg kg^{-1} , kadmij, Cd)

Novo gnojivo dikalcijev fosfat (DCP) proizvedeno je iz mulja neutralizacije kiselih otpadnih voda pri početnom pH od ~2,2. Dikalcijev fosfat sam po sebi predstavlja vrijedno fosfatno gnojivo, a njegova proizvodnja iz otpadnih materijala predstavlja važan korak prema upravljanju hranjivim tvarima, osigurava kritičan materijal u EU-u i šteti prirodne ograničene resurse. Usporedno, kombiniranim upotrebom fosfogipsa i sirovina za kalij, na primjer najjeftinijeg KCl, proizvedeni kalijev sulfat, K_2SO_4 , dodatno može proširiti raspon vrijednih proizvoda. Ta gnojiva zajedno bi proširila spektar tipova gnojiva dostupnih u Hrvatskoj i dopunila postojeći proizvodni program glavnog hrvatskog proizvođača i dobavljača gnojiva, Petrokemije, d. d.

Napredak u regulaciji i validaciji

Postignut je značajan napredak u regulativi proizvodnje gnojiva u EU-u, ali i u zemlji. Na primjer, kao ovlaštena institucija Agromski fakultet Sveučilišta u Zagrebu je u travnju 2022. fosfogips službeno utvrdio kao anorgansko sredstvo za poboljšanje tla. Dodatno je utvrdio da razvijeno organsko-mineralno gnojivo udovoljava Uredbi EU 2019/1009 i Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN. Br 71/19) te je u srpnju 2025. godine klasificirano pod PFC 1(B)I: Kruta organsko-mineralna gnojiva. Usklađenost je potvrđena i za dva dodatna laboratorijski proizvedena gnojiva – gnojivo s kalijevim sulfatom (50 % K_2SO_4 + 50 % fosfogips, s $Cd = 0,76 \text{ mg kg}^{-1}$) i DCF gnojivo u 2025. godini, visokovrijedno fosfatno gnojivo s $Cd = 2,62 \text{ mg kg}^{-1}$. Rezultati pokazuju da gnojiva dobivena iz naslijeđenih tokova otpada ispunjavaju stroge standarde sigurnosti i kvalitete EU-a.

Dosad je, laboratorijskim ispitivanjem, većinom u "kućnom laboratoriju", ali i uporabom staklenog reaktora s mješačem volumena 2 l (slika 2) do 500 obrtaja u minuti i mogućnosti grijanja u vodenoj kupelji do 90 °C, još uvijek u nestandardiziranom procesu



Slika 2 – Stakleni reaktor volumena 2 l

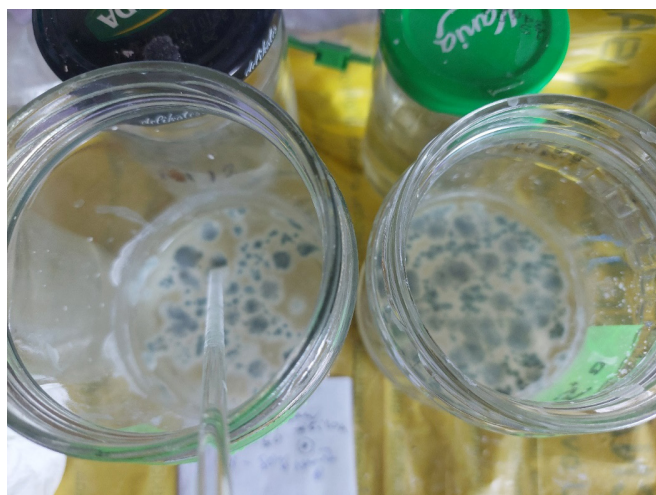
(brzina vrtnje, vrijeme trajanja miješanja, optimalne temperature itd.), postignut najbolji rezultat sadržaja DCF-a u %: 35,81 (P_2O_5), 0,3 (F), 33,72 (CaO), 0,47 (SiO_2) i 28,02 (LOI) (uspoređeno s ulazom TN-a u %; 22,55 (P_2O_5), 18 (F), 38,93 (CaO), 6,04 (SiO_2) i 13,71 (LOI)). Standardizacijom i dosljednim uvođenjem procesa u pilot-postrojenja, a kasnije u industrijsku proizvodnju očekuje se poboljšanje rezultata – ponajprije smanjenje F ispod 0,15 %, što DCF kvalificira za životinjsku upotrebu (ali i cjenovno vrijednije od DCF gnojiva) i povećanje P_2O_5 na 38 do 40 %.

Dugoročne koristi od projekta

1. Proizvođači mineralnih gnojiva i DCP-a – stabilna dostupnost DCP-a niskog udjela fluora omogućuje dugoročno povećanje kvalitete stočne hrane i NPK formulacija. Omogućuje smanjenje ovisnosti o uvoznim visokokvalitetnim fosfatima, što dugoročno stabilizira proizvodne troškove i povećava konkurentnost. Proces koji kontrolira fluor i P_2O_5 omogućuje proizvođačima ispunjavanje sve strožih EU regulativa sljedećih 10 – 20 godina.
2. Kemijska postrojenja koja obrađuju fosfogips, TN i kiseline – inovacija omogućuje postrojenjima da iz otpada i nusproizvoda generiraju vrijedne sekundarne sirovine (DCP, CaF_2 , NaF), čime se dugoročno povećava ekonomičnost procesa. Zatvaranje kružnog toka materijala smanjuje troškove odlaganja i dugoročno povećava odgovornost za okoliš (posebno kod fosfogipsa, koji ostaje problem desetljećima). Postrojenja postaju manje izložena regulatornim pritiscima i troškovima sanacija.
3. Industrija metala (Fe, Al, cinkanje) – dugoročno se smanjuju troškovi zbrinjavanja Fe i Al nusproizvoda jer postaju reaktanti u kemijskom procesu, a ne teret. Poboljšava se održivost proizvodnje metala jer se zatvara materijalna petlja. Industrija stječe dugoročnu mogućnost prodaje ili razmjene svojih nusproizvoda kao vrijedne ulazne sirovine.
4. Postrojenja za obradu industrijskih otpadnih voda – selektivno uklanjanje fluora i fosfora iz otpadnih voda smanjuje dugoročni okolišni rizik i troškove obrade. Sustav recirkulacije tekuće faze omogućuje višegodišnje smanjenje potrošnje svježe vode i kemikalija. Postrojenja dugoročno ostvaruju niže operativne troškove i lakše usklađivanje s EU standardima kakvoće ispuštanja.
5. Poljoprivreda i stočarska proizvodnja – uporaba DCP-a s minimalnim udjelom fluora smanjuje dugoročne zdravstvene rizike kod životinja (fluoroza, slabiji rast, lošija iskoristivost hrane). Poljoprivredni sektor dobiva stabilniji i sigurniji fosforni dodatak, što dugoročno povećava produktivnost sustava stočne hrane. Dugoročno se smanjuju troškovi veterinarskih intervencija i gubitaka u proizvodnosti.
6. Ekološki i regulatorni sektor – inovacija dugoročno smanjuje okolišno opterećenje fosfogipsom i otpadnim kiselinama, što je inače problem koji traje desetljećima. Fosfogips Kutina je TNORM (prirodno radioaktivni materijal izazvan ljudskim radom) s radioaktivnosti ispod 1 kBq kg^{-1} i upotrebljiv u gnojivima i poljoprivredi. Postrojenja postaju trajno usklađena s nacionalnim i EU propisima, što smanjuje rizik kazni i nadzora u budućnosti. Regulacija se može lakše usmjeriti na preventivne mjere, a manje na sanacije zagađenja.
7. Šira industrija i gospodarstvo – povećanje domaće proizvodnje fosfatnih proizvoda stvara dugoročnu tehnološku neovisnost i smanjuje izloženost uvoznim tržištima. Upotreba fosfogipsa u cementarama (snižavanje temperature preko 100 °C u proizvodnji klinkera i zamjena za prirodni gips), proizvodnja veziva (engl. wiskers) i upotreba u pripremi asfalta čeka novu primjenu. Inovacija potiče razvoj novih poslovnih modela (prodaja NaF, CaF_2 , granuliranog DCP-a). Dugoročno jača regionalnu industriju jer predstavlja temelj za nove investicije i proširenje kapaciteta.

Istraživanja u tijeku

Izazovi u razvoju procesa iz "problematične sirovine" TN, koju karakterizira visok sadržaj fluora (F), ali još više kadmija (Cd), doveo je do odluke da se udio kadmija pokuša maksimalno smanjiti uvođenjem u proces kitozana, biorazgradivog agenta koji apsorbira Cd i teške metale. Laboratorijska ispitivanja pokazala su da je najpovoljnije uvođenje kitozana u proces nakon izdvajanja CaF_2 , kad je P ali i Cd još slobodan u tekućini, filtratu nakon prvog stupnja procesa. Dodavanjem pripremljene otopine kitozana u filtrat (prah kitozan otopi se u 3 % octenoj kiselini uz intenzivno miješanje te se ostavi da zrije preko noći) stvara se manja količina muljnog Cd-taloga, koji se filtrira. Cd-talog sadrži kadmij 161 mg kg^{-1} , u usporedbi prema sadržaju kadmija u TN od 103 mg kg^{-1} . Ispitivanja upotrebe kitozana se nastavljaju nakon što je utvrđeno gdje ga je najbolje uvesti u proces, da se odredi optimalna doza u g/l i vrijeme reakcije, kao dva glavna elementa. Tijekom ispitivanja doze kitozana u JAR-testu pH 4,4; 4,6; 4,8 i 5,0 u otopini se pojavila plijesan (najviše pri pH 5,0, manje 4,8) (slika 3) koja može kompromitirati konačni proizvod DCF-a. Dok se pojava ne razjasni, kitozan ne može biti konačni izbor.



Slika 3 – Kitozan plijesni, pH 4,8 (gore) i pH 5,0 (dolje)

Osim kitozana, kojemu se davala prednost zbog biorazgradivosti, planirano je ispitivanje upotrebe Na_2S (NaHS) koji efektivno veže Cd u spoj CdS , što je opasan otpad, ali je u pripremi pokusa uočena opasnost pojave otrovnog plina H_2S , što je u procesu proizvodnje zbog tehnoloških i sigurnosnih zahtjeva poželjno izbjeći.

Radi se na osiguranju uzorka za ispitivanje Transition metal complexes of 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (TMT), koji ima široku primjenu u precipitaciji metalnih iona kao Cd^{2+} , Hg^+ , Pb^{2+} , a CdS precipitira već pri pH 3 otopine.

Dovođenjem sadržaja Cd u DCF gnojivo u dopuštenim granicama prema EU normi, projekt će ispuniti očekivanja.

Sljedeći koraci i mogućnosti za suradnju

Nakon potvrde usklađenosti proizvedenog gnojiva s važećim propisima, sljedeća faza projekta obuhvaća registraciju proizvoda, imenovanje nositelja proizvodnje i distribucije te pronalaženje odgovarajućeg strateškog partnera za daljnji razvoj, proizvodnju i plasman na tržište. Cilj projekta je valorizacija industrijskog otpada kroz razvoj proizvoda koji pridonose kružnom gospodarstvu, održivoj poljoprivredi i smanjenju opterećenja okoliša, uz usklađenost s europskim načelima održivosti.

Budući da tijekom posljednje dvije godine nisu ostvareni pokušaji predavljanja projekta nadležnim ministarstvima niti je osigurana financijska potpora za njegov daljnji razvoj, odlučeno je da se nastavak projekta pokuša ostvariti u suradnji s domaćim ili inozemnim partnerima.

U sljedećoj fazi planirana je izgradnja pilot-postrojenja radi provjere tehnološkog procesa, prikupljanja podataka potrebnih za industrijsku primjenu te demonstracije tehnologije potencijalnim partnerima. Suradnja bi bila usmjerena na zajednički razvoj projekta uz zadržavanje većinskog vlasničkog udjela nositelja projekta.

Nakon provedbe tehničko-ekonomske analize, uključujući procjenu kapitalnih i operativnih troškova (CAPEX i OPEX), povrata ulaganja (ROI) te tržišne prihvatljivosti proizvoda, predviđena je izgradnja industrijskog postrojenja za proizvodnju DCF-a kapaciteta 10 000 t/god, uz mogućnost proizvodnje 3000 – 3500 t/god CaF_2 , ovisno o osiguranom tržištu. Istodobno je planirana proizvodnja 15 000 t/god organsko-mineralnog gnojiva te priprema do 6000 t/god fosfogipsa kao zamjene za prirodni gips za potrebe cementne industrije.

Popis kratica

TN	– talog neutralizacije
CaF_2	– kalcijev fluorid
P_2O_5	– fosforni oksid
DCP (DCF)	– dikalcijev fosfat
CaO	– kalcijev oksid
Cd	– kadmij
NaF	– natrijev fluorid
Na_2F	– natrijev sulfat
K_2SO_4	– kalijev sulfat
TMT	– natrijeva sol trimerkaptotriazina

Literatura

- E. Remboll, PM Group, Development of hazardous waste management system, including the identification and management of "Hot spot sites" in Croatia, Phare 2006; Volume I – Feasibility Study on Remediation of the Phosphogypsum Tailing Facility at Petrokemija Kutina (Final version)
- S. Leaković, H. Lisac, R. Vukadin, Primjena industrijskog otpada CaF_2 u procesu ozelenjivanja odlagališta, Kem. Ind. **61** (11-12) (2012) 505–512
- K. Mužina, F. Brleković, M. Ercegović, N. Tomas, Z. Ceraj, S. Kurajica, Analiza produkata neutralizacije otpadne kisele vode iz odlagališta fosfogipsa, Kem. Ind. **74** (7-8) (2025) 335–342, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2024.051>.
- Separation and Purification Technology, Volume 377, Part 2, 19 December 2025, url: <https://www.sciencedirect.com/journal/separation-and-purification-technology/vol/377/part/P2>.
- Y. Yu, M. Zhang, H. Lu, F. Huang, Z. Zhang, W. Qiu, B. Hu, P. Zheng, D. Wang, Insights into the crucial role of pH to achieve the dual goals of efficient fluoride removal and resource recovery from the photovoltaic manufacturing wastewater, Chem. Eng. J. **498** (2024) 155391, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155391>.
- Patent WO 2002/076348, A process for manufacture of feed grade dicalcium phosphate.
- F. J. Soto-Cruz, S. M. Pérez-Moreno, E. Ceccotti, A. Barba-Lobo, J. P. Bolívar, M. Casas-Ruiz, M. J. Gázquez, Valorisation diagnosis of waste from the decontamination of phosphogypsum leachates through a combined calcium carbonate/hydroxide process, Heliyon **10** (2024) e30610, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30610>.
- K. Chen, X. He, Q. Hu, C. Liu, W. Wu, X. Tong, W. Zhang, Study on the Mechanism of Phosphorus/Fluorine Immobilization and Artificial Soil Formation During Co-Pyrolysis of Phosphogypsum and Phosphorus Tailings, Minerals **16** (2026) 248, doi: <https://doi.org/10.3390/min16030248>.
- EasyMining, Revocap – Recycled feed fertilizer phosphate, 2025.
- L. Xia, W. Zhang, J. Che, J. Chen, P. Wen, B. Ma, C. Wang, Stepwise removal and recovery of phosphate and fluoride from wastewater via pH-dependent precipitation: Thermodynamics, experiment and mechanism investigation, J. Cleaner Prod. **320** (2021) 128872, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128872>.
- S. You, S. Cao, C. Mo, Y. Zhang, J. Lu, Synthesis of high purity calcium fluoride from fluoride-containing wastewater, Chem. Eng. J. **453** (2023) 139733, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139733>.
- Z. Kowalski et al., Production of Synthetic Fluorspar from Waste Calcium Fluoride Slurry, Polish J. Environ. Stud. **8** (2) (1999) 125–128.
- V. Romanovski et al., Gypsum Binder With Increased Water Resistance Derived From Membrane Water Desalination Waste, Engineering Reports 2025.
- P. Ekholm, M. Ollikainen, E. Puntila, V. Ala-Harja, J. Riihimäki, M. Kiirikki, A. Taskinen, K. Begum, Gypsum amendment of agricultural fields to decrease phosphorus losses – Evidence on a catchment scale, J. Environ. Manag. **357** (2024) 120706, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120706>.
- X. Yuan, S. Ma, C. Zhao, X. Chen, Y. Zhou, S. Xi, S. Liu, Cadmium (II) ion adsorption of an industrial liquid waste-derived ferric oxide loaded with chitosan: Parameters optimization, isotherms, kinetics and thermodynamics, Desalin. Water Treat. **319** (2024) 100578, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100578>.
- M. S. Kamel et al., A novel sodium Iron silicate composite with chitosan for efficient removal of Cd(II) ions from water, www.nature.com/scientificreports.
- N. H. Ab Hamid, A. I. Rushdan, A. H. Nordin, S. M. N. Husna, M. N. F. Norrahim, V. F. Knight, M. I. H. M. Tahir, G. X. Li, T. L. Quan, A. d M. Abdullah, N. F. T. Azwa, M. R. M. Asyraf, A state-of-art review on the sustainable technologies for cadmium removal from wastewater, Water Reuse **14** (3) (2024) 312 doi: <https://doi.org/10.2166/wrd.2024.143>.
- Cunjug Qang et al., From hazardous waste to resource: Proper disposal of cadmium, Separation and Purification Technology.
- N. A. Suciu, R. De Vivo, N. Rizzati, E. Capri, Cd content in phosphate fertilizer: Which potential risk for the environment and human health? Curr. Opin. Environ. Sci. Health. **30** (2) (2002) 100392, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100392>.
- Z. Ceraj, Proizvodnja organo-mineralnog gnojiva - prilika i obveza, Gospodarski list, br. 7 i 8, 15. travnja i 1. svibanj 2024.
- Z. Ceraj, Domaće gnojivo iz otpada: propuštena prilika ili rješenje problema, Gospodarski list, 1. svibnja 2026.
- B. Mend, Y. Lee, J.-H. J. Kim, Y.-S. Chu, Calcium fluoride as an efficient mineralizer for low-temperature portland cement clinker: a mechanistic mini review, Front. Mater., 27 January 2026, Sec. Ceramics and Glass, Volume 13 - 2026 doi: <https://doi.org/10.3389/fmats.2026.1779429>.
- K. Wang, J. Dong, T. Zhang, X. Deng, L. Ren, Effects of CaF_2 and TiO_2 as Mineralizers on the Sintering Temperature and Hardening Properties of Calcium Sulfoaluminate Cement, J. Adv. Concrete Technol. **19** (2021) 1309–1317, doi: <https://doi.org/10.3151/jact.19.1309>.
- T. Bituh, B. Petrinc, B. Skoko, D. Babić, D. Rašeta, Phosphogypsum and its potential use in Croatia: challenges and opportunities, Arh. Hig. Rada Toksikol. **72** (2021) 93–100, doi: <https://doi.org/10.2478/aiht-2021-72-3504>.
- A. S. Shereif, M. Th. S. Heikal, A. S. A. El Ela, A. El Shabasy, A. E. Masoud, Á. Csámer, Gamma activity concentrations of ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , and health hazard assessments of granites from Wadi El-Nabi' mining area, Egyptian Nubian Shiel, Scientifics Report **16** (2026) 9122, doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-026-39664-4>.
- A. A. Cuadri, S. Pérez-Moreno, C. L. Altamar, F. J. Navarro, J. P. Bolívar, Phosphogypsum as additive for foamed bitumen manufacturing used in asphalt paving, J. Clean. Prod. **283** (2021) 124661, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124661>.