https://doi.org/10.15255/KUI.2024.051
KUI-25/2025
Stručni rad
Prispjelo 11. studenoga 2024.
Prihvaćeno 23. siječnja 2025.

Analiza produkata neutralizacije otpadne kisele vode iz odlagališta fosfogipsa

K. Mužina,[a*] *F. Brleković*,[a] *M. Ercegović*,[b] *N. Tomas*,[a] *Z. Ceraj*[c] i *S. Kurajica*[a]

[a] Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb
[b] Fragmat H d. o. o., Donja Pačetina 1 A, 49 223 Sveti Križ Začretje
[c] Lerna d. o. o., Ulica grada Vukovara 11, 10 000 Zagreb

Ovo djelo je dano na korištenje pod Creative Commons Attribution 4.0 International License

Sažetak

Fosfogips, nusproizvod nastao u procesu proizvodnje fosforne kiseline i fosfatnih gnojiva, zbog visokih koncentracija prirodnih radionuklida odlaže se na posebno kontroliranim odlagalištima. Upravljanje odlagalištima te procjena njihova utjecaja na okoliš složen je i financijski zahtjevan proces. Atmosferske oborine stvaraju kiselu vodu koju je potrebno stalno nadzirati i neutralizirati prije ispuštanja u okoliš, pri čemu nastaje talog koji se također akumulira na odlagalištu. Jedna od potencijalnih metoda za oporabu fosfogipsa i neutralizacijskog taloga uključuje njihovu primjenu u proizvodnji organsko-mineralnih gnojiva. Cilj ovog istraživanja bio je ispitati mogućnost dvostupanjske neutralizacije kisele vode s odlagališta fosfogipsa, nastalog radom tvornice gnojiva Petrokemija d. d., uporabom vapnenog mlijeka. Analiza svih taloga uz pomoć energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije ukazuje na uspješno uklanjanje fluora u prvom stupnju neutralizacije, čiji udio u gnojivu ne smije prelaziti 2 mas. %. Talog dobiven iz prvog stupnja sadrži 35,1 mas. % fluora te 4,2 mas. % fosfora. Drugi stupanj neutralizacije rezultira talogom koji sadržava 7,1 mas. % fosfora, dok fluor nije detektiran. Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da talog iz drugog stupnja većinski sadrži kalcit i hidroksiapatit, koji su pogodni za upotrebu u gnojivima. U drugom dijelu istraživanja analizirana je jednostupanjska neutralizacija kisele vode s otopinom NaOH, koja bi, pod određenim procesno-ekonomskim uvjetima, mogla smanjiti troškove održavanja odlagališta. Iako zbog visokog udjela fluora tako dobiven talog nije moguće rabiti u proizvodnji organsko-mineralnih gnojiva, rezultati pokazuju da je potrošnja otopine NaOH za potpunu neutralizaciju (8 ml) znatno manja u usporedbi s vapnenim mlijekom (62 ml), što ukazuje na ekonomičniju alternativu za upravljanje tim procesom.

Ključne riječi

Fosfogips, kisela voda, neutralizacija, vapneno mlijeko, natrijev hidroksid

1. Uvod

Fosfogips je nusproizvod, odnosno otpadni materijal iz procesa proizvodnje fosforne kiseline i fosfatnih mineralnih gnojiva, koji se najčešće skladišti na kontroliranim odlagalištima zbog

visoke koncentracije prirodnih radionuklida. Naime, sirovina iz koje se dobiva fosforna kiselina sastoji se od prirodnih minerala s visokim udjelom fosfora kao što su apatiti ($Ca_{10}((PO_4)_6(F,Cl, OH)_2$) i fosforit ($Ca_3(PO_4)_2$ s primjesama SiO_2 i $CaCO_3$, ali i, ovisno o podrijetlu, određenim udjelom radionuklida uranijeva i torijeva prirodnog radioaktivnog niza, zbog čega se klasificiraju kao materijali povišene prirodne radioaktivnosti, tj. NORM (engl. *Naturally Occurring Radioactive Material*). Fosforna kiselina se u tvornicama mineralnih gnojiva najčešće dobiva mokrim postupkom koji uključuje reakciju fosfatnih ruda s kiselinama, najčešće sumpornom kiselinom prema jedn. (1).[1,2]

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow \rightarrow 6H_3PO_4 + 10(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 2HF \quad (1)$$

Nusprodukt reakcije je fosfogips koji se većinski sastoji od gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ($\approx$ 95 %), a ostatak čine neizreagirani fosfati, neotopljeni fluorosilikati, zaostali P_2O_5, fluoridi, organske i mineralne tvari te radionuklidi (^{226}Ra, ^{232}Th i ^{238}U). Od radionuklida najveći udio zauzima ^{226}Ra, koji se ugrađuje u fosfogips tako što zamjenjuje Ca u kemijskoj strukturi. ^{226}Ra jedan je od najtoksičnijih radionuklida prirodnog podrijetla, a njegova akumulacija u ljudskom organizmu, posebice koštanom tkivu, može dovesti do razvoja koštanih sarkoma. Fosfogips je stoga klasificiran kao TENORM (engl. *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*), odnosno materijal čija je radioaktivnost posljedica prerade prirodnog radioaktivnog materijala. Na svaku tonu fosforne kiseline proizvedene mokrim procesom nastaje oko 5 t fosfogipsa, koji se odlaže na prikladno odlagalište.[1–4]

Tvornica gnojiva Petrokemija d. d. u Kutini proizvodila je fosfornu kiselinu od 1983. do 2009. godine te je tijekom tog razdoblja generirano oko 8,5 Mt fosfogipsa. Fosfogips je transportiran u obliku guste suspenzije cjevovodom na odlagalište koje se nalazi otprilike 4 km južno od tvornice uz Park prirode Lonjsko polje. Odlagalište se sastoji od pet jezera, koja zauzimaju površinu od 1,7 km^2, s prosječnom dubinom od 4 m, dok okolni nasipi od gline osiguravaju zaštitu okoliša.[2] Samo odlagalište smatra se jednom od ekoloških crnih točaka u Republici Hrvatskoj. Države članice Europske unije (EU), uključujući Hrvatsku, obvezne su prema europskim direktivama o gospodarenju otpadom i zaštiti okoliša poduzeti odgovarajuće mjere za sanaciju i zatvaranje odlagališta otpada koja predstavljaju rizik za okoliš i zdravlje ljudi. Iako točan rok za odlagalište fosfogipsa nije zadan, prema Uredbi o obnovi prirode, koja je stupila na

* Autor za dopisivanje: dr. sc. Katarina Mužina
E-pošta: kmuzina@fkit.unizg.hr

snagu 18. kolovoza 2024., države članice EU-a obvezne su poduzeti mjere za obnovu degradiranih ekosustava. Cilj je do 2030. godine obnoviti najmanje 20 % kopnenih i morskih područja EU-a, a do 2050. godine sve ekosustave koji zahtijevaju sanaciju.[5] Također, Direktiva (EU) 2024/1203 o zaštiti okoliša putem kaznenog prava, donesena 11. travnja 2024., postavlja obveze za sve države članice u pogledu zaštite okoliša i predviđa sankcije za kršenje propisa.[6] Održavanje odlagališta i procjena njegova utjecaja na okoliš vrlo je bitan, ali i financijski zahtjevan proces, koji godišnje stvara troškove oko 1 milijun eura.[7,8] Velik problem čine oborine koje uzrokuju stvaranje kisele vode, čija se razina na odlagalištu mora regulirati. Standardni postupak je neutralizacija kojom se prilagođava koncentracija vodikovih iona, odnosno pH vrijednost otpadnih voda, budući da se u prirodne vode smiju ispuštati samo otpadne vode s pH vrijednostima između 6 i 9. Najčešće se neutralizacija kiselih voda provodi dodavanjem reagensa poput natrijeve ili kalcijeve lužine.[9] Sadašnji proces neutralizacije kiselih voda temeljen je na jednostupanjskom procesu u kojem se kisela voda miješa s CaO, pri čemu dolazi do taloženja kalcijevih, fosfornih i fluoridnih soli. Izbistrena voda s pH vrijednošću između 6 i 6,5 zatim se ispušta u okoliš. Talog nastao u procesu neutralizacije odlaže se u posebnu kazetu na odlagalištu K4/1 te u svojem kemijskom sastavu sadrži oko 16 % korisnog fosfora, 5 % fluora te otrovni kadmij u koncentraciji od 59 mg kg^{-1}.[7,8] Proces neutralizacije najčešći je oblik obrade otpadnih voda iz procesa proizvodnje fosforne kiseline, kao i procjednih voda s odlagališta fosfogipsa da bi se omogućilo njihovo sigurno ispuštanje u okoliš. Florida (Sjedinjene Američke Države) jedan je od najvećih proizvođača fosforne kiseline zahvaljujući bogatim nalazištima fosfatnih stijena. Međutim, taj intenzivni industrijski proces također dovodi do stvaranja velikih odlagališta radioaktivnog fosfogipsa na tom području.[10,11] Procesne i procjedne vode s početnim pH između 1 i 2 prije ispuštanja u okoliš tretiraju se lužinom do pH 4,5, pri čemu se izdvaja prvi talog, zatim do pH 11, pri čemu se odvaja drugi talog, a preostala voda propuhuje zrakom radi uklanjanja amonijaka. Završni korak je zakiseljavanje do pH 6,5 i ispuštanje u okoliš.[11] Može se uočiti da je proces neutralizacije sličan, ali nešto kompleksniji u odnosu na opisani proces vezan uz hrvatsko odlagalište fosfogipsa. Uz već postojeće probleme onečišćenja okoliša i nakupljanja taloga neutralizacije kao novog otpadnog materijala, velik izazov predstavlja lokacija postrojenja za neutralizaciju. Postrojenje za neutralizaciju smješteno je bliže tvornici Petrokemija d. d., a ne na samom odlagalištu, što je imalo smisla dok je tekuća faza odlagališta bila integralni dio bilance voda tvornice, posebno u segmentu proizvodnje fosforne kiseline. Međutim, nakon prestanka proizvodnje fosforne kiseline, njegova lokacija postaje neodrživa i ekonomski neopravdana budući da takav položaj zahtijeva dvostruki transport kisele vode (do postrojenja za neutralizaciju i natrag na odlagalište), kao i dodatne troškove skupog miješanja taloga neutralizacije u pulpu za transport natrag na odlagalište K4/1, udaljeno 5 km. Stoga se razmatraju dva moguća rješenja: nadogradnja sustava za dobivanje korisnog produkta postupkom dvostupanjske neutralizacije ili uvođenje novog sustava kontinuirane neutralizacije (engl. *In-Line System*) uz pomoć natrijeve lužine.

Iz svega navedenog može se zaključiti da fosfogips predstavlja značajnu opasnost za okoliš, ljudsko zdravlje, ali i ekonomsku održivost. Jedan od mogućih načina oporabe fosfogipsa, kao i taloga neutralizacije kisele vode s odlagališta jest njihova uporaba u proizvodnji organsko-mineralnih gnojiva, posebice u kombinaciji s jalovinskim muljem iz pročistača otpadnih voda.[7,8] Tome posebno pogoduje trenutačni plan Europske unije da se do 2030. godine smanji potrošnja anorganskih gnojiva za 20 % te Uredba (EU) 2019/1009 Europskog parlamenta i Vijeća od 5. lipnja 2019. o utvrđivanju pravila o stavljanju gnojidbenih proizvoda EU-a na raspolaganje na tržištu. Glavni cilj Uredbe (EU) 2019/1009 je proširiti opseg gnojiva na ona izrađena od sekundarnih sirovina, uključujući reciklirane i biootpadne materijale, da bi se potaknula cirkularna ekonomija. Uredba zamjenjuje ranije propise koji su se primjenjivali samo na mineralna gnojiva i omogućava priznavanje proizvoda koji ispunjavaju stroge standarde kvalitete i sigurnosti.[12]

Cilj ovog rada bio je ispitati mogućnost dvostupanjske neutralizacije kisele vode s odlagališta pomoću $Ca(OH)_2$. Tim procesom bi se u prvom stupnju (do pH ≈ 3) uklonio fluor kojeg smije biti maksimalno 2 mas. % u gnojivu, dok bi se u drugom stupnju (do pH 7) taložili poželjni fosfati koji bi se kasnije mogli upotrebljavati u formulaciji organsko-mineralnog gnojiva. Također, ispitan je i proces jednostupanjske neutralizacije uz pomoć natrijeve lužine, čiju uporabu mogu opravdati specifičnosti procesa i povremeni pad cijene NaOH na tržištu, s ciljem smanjenja troškova procesa održavanja kisele vode na odlagalištu.

2. Eksperimentalni dio

Dvostupanjska neutralizacija provodila se vapnenim mlijekom, odnosno 10 mas. % suspenzijom kalcijeva hidroksida ($Ca(OH)_2$, hidratizirano kalcijevo vapno CL-80-S Kalun d. d., Drniš) u deioniziranoj vodi. Utrošak vapnenog mlijeka za pojedini stupanj neutralizacije praćen je pomoću staklene menzure. Vapneno mlijeko dodavano je izravno iz menzure u čašu s 200 ml kisele vode pomoću kapaljke brzinom od oko 1 kapi u 5 s. Radi boljeg miješanja suspenzije vapnenog mlijeka s kiselom vodom upotrijebljena je magnetska miješalica (Wisd Witeg Labortechnik MSH-20D GmbH). Promjena pH kisele vode tijekom procesa neutralizacije kontinuirano je praćena uz pomoć laboratorijskog pH metra (SI Analytics Lab850 GmbH Mainz) opremljenog pH elektrodom SI Analytics Blueline 26pH. Početna pH vrijednost kisele vode iznosila je 2,22. Dodatkom vapnenog mlijeka pH postupno je povećavan do 3, kad je došlo do pojave zamućenja, a pri pH 3,14 i do taloženja. Dobiveni talog (slika 1a) je filtriran i osušen u laboratorijskom sušioniku pri 60 °C. Utrošak vapnenog mlijeka za prvi stupanj neutralizacije iznosio je 7 ml ± 1 ml.

Bistra kisela voda nakon filtracije dalje je neutralizirana do pH 7,05 kad dolazi do stvaranja novog taloga (slika 1b). Utrošak vapnenog mlijeka za drugi stupanj neutralizacije iznosio je 55 ml ± 1 ml. Time je ukupni utrošak 10 mas. % suspenzije kalcijeva hidroksida u vodi za dvostupanjsku neutralizaciju 200 ml kisele vode bio 62 ml ± 1 ml.

Provedena je i jednostupanjska neutralizacija 200 ml kisele vode početnog pH 2,29 s 2 M otopinom NaOH. Pri pH



Slika 1 – Talog dobiven nakon prvog (a) i drugog (b) stupnja neutralizacije
Fig. 1 – Precipitate obtained after (a) the first, and (b) the second neutralisation stage

vrijednosti 3 dolazi do pojave prvih flokula koje se brzo otapaju, dok pri pH 4,3 dolazi do zamućenja. Bijeli talog nastaje pri pH 7 te je odvojen filtracijom i sušen u sušioniku pri 60 °C. Ukupni utrošak otopine NaOH za jednostupanjsku neutralizaciju kisele vode iznosio je 8 ml ± 1 ml.

Uzorak kisele vode analiziran je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) na uređaju PerkinElmer SCIEXT ELANR DRC. Dobiveni talozi analizirani su rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD), infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transfromacijom (FTIR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), dok je elementni sastav određen energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS). XRD analiza provedena je na difraktometru Bruker D8 Advance Eco s CuKα zračenjem (λ = 1.54055 Å) pri naponu od 40 kV i jakosti struje od 25 mA, u rasponu kutova od 10 do 70 °2θ. FTIR analiza provedena je na uređaju Bruker Vertex 70 u ATR načinu rada u području od 400 do 4000 cm^{-1} uz spektralnu rezoluciju od 2 cm^{-1} i 32 prijelaza. Za SEM i EDS analizu uzoraka upotrijebljen je TescanVega III Easyprobe mikroskop s volframskim elektronskim topom pri radnom naponu od 10 kV opremljen Bruker B-Quantax EDS detektorom. Uzorci su prije analize obloženi slojem zlata i paladija uz pomoć Quorum SC 7620 naparivača te pričvršćeni na aluminijske nosače uzorka pomoću dvostrane vodljive ugljične trake.

3. Rezultati i rasprava

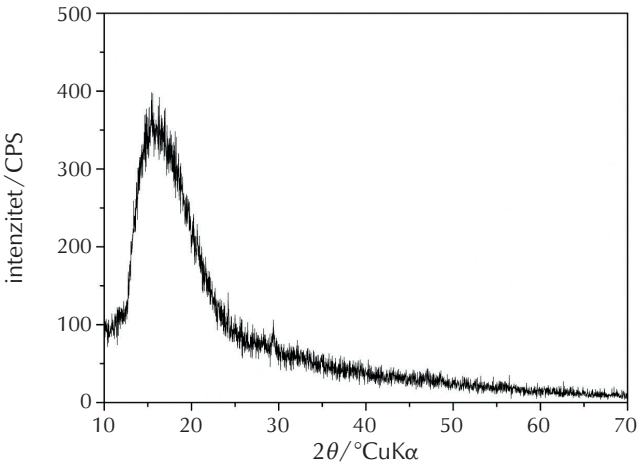
3.1. Analiza kisele vode

Prije same neutralizacije na uzorku kisele vode provedena je ICP-MS analiza s ciljem određivanja kemijskog sastava, posebice prisutnosti opasnih elemenata. Rezultati su prikazani u tablici 1.

Može se uočiti da se u uzorku većinski nalaze kalcij i fosfor te u manjim udjelima magnezij, natrij, kalij i aluminij, što je očekivano s obzirom na to da se radi o vodi koja nastaje nakupljanjem oborina na odlagalištu fosfogipsa koje je okruženo glinenim nasipima. Bolje topljive komponente otpadnog materijala i materijala nasipa lakše će se otopiti u kišnici te se nastala kisela voda odvodi na postrojenje za neutralizaciju prije ispuštanja u okoliš. Od opasnih metala u kiseloj vodi detektirani su krom i kadmij. U Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 26/2020), koji se temelji na članku 70. stavci 4. Zakona o vodama, propisane su granične vrijednosti emisija otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju anorganskih kemikalija i proizvoda.[13] Dozvoljene količine kroma i kadmija u otpadnim vodama prema prethodno navedenom pravilniku su 0,5 i 0,1 mg l^{-1}. Kako su vrijednosti koncentracija tih elemenata u kiseloj vodi ispod propisanih, nakon procesa neutralizacije produkt je moguće ispustiti u prirodu.

3.2. Talog prvog stupnja neutralizacije s $Ca(OH)_2$

Na slici 2 prikazani su rezultati rendgenske difrakcijske analize taloga dobivenog u prvom stupnju neutralizacije s $Ca(OH)_2$. Uočljiv je difuzni difrakcijski maksimum centriran pri oko 16 °2θ, koji ukazuje na amorfnu prirodu uzorka te ne pruža nikakve informacije o prisutnim fazama.



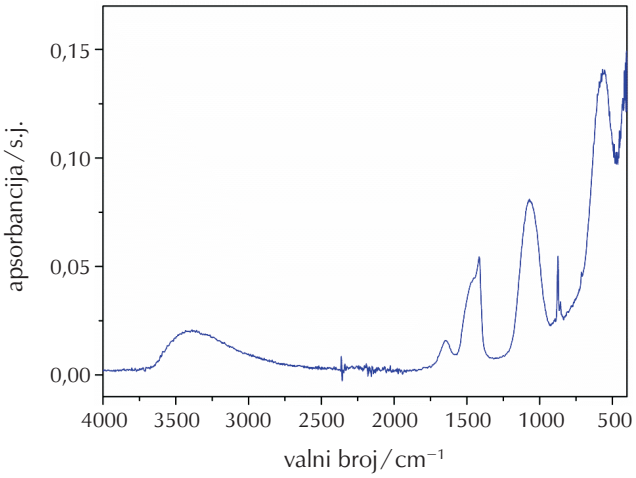
Slika 2 – Difraktogram osušenog taloga nakon prvog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$
Fig. 2 – XRD pattern of dried sediment after the first stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Uzorak je podvrgnut FTIR analizi da bi se uočile vrpce karakteristične za pojedine skupine prisutne u uzorku, a

Tablica 1 – Kemijski sastav kisele vode
Table 1 – Chemical composition of acidic water

Element	Ca	P	Mg	Na	K	Al	Cr	Cd
Koncentracija / mg l^{-1}	121	189	7,55	37,6	6,98	1,68	0,071	0,026

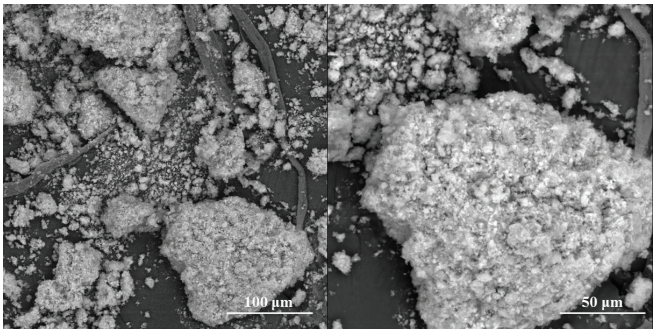
dobiveni spektar prikazan je na slici 3. Vrpca široka oko 3400 cm^{-1} karakteristična je za hidroksilnu skupinu (istezanje O−H veze), dok je vrpca pri 1650 cm^{-1} karakteristična za H−O−H vezu. Vrpce u intervalima 1410 – 1440 i 870 – 880 cm^{-1} upućuju na prisutnost karbonatnih iona (CO_3^{2-}). Vrpce pri 1070 i 570 cm^{-1} odgovaraju vibracijama karakterističnim za fosfatnu skupinu (PO_4^{3-}).[14] Vrpce ispod 500 cm^{-1} mogu ukazivati na kalcijev fluorid (CaF_2), koji može imati značajnu apsorpciju u tom području.[15]



Slika 3 – FTIR spektar osušenog taloga nakon prvog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 3 – FTIR spectrum of dried sediment after the first stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Analiza SEM mikrografija pokazala je da se uzorak sastoji od čestičnih aglomerata različitih veličina. Na slici 4 može se vidjeti da se uzorak sastoji od finih, naizgled pahuljastih čestica, koje se vežu u krupnije čestice. Kemijski sastav uzorka određen pomoću EDS analize dan je u tablici 2. Može se uočiti da uzorak u najvećem masenom udjelu sadrži fluor što je pozitivan rezultat s obzirom na postavljeni cilj uklanjanja fluora iz kisele vode u prvom stupnju neutralizacije. Od ostalih elemenata ističu se Ca, O i P što potkrepljuje rezultate FTIR analize. EDS-om je detektiran i određeni udio aluminija, što nije neočekivano s obzirom na to da se radi o otpadnom materijalu iz procesa koji rabi prirodne minerale kao sirovinu te se skladišti na otvorenom odlagalištu okruženom glinenim nasipima. Na EDS spektru prikazanom na slici 5 vidljivi su još i pikovi za natrij, sumpor i željezo, čiji su udjeli vrlo mali te stoga njihova kvantifikacija nije pouzdana, dok ostali neasignirani pikovi pripadaju zlatu i paladiju koji su dio vodljivog sloja iz pripreme uzorka. Pikovi za zlato i paladij u određenoj se mjeri preklapaju s pikovima za fosfor i sumpor, što utječe na točnost kvantifikacije.



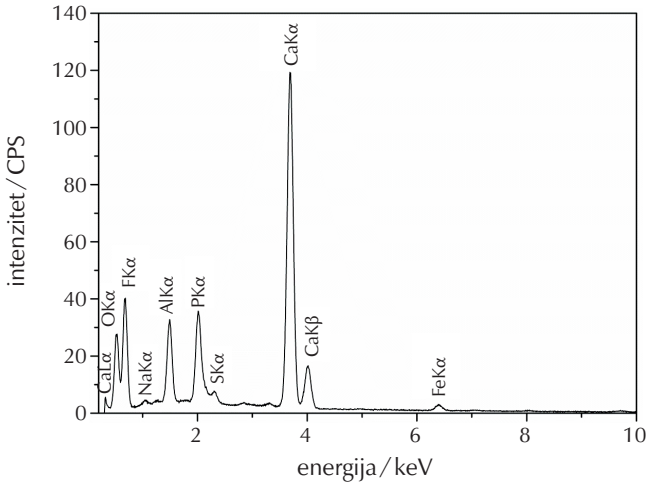
Slika 4 – SEM mikrografije osušenog taloga nakon prvog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 4 – SEM micrographs of dried sediment after the first stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Tablica 2 – Kemijski sastav osušenog taloga nakon prvog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Table 2 – Chemical composition of dried sediment after the first stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Element	F	Ca	O	P	Al
Maseni udio/% Weight percentage/%	33,2	31,5	27,6	4,1	3,6

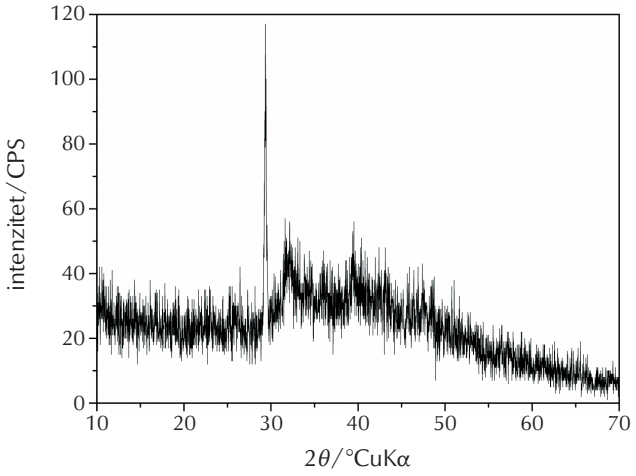


Slika 5 – EDS spektar osušenog taloga nakon prvog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 5 – EDS spectrum of dried sediment after the first stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

3.3. Talog drugog stupnja neutralizacije s $Ca(OH)_2$

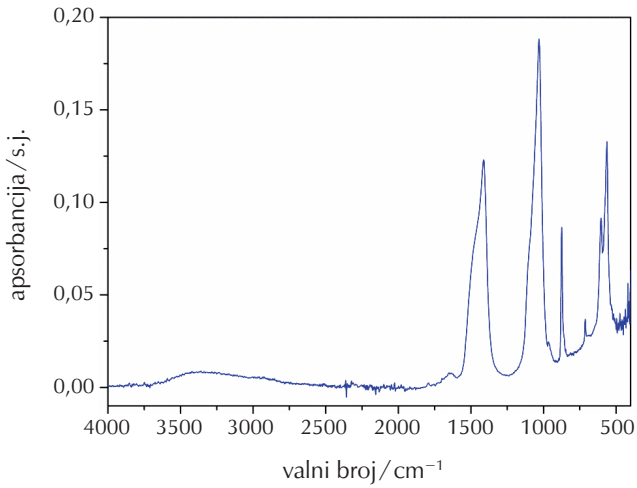
Difraktogram uzorka osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije s $Ca(OH)_2$ prikazan je na slici 6. Iako je i dalje prisutna amorfna faza što se može uočiti po prisutnom amorfnom brijegu, vidljivi su i određeni difrakcijski maksimumi manjeg ili većeg intenziteta. Uski maksimum visokog intenziteta na 29,4 °2θ i znatno niži maksimum na 39,4 °2θ odgovaraju kalcitu ($CaCO_3$), što je utvrđeno usporedbom s podatcima danim u ICDD PDF kartici 72-1652. Široki, ali primjetni pikovi superponirani na amorfnom brijegu na ≈ 31,6, 32,2 i 36,2 °2θ mogu se pripisati hidroksiapatitu ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, ICDD-PDF kartica 74-0565) ili fluorapatitu ($Ca_5(PO_4)_3F$, ICDD PDF kartica 71-0880).



Slika 6 – Difraktogram osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 6 – XRD pattern of dried sediment after the second stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

FTIR spektar taloga nakon drugog stupnja neutralizacije gotovo je identičan onom iz prvog stupnja, osim što su vrpce karakteristične za fosfatnu skupinu pri 1070 i 570 cm^{-1} kod tog uzorka znatno većeg intenziteta (slika 7) te nema jasno izraženih vrpci ispod 500 cm^{-1}. Ti rezultati su u skladu s rezultatima EDS analize danima u tablici 3, gdje se može uočiti prisutnost veće količine fosfora i kisika u odnosu na prvi stupanj. Od ostalih elemenata uočljiv je Ca u značajnom udjelu, što je i očekivano. Na EDS spektru (slika 8) vidljivi su i pikovi niskog intenziteta koji odgovaraju magneziju i sumporu. Usporedbom rezultata XRD, FTIR i EDS analize, može se zaključiti da se taj uzorak uglavnom sastoji od amorfne faze te kristalnih faza kalcita i hidroksiapatita.



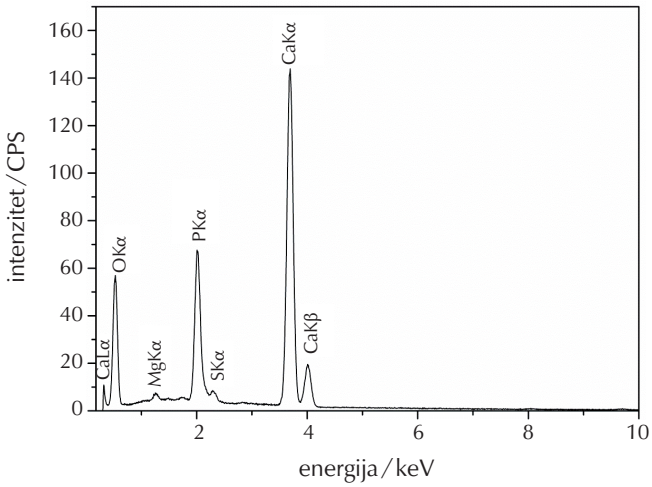
Slika 7 – FTIR spektar osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 7 – FTIR spectrum of dried sediment after the second stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Tablica 3 – Kemijski sastav osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Table 3 – Chemical composition of dried sediment after the second stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

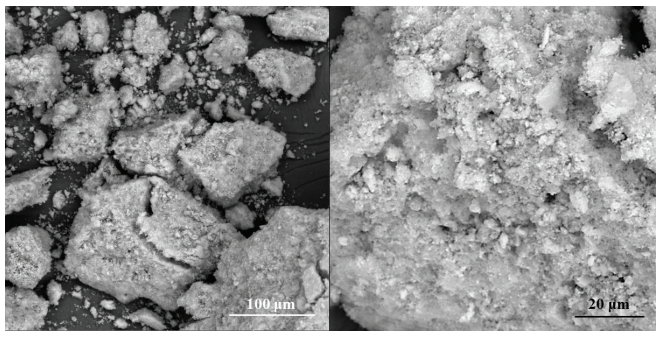
Element	O	Ca	P
Maseni udio/% Weight percentage/%	56,5	35,9	7,6



Slika 8 – EDS spektar osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 8 – EDS spectrum of dried sediment after the second stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

Analiza SEM mikrografija taloga nakon drugog stupnja neutralizacije ukazuje na to da uzorak ima sličnu morfologiju kao onaj iz prvog stupnja. Na slici 9 vidljivi su aglomerati čestica različitih veličina te se ponovno čini kao da su sitne pahuljaste čestice prisutne na površini krupnijih aglomerata.

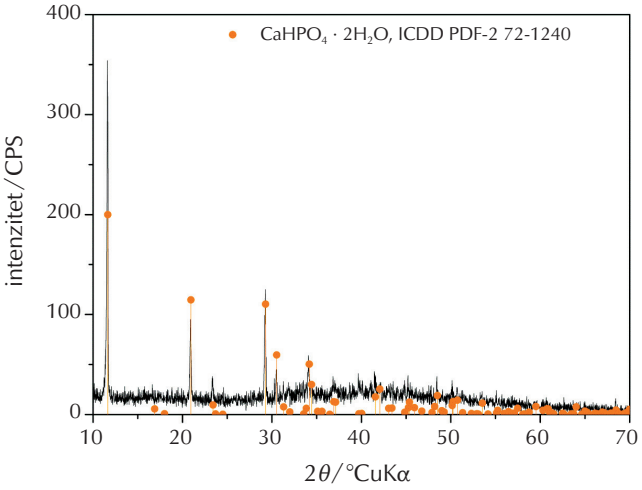


Slika 9 – SEM mikrografije osušenog taloga nakon drugog stupnja neutralizacije kisele vode s $Ca(OH)_2$

Fig. 9 – SEM micrographs of dried sediment after the second stage of neutralisation of acidic water with $Ca(OH)_2$

3.4. Talog jednostupanjske neutralizacije s NaOH

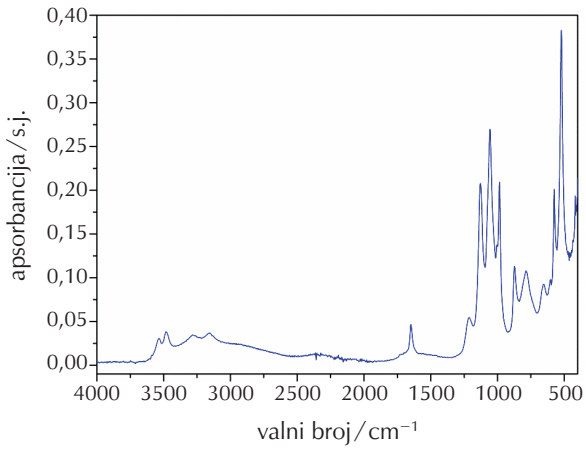
Na slici 10 prikazan je difraktogram uzorka osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s otopinom NaOH. Po blago podignutoj baznoj liniji da se naslutiti da i taj uzorak sadrži određeni udio amorfne faze. Difrakcijski maksimumi odgovaraju brušitu, odnosno kalcijevom hidrogenfosfatu dihidratu ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, ICDD PDF kartica 72-1240). Neproporcionalni intenzitet difrakcijskog maksimuma (020), pri 11,6 °2θ, ukazuje na preferiranu orijentaciju, što se može objasniti anizotropnom morfologijom kristala brušita.[16]



Slika 10 – Difraktogram osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s NaOH

Fig. 10 – XRD pattern of dried sediment after one-step neutralisation of acidic water with NaOH

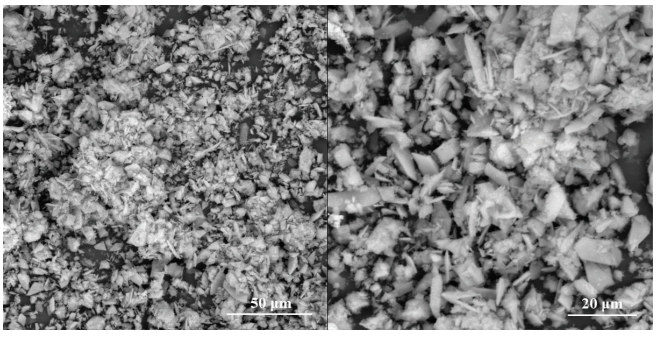
FTIR spektar taloga nakon neutralizacije s NaOH prikazan je na slici 11. Spektar je dosta kompleksan, što ukazuje na prisutnost različitih faza u sustavu. Široka vrpca karakteristična za hidroksilnu skupinu pri ≈ 3400 cm^{-1} posjeduje superponirane vrpce pri 3537, 3480, 3282 i 3154 cm^{-1}, koje mogu biti posljedica međumolekulskih i vodikovim vezama slabo vezanih OH skupina, što upućuje na složene interakcije između OH skupina.[17] Pri 2350 cm^{-1} uočljiva je vrpca karakteristična za CO_2, međutim oko 2370 cm^{-1} mogu se javiti i vibracije skupine HPO_4^{2-}. Pri 1650 cm^{-1} vidljiva je vrpca karakteristična za H_2O. Ostale brojne vrpce u području otiska prsta karakteristične su za fosfate: 1211, 1127 i 1056 cm^{-1} odgovaraju vibracijama veze P=O, 986, 870 i 788 cm^{-1} vibracijama veze P−O−P, a vrpce na 573 i 520 cm^{-1} karakterističnim vibracijama skupine PO_4^{3-}. Vrpca pri 870 cm^{-1} može odgovarati i skupini CO_3^{2-}, dok vrpca ispod 500 cm^{-1} potencijalno odgovara CaF_2.[15,17]



Slika 11 – FTIR spektar osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s NaOH

Fig. 11 – FTIR spectrum of dried sediment after one-step neutralisation of acidic water with NaOH

SEM mikrografija uzorka prikazana je na slici 12. Morfologija tog uzorka bitno se razlikuje od onih nakon neutralizacije s $Ca(OH)_2$. Vidljive su pločaste čestice i aglomerati čestica, veličine od svega nekoliko do ≈ 20 µm. Na temelju tog opažanja može se zaključiti da je preferirana orijentacija zapažena rendgenskom difrakcijom posljedica laminarne morfologije.[18] Čestice pločaste morfologije prilikom pripreme uzorka prirodno se orijentiraju usporedno površini uzorka odnosno okomito na smjer djelovanja tlaka. Valja napomenuti da je taj uzorak dodatno homogeniziran u keramičkom tarioniku, zbog čega su čestice uniformnije nego u slučaju prethodna dva uzorka. Rezultati EDS analize (tablica 4 i slika 13) sukladni su rezultatima XRD i FTIR analize te ukazuju na prisutnost O, Ca, P i F u znatnijem udjelu te Na, Mg i Al u tragovima. Taj rezultat je u skladu i s rezultatima EDS analize za prethodna dva uzorka, što nam ukazuje na to da su u sva tri uzorka dominantni elementi kalcij, kisik, fosfor i fluor, ali se u njima nalaze i male količine aluminija, natrija i magnezija koje su posljedica cjelokupne povijesti uzorka, dok je znatniji udio natrija u trećem uzorku posljedica natrijeve lužine upotrijebljene za neutralizaciju.



Slika 12 – SEM mikrografije osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s NaOH

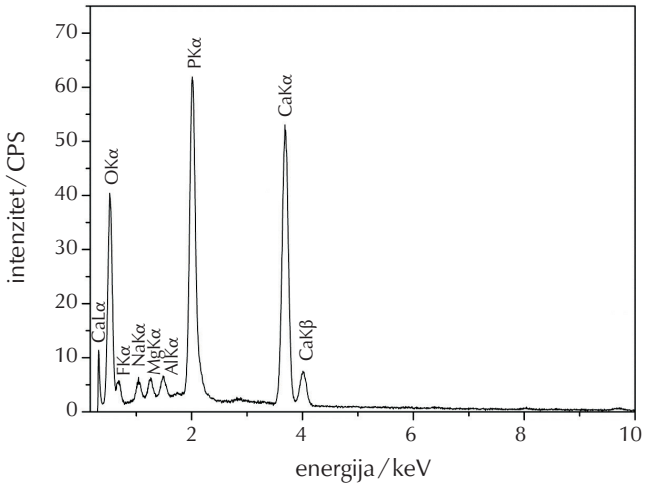
Fig. 12 – SEM micrographs of dried sediment after one-step neutralisation of acidic water with NaOH

S obzirom na to da se radi o uzorku kisele vode s odlagališta fosfogipsa, koji se primarno sastoji od gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), nameće se pitanje zašto nije detektiran

Tablica 4 – Kemijski sastav osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s NaOH

Table 4 – Chemical composition of dried sediment after one-step neutralisation of acidic water with NaOH

Element	O	Ca	P	F	Na	Mg	Al
Maseni udio /% Weight percentage /%	52,1	22,4	12,3	10,1	1,6	0,9	0,6



Slika 13 – EDS spektar osušenog taloga nakon jednostupanjske neutralizacije kisele vode s NaOH

Fig. 13 – EDS spectrum of dried sediment after one-step neutralisation of acidic water with NaOH

veći udio sumpora ili sulfatnog aniona u dobivenim talozima. Prije svega, treba napomenuti da je topljivost gipsa u vodi umjerena (≈ 2 – 2,5 g l^{-1} pri 25 °C) te se smanjuje povećanjem temperature.[19] FTIR karakteristične vrpce za SO_4^{2-} nalaze se na sličnim valnim brojevima kao i fosfati. Svi difraktogrami ukazali su na prisutnost znatnih količina amorfne faze, unutar koje se moguće nalaze i sulfati. EDS analiza pokazala je pik niskog intenziteta koji odgovara sumporu, međutim navedeni karakteristični pik za sumpor preklapa se s pikovima za fosfor i zlato kojim je naparen uzorak prije analize, što utječe na mogućnost kvantifikacije.

4. Zaključak

Cilj ovog rada bio je iskušati postupak dvostupanjske neutralizaciju kisele vode s odlagališta fosfogipsa nastalog tijekom rada tvornice gnojiva Petrokemija d. d. Eksperimentom je pokazano da se dvostupanjskom neutralizacijom s $Ca(OH)_2$ može ukloniti nepoželjni fluor u prvom stupnju, ali se u tom stupnju uklanja i dio poželjnog fosfora. Talog nakon drugog stupnja neutralizacije sadrži većinom kalcit i hidroksiapatit, koji bi se mogli upotrebljavati u formulaciji organsko-mineralnog gnojiva. Drugi dio rada obuhvaćao je ispitivanje jednostupanjske neutralizacije kisele vode s otopinom NaOH, što bi bio smislen postupak u određenim procesno-ekonomskim uvjetima, te bi taj postupak mogao smanjiti troškove održavanja odlagališta fosfogipsa. Utrošak 2 M otopine NaOH za potpunu neutralizaciju 200 ml kisele vode iznosi svega 8 ml, što je drastično manje od 62 ml utrošenog vapnenog mlijeka, odnosno 10 % suspenzije $Ca(OH)_2$ u vodi.

ZAHVALA

Zahvaljujemo kolegi Florenu Radovanović-Periću na provedenom XRD mjerenju te kolegi Matiji Cvetniću na provedenom ICP-MS mjerenju. Hvala Sveučilištu u Zagrebu na financijskoj pomoći ovom istraživanju.

Literatura
References

1. *T. Bituh, I. Prlić, G. Marović, J. Senčar, B. Petrinec*, Radioaktivnost i moguća iskoristivost fosfogipsa, Zbornik radova VIII. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja, Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, Zagreb, 2011, str. 443–448.
2. *T. Bituh, B. Petrinec, 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.
3. *H. Tayibi, M.Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado*, Environmental impact and management of phosphogypsum, J. Environ. Manage. **90** (8) (2009) 2377–2386, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007.
4. *Z. Wei, Z. Deng*, Research hotspots and trends of comprehensive utilization of phosphogypsum: Bibliometric analysis, J. Environ. Radioact. **242** (2022) 106778, doi: https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106778.
5. URL: https://mzozt.gov.hr/vijesti/na-snagu-stupila-uredba-o-obnovi-prirode/9846 (13. 1. 2025.)
6. URL: https://www.zakon.hr/cms.htm?id=61181&utm (13. 1. 2025.)
7. *Z. Ceraj*, Proizvodnja organsko-mineralnog gnojiva – Prilika i obveza, Gospodarski list **8** (2023), URL: https://gospodarski.hr/rubrike/ostalo/proizvodnja-organo-mineralnog-gnojiva-prilika-i-obveza/ (1. 10. 2024.)
8. *Z. Ceraj*, Proizvodnja organsko-mineralnog gnojiva – Prilika i obveza (2), Gospodarski list **9** (2023), URL: https://gospodarski.hr/rubrike/ostalo/proizvodnja-organo-mineralnog-gnojiva-prilika-i-obveza-2/ (1. 10. 2024.)
9. URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/otpadne_vode.pdf (1. 10. 2024.)
10. *C. D. Hull, W. C. Burnett*, Radiochemistry of Florida Phosphogypsum, J. Environ. Radioactivity **32** (3) (1996) 213–238, doi: https://doi.org/10.1016/0265-931X(95)00061-E.
11. URL: https://fipr.floridapoly.edu/about-us/phosphate-primer/process-water.php (13. 1. 2025.)
12. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2023_04_39_672.html (1. 10. 2024.)
13. URL: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2020_03_26_622.html (15. 1. 2025.)
14. *B. C. Smith*, Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach (1st ed.), CRC Press, Boca Raton, 1999, doi: https://doi.org/10.1201/9780203750841.

15. *P. Larkin*, Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 2011, doi: https://doi.org/10.1016/C2010-0-68479-3.
16. *V. N. Kuznetsov, A. A. Yanovska, A. S. Stanislavov, S. N. Danilchenko, A. N. Kalinkevich, L. F. Sukhodub*, Controllability of brushite structural parameters using an applied magnetic field, Mater. Sci. Eng. C **60** (2016) 547–553, doi: https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.066.
17. *V. S. Joshi, M. J. Joshi*, FTIR spectroscopic, thermal and growth morphological studies of calcium hydrogen phosphate dihydrate crystals, Cryst. Res. Technol. **38** (9) (2003) 817–821, doi: https://doi.org/10.1002/crat.200310100.
18. *E. Boanini, F. Silingardi, M. Gazzano, A. Bigi*, Synthesis and Hydrolysis of Brushite (DCPD): The Role of Ionic Substitution, Cryst. Growth Des. **21** (2021) 1689–1697, doi: https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01569.
19. *S. Kumar, T. Kumar Naiya, T. Kumar*, Developments in oilfield scale handling towards green technology – A review, J. Pet. Sci. Eng. **169** (2018) 428–444, doi: https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.068.

SUMMARY

Analysis of the Neutralisation Products of Acidic Wastewater from a Phosphogypsum Landfill

Katarina Mužina,[a*] *Filip Brleković*,[a] *Matej Ercegović*,[b] *Nensi Tomas*,[a] *Zdenko Ceraj*,[c] and *Stanislav Kurajica*[a]

Phosphogypsum, a by-product of phosphoric acid and phosphate fertiliser production, is stored in controlled landfills due to its high natural radionuclide levels. The management of these landfills and assessment of their environmental impact are both complex and costly. Atmospheric precipitation generates acidic water, which requires continuous monitoring and neutralisation before being released into the environmental. This process also generates sludge, which accumulates in the landfill. One potential reuse option for phosphogypsum and neutralisation sludge is in the production of organo-mineral fertilisers. This research aimed to test a two-stage neutralisation process for acidic wastewater from phosphogypsum landfills at the Petrokemija Plc. fertiliser plant, using milk of lime. Analysis of all precipitates using energy dispersive X-ray spectroscopy indicated successful removal of fluorine in the first neutralisation stage, the proportion of which in the fertiliser should not exceed 2 wt.%. The first-stage precipitate contained 35.1 wt.% fluorine and 4.2 wt.% phosphorus. The second stage of neutralisation produced a precipitate containing 7.1 wt.% phosphorus, with fluorine not detected. X-ray diffraction analysis determined that the second-stage precipitate consisted mainly of calcite and hydroxyapatite, which are both suitable for use in fertilisers. In the second part of the research, single-stage neutralisation of acidic wastewater using a NaOH solution was analysed as a potentially more cost-effective alternative for landfill maintenance. The high concentration of fluoride in this precipitate limits its reuse in fertilisers, but the significantly lower consumption of NaOH solution for complete neutralisation (8 ml) compared to milk of lime (62 ml) presents a more economical alternative for managing the process.

Keywords
Phosphogypsum, acidic water, neutralisation, milk of lime, sodium hydroxide

[a] *University of Zagreb Faculty of Chemical Engineering and Technology, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia*
[b] *Fragmat H d. o. o., Donja Pačetina 1 A, 49 223 Sveti Križ Začretje, Croatia*
[c] *Lerna d. o. o., Ulica grada Vukovara 11, 10 000 Zagreb, Croatia*

Professional paper
Received November 11, 2024
Accepted January 23, 2025