

Cirkularna hemija kao odgovor na krizu izazvanu nedostatkom fosfata

Alija Salkunić¹, Ljiljana Stanojević², Nikola Belobaba¹, Slavica Bogdanović¹ i Bajro Salkunić²

¹Elixir Zorka - Mineralna đubriva, Hajduk Veljkova 1, Šabac, Srbija

²Elixir Group, Hajduk Veljkova 1, Šabac, Srbija

Izvod

Sirovi fosfat se koristi kao sirovina za proizvodnju đubriva na bazi fosfora, a nedostatak njegove ponude mogao bi negativno uticati na globalno snabdevanje hranom. Evropska komisija je klasifikovala ovu sirovinu kao kritičnu sa aspekta procenjenih zaliha. Godinama unazad istražuju se novi resursi koji mogu biti zamena za fosfatnu komponentu u proizvodnji đubriva i drugih proizvoda koja sadrže fosfor. Kao alternativa javila se mogućnost primene pepela dobijenog insineracijom mulja nastalog u postupku prerade komunalnih otpadnih voda. U ovom radu je kao studija slučaja analiziran sastav pepela dobijenog spaljivanjem mulja nastalog preradom komunalnih otpadnih voda u cilju određivanja potencijala za delimičnu zamenu fosfata u đubrivu. Pokazano je da pepeo sadrži P₂O₅ u velikom procentu, što čini ovu vrstu mulja atraktivnom za korišćenje u proizvodnji mineralnih đubriva kao alternativne sirovine. Prikazani rezultati imaju značaj za Republiku Srbiju gde je planirano da se do 2041. godine izgradi preko 300 postrojenja za prečišćavanje otpadnih komunalnih voda i projekcije su da će biti generisano oko 135.000 tona mulja godišnje. Prikazana analiza sastava pepela poreklom od ove vrste mulja opravdava izgradnju energana, kao što je planirana energana u Prahovu, Srbija, koje će tretirati otpad i doprineti principima cirkularne ekonomije i hemije.

Ključne reči: mineralna đubriva, cirkularna ekonomija, fosforna komponenta, valorizacija pepela.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

STRUČNI RAD

UDC 543.392:631.85: 631.878

Hem. Ind. 00 (0) 000-000 (2024)

1. UVOD

Fosfor je nemetal iz 15. grupe periodnog sistema elemenata i jedan je od najvažnijih elemenata za svakodnevni život čoveka. On je gradivna supstanca DNK i RNK (u obliku fosfatnog jona PO₄³⁻), igra bitnu ulogu u prenosu energije kroz žive ćelije kao komponenta adenzin-trifosfata (ATP), a kao gradivna komponenta fosfolipida, doprinosi stvaranju ćelijskih membrana [1]. Pored toga, znatna količina fosfora sadržana je u organizmima živih bića, pre svega u kostima i zubima, uglavnom kao kalcijum-hidroksiapatit, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ [2]. Prosečan ljudski organizam sadrži oko 650 g fosfora [3]. U svojoj elementarnoj formi fosfor se ne može naći slobodan u prirodi zbog velike reaktivnosti, a minerali koji sadrže fosfor (uglavnom kao fosfati) raspršeni su po celoj planeti u sedimentnim stenama (vrlo malo u stenama magmatskog porekla) [4].

Prirodno, koncentracija fosfora u zemljištu je mala i predstavlja ograničavajući faktor u rastu poljoprivrednih kultura. Fosfora đubriva su glavni unos neorganskog fosfora u poljoprivredno zemljište i približno 70 do 80 % fosfora u kultiviranim zemljištima je neorganskog porekla [5]. Đubriva su materije namenjene za direktnu ili indirektnu ishranu biljaka, a unose se u zemljište da bi mu se korigovao sastav i dodao onaj deo biogenih elemenata koji nedostaju, a u cilju profitabilne biljne proizvodnje [6]. Za značaj primene đubriva u ishrani biljaka znalo se od davnina, a ruski naučnik Prjanjišnjikov koji se smatra osnivačem moderne agrohemije, govoreći o značaju hemizacije u savremenoj zemljoradnji rekao je: „Izostavite primenu mineralnih đubriva i prinosi će opasti kao što su opadali u Nemačkoj za vreme Prvog svetskog rata (1914-1918), kada je hemijska industrija proizvodila umesto đubriva eksplozivne materije, i za 4 godine rata prinosi su se vratili na nivo od pre 75 godina“ [7].

Međutim, sve veća upotreba fosfatnih veštačkih đubriva u poljoprivredi dovela je do intenzivne eksploatacije fosfatnih ruda, pa se poslednjih godina sve više govori o mogućoj fosfatnoj krizi. Naime, najveći deo proizvodnje sirovog fosfata (proizvoda koji nastaje kada se ruda koja sadrži dovoljno fosfora podvrgne obogaćivanju) u svetu koristi se u poljoprivrednom sektoru, uglavnom kao đubrivo ili sirovina za proizvodnju mineralnih đubriva [5]. Kako se očekuje da

Korespodencija: Alija Salkunić, Elixir Zorka - Mineralna đubriva, Hajduk Veljkova 1, Šabac, Srbija

E-mail: alija.salkunic@elixirzorka.rs

Rad primljen: 14. aprila 2024.

Rad prihvaćen: 13. decembra 2024.

<https://doi.org/10.2298/HEMIND240414022S>



će globalno stanovništvo ubrzano rasti narednim decenijama, potražnja za fosforom, odnosno fosfatima će se povećavati zbog sve veće potrebe za proizvodnjom hrane.

Iako brojni istraživači tvrde da se sa novootkrivenim zalihama fosfatnih sirovina kriza odložila [1,4,8,9], upitna je i raspodela svetskih rezervi fosfora. Kuper i sar. su predvideli da se „70 % globalne proizvodnje trenutno proizvodi iz rezervi koje će se potrošiti u roku od 100 godina“, i da će „Maroko, sa 73 % globalnih rezervi, morati da poveća proizvodnju za 700 % do 2075. godine“ [10].

Kako bi se osigurala sigurna proizvodnja mineralnih đubriva u budućnosti, a time i obezbedilo dovoljno hrane, mora se naći alternativa za sirovi fosfat koji se i našao na listi kritičnih sirovina u Evropskom zakonu o kritičnim sirovinama iz 2023. godine [11].

2. CIRKULARNA HEMIJA

Dosadašnji sistem linearne ekonomije koji se zasniva na „uzmi-napravi-iskoristi-odloži“ gubi primenljivost jer povećava generisanje otpada što sa sobom nosi ogromne ekološke i ekonomske troškove, a korisne materije bivaju „zarobljene“ i na taj način gube ekonomsku vrednost. Da bi budućnost bila održiva, hemija i njeni proizvodi moraju biti prilagođeni cirkularnoj ekonomiji - sistemu koji ima za cilj eliminisanje otpada, cirkulaciju i reciklažu proizvoda i uštedu resursa i zaštitu životne sredine [12].

Dok su principi ranije koncipirane zelene hemije pomogli optimizaciji linearnih procesa, sam okvir zelene hemije ne doprinosi obezbeđivanju istinske održivosti. U studiji [13] dat je odličan komentar o razlikama između zelene hemije i onoga što je nazivano cirkularnom hemijom. Autori su postavili novi set vodećih principa koji potencijalno omogućavaju holističko razmatranje prilikom dizajniranja procesa ili proizvoda. Prema principima zelene hemije proizvodnju otpada treba sprečiti, a proizvode dizajnirati tako da budu reciklabilni, bezbedni i obnovljivi. Cirkularna hemija ide korak dalje, i predlaže da nastajanje otpada ne mora da se spreči u fazi proizvodnje, već da se on mora u budućnosti koristiti kao resurs i na kraju, kao „obnovljiva sirovina“ što se dobro uklapa i u koncept cirkularne ekonomije. Pored toga, novi okvir cirkularne hemije zahteva naročitu pažnju prilikom procene prirode proizvoda, koji se smatraju „zelenim“ u svom delovanju, ali su proizvedeni korišćenjem linearnih procesa. Naime, jedan od principa zelene hemije je i proizvodnja proizvoda koji su dizajnirani tako da budu (bio)razgradljivi, ali cirkularna ekonomije i hemija, s druge strane, vrednuju obezbeđivanje dugovečnosti materijala tako što ga drže u opticaju dugo vremena. Cirkularna hemija, kao i cirkularna ekonomija, tretira sirovine (hemikalije) i energiju uskladištenu u materijalu kao dugoročnu investiciju i stoga, promovise ponovnu upotrebu proizvoda, te čuva uskladištenu energiju umesto da zahteva dodatni unos energije. Na kraju, principi cirkularne hemije, pod uticajem cirkularne ekonomije, leže u razmatranju ne samo održivosti životne sredine, već i ekonomske dobiti.

U literaturi je predstavljeno dvanaest principa cirkularne hemije koji kombinuju koncepte iz hemije sa cirkularnom ekonomijom i održivošću [14]:

1. Sakupljanje i korišćenje otpada - Ponovna upotreba otpada kao resursa je neophodan preduslov za omogućavanje cirkularnosti. Otpad je vredan resurs koji treba pretvoriti u tržišno prihvatljive proizvode kako bi se promovisala cirkulacija elemenata, molekula i materijala.
2. Povećanje cirkularnosti atoma - Kružni procesi treba da imaju za cilj da maksimalno iskoriste sve atome u postojećim molekulima. To zahteva optimalan dizajn proizvoda koji će favorizovati efikasne korake separacije i prečišćavanja, dok se istovremeno povećavaju mogućnosti ponovne upotrebe atoma, uzimajući u obzir ekološki prihvatljiv pristup.
3. Optimizacija upotrebe prirodnih resursa - Očuvanje resursa treba da bude ciljano. Promovišući ponovnu upotrebu, sačuvaće se i pametnije koristiti ograničene sirovine.
4. Težnja energetske efikasnosti - U svakom koraku proizvodnje ili korišćenja proizvoda energetska efikasnost treba da bude maksimalna.
5. Poboljšanje efikasnosti procesa – Procesne inovacije treba da kontinuirano promovisu i povećavaju ponovnu upotrebu i recikliranje, bilo da otpad potiče iz procesa proizvodnje ili van njega, a po mogućnosti na licu mesta.
6. Vođenje procesa proizvodnje tako da nema negativnog efekta po životnu sredinu - Hemijski procesi ne bi trebalo da oslobađaju zagađujuća jedinjenja u životnu sredinu.
7. Opimalni dizajn proizvoda – Potrebno je dizajnirati takav proizvod koji ima najbolje mogućnosti na kraju životnog ciklusa, uzimajući u obzir separaciju, prečišćavanje i razgradnju.
8. Procena održivosti proizvoda - Procena životnog ciklusa (engl. *life cycle assessment*, LCA) treba da bude urađena za svaki proizvod kako bi se identifikovale neefikasnosti u hemijskim procesima.
9. Primena lestvica (stepena) cirkularnosti prilikom dizajniranja proizvoda - Treba težiti da proizvodi na kraju životnog veka ispoljavaju što veće mogućnosti na lestvici cirkularnosti.

10. Prodaja usluga, a ne proizvoda - Proizvođači bi trebalo da koriste poslovne modele zasnovane na uslugama, kao što je lizing hemikalija, promovišući efikasnost u odnosu na stopu proizvodnje.
11. Stvaranje uslova za cirkularnost - Poslovno i regulatorno okruženje treba da bude fleksibilno kako bi se omogućila implementacija inovacija.
12. Integracija industrije i obezbeđivanje koherentnog političkog okvira - Industrija i politika treba da budu ujedinjeni kako bi se stvorilo optimalno okruženje koje bi omogućilo primenu principa cirkularnosti u hemijskim procesima.

Važno je istaći da ovih dvanaest principa kružne hemije pokrivaju aspekte hemije, ali i aspekte ekonomije, politike i nauke o životnoj sredini, naglašavajući važnost međusobne povezanosti između ovih oblasti i potrebu za transdisciplinarnim i multidisciplinarnim pristupima, istraživanjima i praksom.

2. 1. Cirkularna hemija kao odgovor na krizu izazvanu nestašicom fosfata

Jedna od atraktivnih alternativnih sirovina koja se može koristiti kao zamena za fosfatne minerale u proizvodnji mineralnih đubriva, zbog relativno visokog sadržaja P_2O_5 , jeste mulj nastao preradom komunalnih otpadnih voda, koji je u evropskoj regulativi klasifikovan kao neopasan otpad. Najjednostavniji način valorizacije fosfora iz ovog mulja je direktna upotreba mulja kao đubriva, međutim, sam transport i upravljanje visoko hidratiziranim muljem (obično iznad 50 % vode) može generisati od 25 do 65 % ukupnih operativnih troškova postrojenja za prečišćavanje [15]. Takođe, ovaj mulj može sadržati značajne količine potencijalno opasnih organskih zagađujućih materija, na primer aromatične ugljovodonike, koji mogu zagaditi zemljište, kao i poljoprivredne useve koji se njime tretiraju [5]. Iz tog razloga, tehnologije za tretman mulja i indirektnu valorizaciju fosfora postaju sve popularnije, a termičke metode svakako prednjače (pre svega insineracija). Nakon termičkog tretmana mulja nastalog preradom komunalnih otpadnih voda ostaje pepeo koji je bogat fosforom pa se kao takav može koristiti kao đubrivo ili dodatak mineralnim đubrivima [16-20].

Korišćenjem pepela kao alternativne sirovine u proizvodnji mineralnih đubriva podstiče se očuvanje prirodnih resursa fosfata, a pepeo ovako korišćen nije više otpad već je dragocena sirovina. Na ovaj način se pospešuje vraćanje fosfora u životni ciklus proizvoda, a povećava mu se ekonomska vrednost, jer nema odlaganja. Dodatno, ukoliko se proces insineracije mulja nastalog preradom komunalnih otpadnih voda obavlja u blizini fabrike mineralnih đubriva i fosforne kiseline, velika količina energije oslobođena prilikom insineracije se dalje može koristiti u procesu dobijanja ovih proizvoda. Ovim putem se pravi spona između industrije đubriva i fabrika za prečišćavanje otpadnih voda, čime se prodaje usluga, a industrija postaje fleksibilna za unapređenje i inoviranje. Korišćenje pepela na najbolji način promovise principe na kojima se zasniva cirkularna hemija, i samim tim cirkularna hemija postaje odgovor na krizu izazvanu nestašicom fosfata.

Valja napomenuti da nova regulativa Evropskog parlamenta i veća (EC 2019/1009) za đubriva [21], koja se primenjuje od jula 2022. godine, daje snažan podsticaj za ponovnu upotrebu regenerisanog fosfora iz otpada u proizvodnji mineralnih đubriva.

Na lokaciji na kojoj posluje proizvodna članica Elixir Grupe (Elixir Group) u Prahovu, Srbija, započete su aktivnosti na izgradnji energane koja kao gorivo koristi opasan i neopasan otpad pri čemu bi se odvojeno tretirao mulj dobijen na postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, i zatim nastali pepeo koristio u proizvodnji mineralnih đubriva.

U idejnom rešenju postrojenja za energetska iskorišćenje, insineraciju, otpada u Prahovu planira se, između ostalog, insineracija mulja koji je nastao preradom komunalnih otpadnih voda sa maksimalnim kapacitetom spaljivanja muljeva je od 10 t/h ili 80.000 t/god.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu ispitivana je primena pepela kao izvora fosfora u proizvodnji veštačkih đubriva i fosforne kiseline. Urađena je karakterizacija pepela od spaljivanja mulja koji je nastao preradom komunalnih otpadnih voda, a koji je nabavljen iz Ulma (Nemačka), i rezultati su upoređeni sa sastavom sirovih fosfata koji se trenutno koriste u proizvodnim fabrikama kompanije Elixir Grupe u Šapcu i Prahovu, Srbija. Sirovi fosfati su nabavljeni iz Egipta, i različitog su kvaliteta: 30 mas.% P_2O_5 i 28 mas.% P_2O_5 (*Misir Phosphate, Rock phosphate 30, Rock phosphate 28*; u daljem tekstu Fosfat 1 i Fosfat 2, redom).

Karakterizacija pepela i sirovih fosfata je urađena standardnim metodama. Sadržaj hlorida je određen volumetrijski u odsustvu organskog materijala (SRPS EN 16195:2013) [22], a fluorida potenciometrijski (VM 002) [23]. Sadržaj aluminijuma, kadmijuma, hroma, olova, nikla određen je primenom atomske emisije spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) nakon rastvaranja carskom vodom (SRPS EN 16319:2016) [24], gvožđa primenom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (FAAS) (SRPS EN 16965:2018) [25], a silicijuma gravimetrijski [26]. Sadržaj žive određen je kombinovanjem tehnike generisanja pare (VG) i atomske apsorpcione spektrometrije nakon rastvaranja carskom vodom (SRPS EN 16320:2014) [27], a arsena i selena hidridnom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije (HG/AAS) (EPA 7061A:1992 i EPA 7741A, redom) [28,29]. Manganometrijskom metodom je određen sadržaj kalcijuma nakon taloženja u obliku oksalata (SRPS EN 16196:2013) [30], a plamenom fotometrijom kalijuma (SRPS H.B8.294:1986) [31].



Sadržaj fosfora je određen gravimetrijski i to ukupni (SRPS EN 15956:2012; SRPS EN 15959:2012) [32,33], rastvorljiv u vodi (SRPS EN 15959:2012; SRPS EN 15958:2012) [33,34] i u neutralnom amonijum-citratu (NAC) (SRPS EN 15959:2012; SRPS EN 15957:2012) [33,35]. Sadržaj vlage određen je gravimetrijskom metodom (SRPS EN 12048:2011) [36].

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 su date fizičko-hemijske karakteristike ispitivanog pepela i uporedna analiza pepela i dve vrste fosfata različitog kvaliteta koji se koriste u proizvodnim članicama kompanije Elixir Grupe.

Iz prikazane tabele 1 se može videti da pepeo ima mali sadržaj vlage, hlorida i fluorida, što je veoma bitno pri izboru nove sirovine u proizvodnji mineralnih đubriva. Veći sadržaj hlorida loše utiče na kvalitet zemljišta (ove soli povećavaju kiselost zemljišta), a fluoridi deluju korozivno na procesnu opremu.

Tabela 1. Uporedna analiza pepela dobijenog od mulja nastalog preradom otpadnih komunalnih voda i dve vrste komercijalnih sirovih fosfata

Parametar	Pepeo	Fosfat 1	Fosfat 2
Sadržaj vlage, mas.%	0,44	5,60	4,67
Sadržaj hlorida, mas.%	< 0,10	0,08	0,08
Sadržaj fluorida, mas.%	0,16	3,45	2,65
Sadržaj Fe ₂ O ₃ , mas.%	7,66	0,18	3,68
Sadržaj Al ₂ O ₃ , mas.%	7,89	0,3	1,13
Sadržaj SiO ₂ , mas.%	44,25	9,87	6,4
Ukupan sadržaj P ₂ O ₅ , mas.%	12,86	29,98	28,15
Sadržaj P ₂ O ₅ rastvoran u NAC, mas.%	7,12	3,37	3,96
Sadržaj P ₂ O ₅ rastvoran u vodi, mas.%	0,00	0,00	0,00
Sadržaj K ₂ O, mas.%	0,00	0,07	0,06
Ukupan sadržaj CaO, mas.%	15,75	48,72	41,72
Sadržaj As, mg/kg	10,59	3,03	27,04
Sadržaj Cd, mg/kg	1,53	7,18	2,44
Sadržaj Cr, mg/kg	71,14	102,22	38,96
Sadržaj Ni, mg/kg	49,91	21,72	30,58
Sadržaj Pb, mg/kg	65,83	1,89	20,56
Sadržaj Hg, mg/kg	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Sadržaj Se, mg/kg	< 0,10	< 0,10	< 0,10

Velika vrednost ukupnog sadržaja CaO i SiO₂ ukazuje na prisustvo karbonata i peska. Takođe, uočene su i velike vrednosti sadržaja Fe₂O₃ i Al₂O₃. Prisustvo ovih oksida u zbiru do 2 mas.% je poželjno jer poboljšavaju granulaciju mineralnog đubriva, ali oni takođe deluju tako da smanjuju vodorastvorljivost P₂O₅ gradeći nerastvorne komplekse.

Rezultati u tabeli 1 pokazuju da korišćeni pepeo nema vodorastvorljivog fosfora, a da je prisutan P₂O₅ rastvorljiv neutralnom amonijum-citratu (NAC), koji biljke mogu direktno uzimati iz zemljišta. Pepeo sa ovakvim sadržajem aktivne materije poseduje određenu mogućnost primene kao samostalno đubrivo.

Fosfati imaju veće vrednosti fluorida u odnosu na pepeo, a sličan sadržaj hlorida, što predstavlja prednost pepela kao potencijalnih sirovina u odnosu na fosfate. Sadržaji oksida aluminijuma, gvožđa i silicijuma su veći kod pepela u odnosu na posmatrane fosfate.

Prisustvo kalijuma, izraženo preko K₂O, je prilično malo kod fosfata, gotovo da ga i nema, što je slučaj i sa pepelom.

Iz tabele 1 se može takođe uočiti da nijedna sirovina ne sadrži vodorastvorljivi P₂O₅, a da najmanju vrednost ukupnog P₂O₅ ima pepeo, što je i bilo očekivano. Međutim, korišćenjem pepela kao zamene dela fosfata postigla bi se ušteda ove značajne sirovine za proizvodnju fosforne kiseline i mineralnih đubriva, a koja je na listi kritičnih u pogledu dostupnih zaliha. Pepeo ima veći sadržaj P₂O₅ rastvornog u NAC-u nego fosfati što je naročito značajno za gotov proizvod.

U pogledu prisustva teških metala, može se uočiti da sve sirovine imaju jako male vrednosti sadržaja selena i žive. Najveću vrednost arsena ima fosfat 2 (27,04 mg/kg), dok ostale sirovine imaju znatno manje vrednosti. Najmanji sadržaj kadmijuma ima pepeo i u poređenju sa fosfatima to predstavlja veliku prednost, jer je regulativa EC 2019/1009 [21] uvela dodatna ograničenja u pogledu sadržaja teških metala u đubrivu. Najveći sadržaj hroma ima fosfat 1, a za njim odmah i pepeo, mada prema Regulativi EC 2019/1009 [21], propisano je isključivo praćenje šestovalentnog hroma u mineralnim đubrivima. Prema Pravilniku o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja, odstupanjima sadržaja hranljivih materija i minimalnim i maksimalnim vrednostima dozvoljenog odstupanja sadržaja hranljivih materija i o sadržini deklaracije i načinu obeležavanja sredstava za ishranu bilja Republike Srbije [37], maksimalan sadržaj hroma u neorganskom đubrivu sa više od 5 mas.% P₂O₅ iznosi 500 mg/kg. Najviše vrednosti nikla i

olova se uočavaju kod pepela. Ipak treba imati u vidu da po Regulativi EC 2019/1009 [21] maksimalno dozvoljene koncentracije olova i nikla u mineralnom đubrivu iznose 100, odnosno 120 mg/kg redom, dok prema ranije pomenutom Pravilniku [37], maksimalan propisan sadržaj nikla i olova u neorganskom đubrivu sa više od 5 mas.% P₂O₅ iznosi 100 mg/kg. U tabeli 2 je prikazan sastav hipotetičke smeše, iz koje se može uočiti da zamena dela sirovog fosfata pepelom neće dovesti do prekoračenja zakonom dozvoljenih maksimalnih koncentracije za teške metale kako po Pravilniku RS, tako i po Regulativi EC 2019/1009 [21].

Tabela 2. Hipotetički sastav smeše pepela i fosfata

Parametar	Smeša fosfata 2 i pepela, razmera 90:10	Smeša fosfata 2 i pepela, razmera 85:15	EC regulation 2019/1009 [21]
Sadržaj As, mg/kg	25,40	24,57	40
Sadržaj Cd, mg/kg	2,35	2,30	/
Sadržaj Cr, mg/kg	42,18	43,79	/
Sadržaj Ni, mg/kg	32,51	33,48	100
Sadržaj Pb, mg/kg	25,09	27,35	120
Sadržaj Hg, mg/kg	< 0,10	< 0,10	1
Sadržaj Se, mg/kg	< 0,10	< 0,10	/

5. ZAKLJUČAK

Nova regulativa Evropskog parlamenta i veća (EC 2019/1009) [21] za đubriva, koja se primenjuje od jula 2022. godine, daje snažan podsticaj za ponovnu upotrebu fosfora iz otpada u proizvodnji mineralnih đubriva. Elixir Grupa posluje po principima cirkularne ekonomije, te istražuje nove alternative sirovinama koje su okarakterisane kao kritične sa aspekta zaliha u svetu.

Analizirani pepeo koji je nastao insineracijom mulja iz prerade komunalnih otpadnih voda ima mali sadržaj vlage, hlorida i fluorida, što ga čini poželjnom sirovinom za mineralna đubriva. S druge strane, nešto veće vrednosti sadržaja Fe₂O₃ i Al₂O₃ mogu poboljšati granulaciju đubriva. Takođe, posmatrani pepeo ima veću koncentraciju P₂O₅ rastvorljivog u NAC u odnosu na referentne sirovine (fosfate) sa kojima je poreden, što ga čini potencijalnim đubrivom.

Zamena fosfatne komponente pepelom ne bi dovela do prekoračenja zakonom propisane dozvoljene maksimalne koncentracije teških metala koji se mogu naći u đubrivu kao gotovom proizvodu. U skladu sa navedenim zamena dela fosfata pepelom mogla bi uštedeti važnu sirovinu za proizvodnju đubriva.

Ovim radom daje se doprinos afirmaciji cirkularne ekonomije i ponovne upotrebe. Takođe, promovise se primena termičkog tretmana nereciklabilnog opasnog i neopasnog otpada. Postrojenja koja se bave ovom delatnošću zahtevaju jako visoke investicione i operativne troškove, kao i izuzetno zahtevan, time i skup, obavezan tretman otpadnih gasova i monitoring njihovog kvaliteta kao preduslov zaštite životne sredine, a pre svega zdravlja stanovništva u okolini. Rezultati predstavljeni u ovom radu ukazuju na mogućnost korišćenja dobijenog pepela u daljoj proizvodnji mineralnih đubriva kao zamenske sirovine čime se opravdava ulaganje zahtevanih sredstava za izgradnju energana kakva će biti u Prahovu u Srbiji.

LITERATURA

- [1] Kovačić M. Tehnološke zabilješke: Predstoji li nam fosforna kriza? *Kem Ind.* 2020; 69: 52-53 <https://hrcak.srce.hr/232591>
- [2] Boskey AL. Bone composition: relationship to bone fragility and antiosteoporotic drug effects. *Bonekey Rep.* 2013; 2: 447 <https://doi.org/10.1038/bonekey.2013.181>
- [3] Childers DL, Corman J, Edwards M, Elser JJ. Sustainability challenges of phosphorus and food: solutions from closing the human phosphorus cycle. *Bioscience.* 2011; 61: 117-124. <https://doi.org/10.1525/bio.2011.61.2.6>
- [4] Van Kauwenbergh SJ, Stewart M, Mikkelsen R. World reserves of phosphate rock - a dynamic and unfolding story. *Better Crops.* 2013; 97: 18-20 [http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/C3AB0523A890EBC685257BD50055E09A/\\$FILE/BC3%202013%20-%20p18.pdf](http://www.ipni.net/publication/bettercrops.nsf/0/C3AB0523A890EBC685257BD50055E09A/$FILE/BC3%202013%20-%20p18.pdf)
- [5] Salkunić A, Vuković J, Smiljanić S. Review of Technologies for the Recovery of Phosphorus from Waste Streams. *Chem Biochem Eng Q.* 2022; 36: 91-116 <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2022.2066>
- [6] Bogdanović D. Hemizacija-potrošnja mineralnih đubriva u proizvodnji hrane. *Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta.* 2010; 34: 32-45 <https://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/0546-8264/2010/0546-82641001032B.pdf>
- [7] Bogdanović D. *Mineralna đubriva i đubrenje*, Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet; 2010 http://www.agroekologija.com/agri-conto-cleen/wp-content/uploads/2015/02/Mineralna_djbriva.pdf
- [8] Vaccari DA. Phosphorus: a looming crisis. *Sci Am.* 2009; 300: 54-59 <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0609-54>



- [9] Daneshgar S, Callegari A, Capodaglio AG, Vaccari D. The potential phosphorus crisis: resource conservation and possible escape technologies: a review. *Resources*. 2018; 7: 37 <https://doi.org/10.3390/resources7020037>
- [10] Cooper J, Lombardi R, Boardman D, Carliell-Marquet C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resour Conserv Recycl*. 2011; 57: 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>
- [11] European Commission. European Critical Raw Materials Act (2023) https://single-market-economy.ec.europa.eu/publications/european-critical-raw-materials-act_en (23. 4. 2023.)
- [12] Kümmerer K, Clark JH, Zuin VG. Rethinking chemistry for a circular economy. *Science*. 2020; 367: 369-370 <https://doi.org/10.1126/science.aba4979>
- [13] Keijer T, Bakker V, Sloopweg JC. Circular chemistry to enable a circular economy. *Nature Chem*. 2019; 11: 190-195 <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0226-9>
- [14] Guarieiro LL, Rezende MJ, Barbosa WT, Rocha GOD, Pereira PAP, Fernandes DR, Lopes WA, Mota CJA, Andrade JBD. Reaching Circular Economy through Circular Chemistry: The Basis for Sustainable Development. *J Braz Chem Soc*. 2022; 33: 1353-1374 <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220119>
- [15] Li R, Yin J, Wang W, Li Y, Zhang Z. (2014). Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge. *Waste Manag*. 2014; 34: 1211-1216. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.022>
- [16] Ottosen LM, Kirkelund GM, Jensen PE. Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. *Chemosphere*. 2013; 91: 963-969 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.101>
- [17] Cordell D, Rosemarin A, Schreoder JJ, Smit AL. Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options, *Chemosphere*. 2011; 84: 747-758 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>
- [18] Franz M. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Manag*. 2008; 28: 1809-1818 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.08.011>
- [19] Fang L, Wang Q, Li JS, Poon CS, Cheeseman CR, Donatello S, Tsang DC. Feasibility of wet-extraction of phosphorus from incinerated sewage sludge ash (ISSA) for phosphate fertilizer production: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. 2021; 51: 939-971 <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1740545>
- [20] Ohtake H, Tsuneda S. *Phosphorus recovery and recycling*. Springer Singapore, Singapore, 2019 ISBN: 978-981-10-8031-9
- [21] Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003 <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2019/1009/oj>
- [22] Đubriva — Određivanje hlorida u odsustvu organskog materijala, SRPS EN 16195:2013 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:43774
- [23] Određivanje sadržaja fluorida, VM002 (Mineralna đubriva – određivanje fluoride (potencimetrija) izdanje 01 od 10.01.2023. zasnovano na EPA 9214:1996 Potentiometric Determination of Fluoride in Aqueous Samples with Ion-Selective Electrode, Modifikovana u delu pripreme) <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-9214-potentiometric-determination-fluoride-aqueous-samples-ion>
- [24] Đubriva i krečni materijali – Određivanje kadmijuma, hroma, olova i nikla atomskom emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-AES) nakon rastvaranja carskom vodom, SRPS EN 16319:2016 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:55067
- [25] Đubriva – Određivanje kobalta, bakra, gvožđa, mangana i cinka primenom plamene atomske apsorpcione spektrometrije (FAAS), SRPS EN 16965:2018, https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:59451
- [26] Snyder GH. *Methods for silicon analysis in plants, soils, and fertilizers*. In *Studies in plant science* 2001; 8: 185-196 [https://doi.org/10.1016/S0928-3420\(01\)80015-X](https://doi.org/10.1016/S0928-3420(01)80015-X)
- [27] Đubriva — Određivanje elemenata u tragovima — Određivanje žive tehnikom generisanja pare (VG) nakon rastvaranja carskom vodom, SRPS EN 16320:2014 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:46690
- [28] Određivanje arsena hidridnom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije (HG/AAS), EPA 7061A:1992 <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-7061a-arsenic-atomic-absorption-gaseous-hydride>
- [29] Određivanje selena hidridnom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije (HG/AAS), EPA EPA 7741A <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-7741a-selenium-atomic-absorption-gaseous-hydride>
- [30] Đubriva - Manganometrijsko određivanje ekstrahovanog kalcijuma nakon taloženja u obliku oksalata, SRPS EN 16196:2013 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:43775
- [31] Veštačka đubriva - Određivanje sadržaja kalijuma - Plamenofotometrijska metoda, SRPS H.B8.294:1986 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:4509
- [32] Mineralna đubriva — Ekstrakcija fosfora rastvorljivog u mineralnim kiselinama, SRPS EN 15956:2011 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:33698
- [33] Mineralna đubriva - Određivanje ekstrahovanog fosfora, SRPS EN 15959:2012 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:40185
- [34] Đubriva – Ekstrakcija vodorastvorljivog fosfora, SRPS EN 15958:2012 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:69700
- [35] Mineralna đubriva — Ekstrakcija fosfora rastvorljivog u neutralnom amonijum-citratu, SRPS EN 15957:2011 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:33699

- [36] Čvrsta mineralna đubriva i materije za kalcifikaciju - Određivanje sadržaja vlage - Gravimetrijska metoda sušenjem na (105 ± 2) °C, SRPS EN 12048:2011 https://iss.rs/sr_Cyrl/project/show/iss:proj:29380
- [37] Pravilnik o uslovima za razvrstavanje i utvrđivanje kvaliteta sredstava za ishranu bilja, odstupanjima sadržaja hranljivih materija i minimalnim i maksimalnim vrednostima dozvoljenog odstupanja sadržaja hranljivih materija i o sadržini deklaracije i načinu obeležavanja sredstava za ishranu bilja („Sl. glasnik RS”, br. 30/2017 i 31/2018) <https://pravno-informacioni-sistem.rs/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2018/31/6>

SUMMARY

Circular chemistry in response to the phosphate crisis

Alija Salkunić¹, Ljiljana Stanojević², Nikola Belobaba¹, Slavica Bogdanović¹ and Bajro Salkunić²

¹*Elixir Zorka – Mineral fertilizers, Hajduk Veljkova 1, Šabac, Serbia*

²*Elixir Group, Hajduk Veljkova 1, Šabac, Serbia*

(Technical paper)

Raw phosphate is used as a raw material to produce phosphorus-based fertilizers, and its supply shortage could negatively impact the global food supply. The European Commission has classified this raw material as critical in terms of estimated stocks. For years, new resources have been explored as substitutes for the phosphate component in fertilizer production and other phosphorus-containing products. An alternative has emerged in the possibility of using ash obtained from incineration of sludge generated in the process of municipal wastewater treatment. This work presents analyses of such ash as a case study for determination of potentials for partial replacement of raw phosphates in mineral fertilizers. It was shown that the ash contains high P_2O_5 content, which indicates this type of sludge as a promising alternative raw material in fertilizer production. The obtained results are significant for the Republic of Serbia as it is planned to construct over 300 wastewater treatment plants by 2041, with projection of about 135,000 t/year sludge generation. The presented analysis of ash obtained from this type of sludge justifies construction of incineration plants as the one planned in Prahovo, Serbia, which will by waste treatment contribute to circular economy and chemistry.

Keywords: mineral fertilizers, circular economy, phosphorus component, ash valorization



