

GRZEGORZ HUDZIAK, KATARZYNA GORAZDA, ZBIGNIEW WZOREK*

GLÓWNE KIERUNKI W ZASTOSOWANIU POPIOŁÓW PO TERMICZNEJ OBRÓBCE OSADÓW ŚCIEKOWYCH

MAIN DIRECTIONS IN APPLICATION OF ASH AFTER THERMAL TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE

Streszczenie

Fosfor jest pierwiastkiem o dużym znaczeniu biologicznym i przemysłowym, co implikuje znaczące modyfikacje naturalnego cyklu jego obiegu w przyrodzie. Ponad 90% wytwarzanych związków fosforu wykorzystywanych jest w przemyśle rolniczym, paszowym i spożywczym. Surowce fosforonośne, z których największe znaczenie mają fosforyty, są ograniczonym i nieodnawialnym źródłem tego pierwiastka. W artykule przeanalizowano możliwości zastosowania odpadów z sektora komunalnego, a szczególnie uwagę zwrócono na termiczną obróbkę osadów ściekowych, uzyskanych z nich popiołów oraz ich wykorzystanie jako źródła fosforu. Głównie kierunki zagospodarowania popiołów to odzysk fosforanów(V) wapnia przez ich ługowanie kwasem siarkowym(VI), a następnie strącenie. Niestety, większość dotychczas proponowanych technologii nie wykracza poza skalę laboratoryjną.

Słowa kluczowe: odzysk fosforu, osady ściekowe, popioły z osadów ściekowych, termiczna obróbka

Abstract

Phosphorus is an essential element with high biological and industrial meaning, which implies significant modifications of its circulation in the environment. Above 90% of produced phosphorus compounds is used in agricultural, feed and food industry. Phosphorus resources, among which phosphate rock has the major meaning, are limited and non-renewable. Due to the increasing demand for phosphorus research on the application of sewage and sewage sludge ash as an alternative source of this element are being made. In this paper the possibility of using municipal waste was analyzed, especially thermal treatment of sewage sludge, sewage sludge ash and its use as a phosphorus source was analyzed. The main directions of phosphates recovery is leaching of sewage sludge ash with sulphuric acid followed by precipitation of calcium phosphates. Unfortunately most of the proposed technologies do not exceed above laboratory scale.

Keywords: phosphorus recovery, sewage sludge, sewage sludge ash, thermal treatment

* Mgr inż. Grzegorz Hudziak, dr inż. Katarzyna Gorazda, dr hab. inż. Zbigniew Wzorek, prof. PK, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Fosfor jest bardzo ważnym pierwiastkiem dla organizmów żywych. Stanowi składnik kwasów nukleinowych, wchodzi w skład błon komórkowych, jest nośnikiem energii w procesach metabolicznych, wreszcie jest istotnym elementem szkieletu kręgowców. W gałęzi przemysłowej natomiast zdecydowana większość związków fosforu jest wykorzystywana w rolnictwie oraz produkcji spożywczej. Obserwuje się wzrost zapotrzebowania na związki fosforu stosowane do nawożenia, co podyktowane jest wzrostem liczby ludności na świecie, a co za tym idzie większymi potrzebami żywieniowymi. Głównymi surowcami fosforonośnymi, które posiadają znaczenie przemysłowe, są fosforyty i apatyty, natomiast wśród pozostałych należy wymienić guano oraz mączkę kostną. Mineralne kopalne surowce fosforowe są – jednak źródłem nieodnawialnym, a ich zasoby są ograniczone i ulegają stopniowemu wyczerpaniu przy obecnej strukturze intensywnej eksploatacji. Z tego powodu narasta problem poszukiwania alternatywnych źródeł fosforu. Znaczna ilość fosforu wraz z odpadami, tj. ścieki komunalne, osady ściekowe, odpady organiczne, odchody zwierzęce, odpady z przemysłu mięsnego i fosforowego, podlega retencji w środowisku, przyczyniając się częściowo do eutrofizacji [4]. Ochrona środowiska i poszukiwanie alternatywnych źródeł tego pierwiastka wymusiły obecne przyspieszenie prac nad rozwojem efektywnych technologii zagospodarowania odpadów bogatych w fosfor.

Jednym z kierunków badań jest wykorzystanie jako surowców wtórnych ścieków komunalnych. Do tego celu można stosować zarówno ścieki, jak i osady ściekowe. Związki fosforu ze ścieków usuwa się stosując jako czynnik strącający sole glinu ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) lub sole żelaza (FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) [21]. Poza metodami strąceniowymi wykorzystuje się również metody biologiczne, w których usuwaniu fosforu towarzyszy zmniejszenie zawartości azotu i węgla. Oparte są one na wykorzystaniu zdolności niektórych bakterii do kumulacji związków fosforu w warunkach beztlenowych. Zastosowanie naprzemiennych warunków aerobowych i anaerobowych oraz obecność łatwo przyswajalnych związków stanowiących źródło węgla jest podstawą efektywnego oczyszczania ścieków. Zatrzymanie osadu czynnego w tak specyficznych warunkach skutkuje wiązaniem jonów ortofosforanowych i gromadzeniem ich w komórkach bakterii w postaci polifosforanów w ilościach znacznie większych niż wynika to z ich potrzeb metabolicznych. Biologiczne metody wykorzystują procesy BPR-PHOSTRIP lub BARDENPHO [21].

Jedną z obiecujących metod pozyskiwania jest odzysk fosforu w postaci struwitu ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [5]. Zaproponowano proces CSIR, polegający na usuwaniu fosforu ze ścieków w postaci granulowanego struwitu lub hydroksyapatytu. Inną technologią jest proces Phosnix Unitaka, który jest trójstopniowym procesem odzysku fosforu w postaci struwitu ze ścieków wzbogaconych uprzednio w fosfor na drodze biologicznej [13].

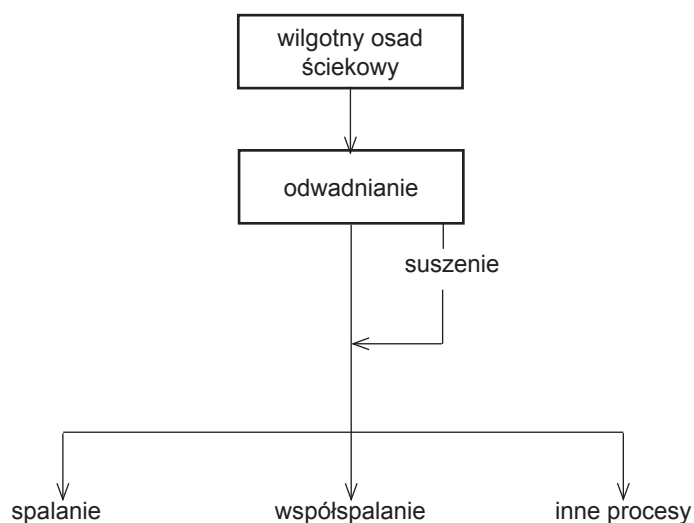
W metodach strąceniowych odzysku fosforu, tj. DHV Crystalactor, proces KURITA, czy *Sydney Water Bard*, stosuje się dodatek mleka wapiennego, co skutkuje uzyskaniem fosforanów(V) wapnia, a więc produktów wykorzystywanych w rolnictwie [21].

Fosfor odzyskuje się również z osadów ściekowych. Najbardziej znaną technologią jest proces KREPRO polegający na termicznej hydrolizie osadu ściekowego w środowisku H_2SO_4 . Technologię tę rozwijano dalej uzyskując procesy Cambi/KREPRO lub Kemicond [21].

Do odzysku fosforu wykorzystuje się też popioły powstałe ze spalania osadów ściekowych. Przykładem jest proces BioCon, który polega na ługowaniu popiołów ze spalania osadów ściekowych w odpowiednich warunkach kwasem siarkowym(VI). Fosfor odzyskiwany

jest w postaci kwasu fosforowego(V). Inną metodą jest proces SEPHOS. Polega on na ługowaniu kwasem siarkowym(VI) popiołów z osadów ściekowych pochodzących z symultanicznego oczyszczania ścieków z wykorzystaniem jonów glinu. Do uzyskanego roztworu dodaje się NaOH. Wytrąceniu ulega $AlPO_4$ oraz metale ciężkie. Podwyższenie pH do 12–14 pozwala na rozpuszczenie fosforanu glinu i usunięcie metali ciężkich [21].

Dobre wyniki osiąga się przy kompleksowym przetwarzaniu osadów ściekowych z uwzględnieniem procesu odwadniania, suszenia, termicznej utylizacji i dalszego zagospodarowania, zwiększając tym samym wydajność odzysku związków fosforu nawet do 90%, podczas gdy wydajność usuwania fosforu z fazy ciekłej osiąga jedynie 40–50%. [8]. Obecnie prowadzi się badania nad odzyskiem fosforu z osadów ściekowych poprzez ich termiczną utylizację, a drogi jej realizacji obrazuje rysunek 1.



Rys. 1. Główne metody termicznej obróbki osadów ściekowych [6]

Fig. 1. The main methods of thermal treatment of sewage sludge [6]

Termiczna utylizacja pozwala na usunięcie organicznych składników osadu i organizmów patogennych oraz redukcję masy osadu nawet do 90%.

Rozpatrując popioły jako bazy surowcową do produkcji fosforu, należy stwierdzić, iż jest ona w Polsce niewielka, ale tendencje na rynku ulegną zmianie w niedługim czasie. Obecnie najbardziej powszechną metodą częściowego unieszkodliwiania osadów ze ścieków komunalnych w Polsce jest ich składowanie. Dyrektywa Rady UE nr 1999/31/EC wprowadza założenia dotyczące obniżenia zawartości składników ulegających biodegradacji kierowanych na składowisko, które to składniki do 2020 roku nie mogą przekroczyć 35% ilości odpadów komunalnych ulegających biodegradacji wytworzonych w 1995 roku. Jednocześnie zgodnie z wprowadzeniem przepisów ustanawiających kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowisko (Decyzja rady 2003/33/WE oraz RMG z dnia 12 czerwca 2007 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu Dz.U. 2007 Nr 121,

poz. 832) ustabilizowane komunalne osady ściekowe o kodzie 190805, nie mogą być kierowane do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, jeśli ciepło spalania takich odpadów jest wyższe niż 6 MJ/kg s.m., a zawartość ogólnego węgla organicznego przekracza 5% s.m. Tak określone parametry dyskwalifikują całkowicie składowanie osadów ściekowych jako formę ich unieszkodliwiania, gdyż wartość ciepła spalania dla osadów ściekowych poddawanych procesowi fermentacji metanowej waha się w granicach 10,5–18 MJ/kg s.m. [19].

W krajach UE (częściowo także w Polsce) problem utylizacji osadów ściekowych rozwiązuje się głównie na drodze ich spalania. Zalecenia Unii Europejskiej oraz założenia KPGO wskazują, że termiczne przetwarzanie, jako forma unieszkodliwiania osadów ściekowych, wzrośnie z obecnych 2% do około 35% w 2020 roku. W województwie małopolskim na chwilę obecną funkcjonują dwie instalacje do termicznego przekształcania osadów ściekowych – w Miejskim Zakładzie Wodociągów i Kanalizacji w Nowym Targu o przepustowości maksymalnej 6 Mg s.m./dobę oraz Stacja Termicznej Utylizacji Osadów dla miasta Krakowa o przepustowości około 23 tys. Mg s.m./rok.

Powstałe w wyniku spalania popioły mogą zawierać od 4 do 9% fosforu [12]. Problemem jest występowanie metali ciężkich, co, ze względu na ich toksyczność, uniemożliwia bezpośrednie zastosowanie popiołów do np. celów nawozowych.

2. Termiczna obróbka osadów ściekowych z usunięciem metali ciężkich

W termicznej obróbce osadu ściekowego po usunięciu związków organicznych pozostają w nim związki nieorganiczne występujące w formie nieprzyswajalnej dla roślin, co jest istotne przy produkcji nawozów. Prowadzone na świecie badania skupiają się na stosowaniu odpowiednich procesów termicznej obróbki, aby powstały popiół nadawał się do produkcji związków fosforu oraz nawozów. Adam i inni [1, 2] zaproponowali dwustopniową metodę spopielenia osadów ściekowych. Na proces składa się:

- 1) spopielenie osadu ściekowego,
- 2) termiczna obróbka popiołów.

Zanieczyszczenia organiczne ulegają rozkładowi podczas spopielenia. Dlatego w drugim etapie procesu związki fosforu, przekształcane są w fazy mineralne przyswajalne dla roślin. Jednocześnie z fazy stałej usuwane są metale ciężkie poprzez przeprowadzenie ich do fazy gazowej w postaci lotnych chlorków ($ZnCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl + CuCl_2$, $CdCl_2$, $NiCl_2$, $PbCl_2$, $PbCl$), które podlegają kondensacji, a następnie są absorbowane w szeregu płuczek myjących wypełnionych wodą i systemie skrubców zraszanych NaOH. Proces ten prowadzi się za pomocą dodatku do fazy stałej czynnika wprowadzającego chlor, np. chlorku magnezu lub chlorku wapnia w roztworze wodnym. Badania przeprowadzono na skalę laboratoryjną w piecu obrotowym. Obróbce poddano siedem różnych popiołów, systematycznie zmieniając parametry procesu. Skupiono się na usunięciu metali ciężkich i wzroście zawartości przyswajalnych związków fosforu. Stwierdzono, że zaproponowany proces pozwolił na osiągnięcie pożądaných wyników [2]. Przy zastosowaniu temperatury obróbki termicznej popiołu 1000°C, czasie zatrzymania w piecu obrotowym 30 minut uzyskano usunięcie z fazy stałej Cd, Cu, Pb i Zn w ilości przekraczającej 90%, Mo w ilości 80% i Sn w ilości 70% ich początkowej zawartości w popiele. Na rysunku 2 przedstawiony jest schemat ideowy opisanego procesu.



Rys. 2. Schemat termochemicznej obróbki osadu ściekowego [2]

Fig. 2. The scheme of thermochemical treatment of sewage sludge [2]

Problemem usuwania metali ciężkich z popiołów po spalaniu osadów ściekowych oraz zwiększenia przyswajalności fosforu dla roślin zajmuje się projekt SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery). Projekt skupia się na rozwoju i optymalizacji termochemicznych metod obróbki popiołów z osadów ściekowych w celu poprawy parametrów popiołów do parametrów porównywalnych z konwencjonalnymi nawozami oraz do obniżenia zawartości metali ciężkich [3].

3. Wytwarzanie nawozów fosforowych

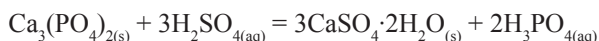
Franz [12] przeprowadził badania nad uzyskaniem nawozu fosforowego w postaci wodorofosforanu(V) wapnia z popiołów ze spalania osadu ściekowego. We wstępnej fazie popiół poddano ługowaniu za pomocą kwasu siarkowego, w stosunku ciecz/ciało stałe wynoszącym 2. Badano wpływ czasu ługowania i pH środowiska reakcji. Przeszkodą w pozy-

skaniu dobrej jakości nawozu jest ługowanie do roztworu, wraz z fosforem, jonów metali ciężkich. Dlatego też w drugim etapie roztwór poddano oczyszczaniu z wykorzystaniem wymiany jonowej na żywicach chelatujących oraz strącanie w postaci siarczków. Obie metody okazały się skuteczne do usuwania kadmu, niklu oraz miedzi. W ostatnim etapie strącano wodorofosforan(V) wapnia za pomocą mleka wapiennego. Autorzy wykazali, że otrzymany nawóz miał porównywalne parametry jakościowe z konwencjonalnym nawozem tego typu [12].

Hermann [14] zaprezentował wykorzystanie procesu ASH DEC do termochemicznej obróbki osadów ściekowych. Pozwoliło to na usunięcie metali ciężkich i przetworzenie popiołu z osadu ściekowego na nawóz fosforowy. Badania na instalacji pilotowej, w której przetwarzano popiół, dowiodły, że w produkcji można uzyskać dopuszczalną zawartość metali ciężkich ustalonych przez normy nawozowe [14].

4. Otrzymywanie technicznego kwasu fosforowego(V)

Obok nawozów w postaci fosforanów ważnym produktem w przemyśle fosforowym jest kwas fosforowy(V). Donatello i inni [9] badali możliwość uzyskania technicznego H_3PO_4 poprzez ługowanie popiołów z osadów ściekowych. Badano 7 różnych popiołów, jako czynnik ługujący zastosowano kwas siarkowy(VI). Założono, że fosfor występuje w popiele w postaci fosforanu(V) wapnia. Podczas ługowania zachodziła reakcja:



W ten sposób pozyskiwano techniczny kwas fosforowy(V). Badano wpływ czasu ługowania, stężenia kwasu siarkowego(VI), stosunku ciecz/ciało stałe oraz źródła popiołu z osadu ściekowego na odzysk fosforu. Optymalne warunki to minimalnie stechiometryczne zapotrzebowanie na kwas, czas reakcji 120 minut oraz stosunek ciecz/ciało stałe wynoszący 20. W tych warunkach stopień odzysku fosforu wahał się między 72 a 91%. Przesączony produkt oczyszczano, stosując wymianę kationową na kolumnie. Otrzymało 80% roztwór H_3PO_4 , który odznaczał się porównywalnymi właściwościami z kwasem technicznym.

Podobne badania prowadził Cohen [7]. Celem było określenie zapotrzebowania kwasu siarkowego(VI) do rozтворzenia fosforu z popiołu z osadu ściekowego (SSA) i popiołu ze spopielonych kości zwierząt. Zmianom poddawano ilość kwasu i jego stężenie. Optymalizację odzysku fosforu przeprowadzano również przez kontrolę pH podczas dozowania kwasu. Analiza składu SSA wykazała, że próbka zawiera 6–10% P, 7–18% Ca, 2–11% Fe oraz 3–9% Al. Skład popiołu z kości zwierząt to 18% P, 30% Ca. Aby uzyskać wydajność 85% rozpuszczonego fosforu z popiołu, należało użyć 0,39–0,78 kg kwasu na 1 kg popiołu, w zależności od stosunku kationów do fosforu. Dla popiołu z kości zwierząt ilość kwasu potrzebna do uzyskania 73% fosforu w 2 h wynosiła 0,69 kg kwasu na 1 kg popiołu. Kontrola pH podczas dozowania spowodowała zmniejszenie wykorzystania kwasu i umożliwiła większe niż 85% rozpuszczenie fosforu z popiołu SSA przy pH 2 w czasie wynoszącym 2 h.

5. Współspalanie osadów ściekowych

Oprócz spalania osadów ściekowych stosuje się również procesy współspalania z innymi materiałami. Petterson i inni [18] badali odzysk fosforu poprzez ługowanie popiołów pochodzących ze współspalania osadów ściekowych razem z drewnem. Stwierdzono, że większość fosforu zgromadzona jest w popiołach lotnych, toteż na nich powinno się rozwijać proces odzysku. Stwierdzono również, że o wiele łatwiej jest wylugować fosfor, jeżeli czynnikiem strącającym związki fosforu ze ścieków był siarczan(VI) glinu w porównaniu z siarczanem(VI) żelaza(III). Wskazują na to wartości stopnia odzysku fosforu. Dla $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wynosił on ponad 50%, podczas gdy dla $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ wartość ta osiągnęła 75–95%. pH podczas ługowania musi być niskie (ok. 1). Jeżeli roztwór po ługowaniu miałby być kierowany do pozyskania nawozów fosforowych, należy zwiększyć pH [18].

Przedmiotem badań nad odzyskiem fosforu stają się nie tylko ścieki komunalne i osady ściekowe, ale również odpady zwierzęce. Przykładowo, Kaikake i inni [16] prowadzili badania odzysku fosforu w postaci dihydratu wodorofosforanu(V) wapnia z popiołów pochodzących ze spopielenia kurzych odchodów. Zastosowano metodę polegającą na roztwarzaniu w kwasie a następnie strącaniu pod wpływem roztworu wodorotlenku sodu. Zawartość fosforu w popiele wynosiła 8%. Popiół roztwarzano w kwasie solnym, po czym strącano osad poprzez dodatek 1-molowego roztworu NaOH i stopniową zmianę pH do 3, 4 i 8. Przy pH 3 usunięto żelazo, które mogło zabarwić następne partie osadu. W tym celu konieczne było strącenie jonów żelaza za pomocą jonów fosforanowych, co spowodowało niewielkie obniżenie zawartości fosforu w roztworze. Przy pH 4 84% fosforu zawartego w roztworze zostało strącone w postaci $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Przy pH 8, 8% fosforu zawartego w roztworze zostało strącone w postaci hydroksyapatytu. Uzyskano całkowity stopień odzysku fosforu wynoszący 92% [16].

6. Zastosowanie popiołów z osadów ściekowych w materiałach budowlanych

Innym aspektem związanym ze współspalaniem osadów ściekowych jest możliwość wykorzystania popiołów z tych osadów jako alternatywnych surowców lub dodatków do materiałów budowlanych. Badania w tym kierunku prowadzi się ze względu na możliwość częściowego zastąpienia surowców budowlanych, a także zmniejszenia emisji CO_2 , np. przy procesach wypalania klinkieru cementowego. Oczywiście, zastąpienie części składników innymi prowadzi do pewnych zmian w charakterystykach materiałów budowlanych.

W pracy Kosior-Kazberuk [17] rozpatrywano możliwość zastosowania popiołów z osadów ściekowych jako składnika betonu. Biorąc pod uwagę właściwości chemiczne i fizyczne popiołów, spróbowano zastąpić naturalne kruszywo w betonie. Badania wykazały silny wpływ dodatku na właściwości fizyczne i mechaniczne uzyskanego w ten sposób materiału. W ramach badań ustalono jednak, że charakterystyki wytrzymałościowe odpowiednie dla betonu są możliwe do osiągnięcia [17].

Chang i inni [6] badali możliwość zastąpienia części materiałów budowlanych za pomocą popiołu z osadu ściekowego. Próbkę osadu spopieleno w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 800°C . Popiół zawierał metale ciężkie, m.in. Pb, Cd, Cr oraz Cu. Skład chemiczny popiołu wyrażono w zawartości SiO_2 , CaO, Fe_2O_3 oraz MgO. Wykazano, że popiół jest materiałem porowatym o nieregularnej powierzchni. Po wprowadzeniu

do zaprawy popiołu zaobserwowano wzrost zdolności adsorpcji wody. Spowodowało to obniżenie podatności na obróbkę oraz wytrzymałości na ściskanie uzyskanego materiału. Najbardziej korzystne wyniki uzyskano przy 10% dodatku popiołu z osadu ściekowego. Oprócz zdolności do adsorpcji wody, pozostałe wymagania stawiane materiałowi zostały spełnione [6].

Ze względu na dużą zawartość SiO_2 , Al_2O_3 oraz CaO , Hoi King Lam i inni [15] badali możliwość zastosowania popiołów z osadów ściekowych do produkcji klinkieru cementowego. Sprawdzano zarówno popioły z osadów ściekowych, jak i ciężkie oraz lotne popioły pochodzące ze spalania komunalnych odpadów stałych. Wykonano mieszanki z dodatkiem popiołów w różnych proporcjach. Wypalanie prowadzono w piecu laboratoryjnym przy temperaturze ok. 1400°C . Do analizy składu chemicznego i analizy faz zastosowano analizę XRD i XRF, aby porównać badane klinkiery ze zwykłym klinkierem cementu portlandzkiego. Stwierdzono, że klinkier zawierający 6% ciężkiego popiołu ze stałych odpadów komunalnych posiadał dopuszczalny skład chemiczny i w większości przypadków porównywalny ze zwykłym klinkierem cementu portlandzkiego. Wysoka zawartość fosforanów i tlenku siarki(VI) w popiołach z osadów ściekowych może stłumić formowanie się głównych faz cementu. W klinkierze z lotnym popiołem ze stałych odpadów komunalnych może wystąpić niedobór CaO , który jest niezbędny do wytworzenia alitu [15].

7. Wnioski

Niewątpliwie ze względu na dość dużą zawartość fosforu, osady ściekowe będą stanowić alternatywne źródło tego pierwiastka. Pomimo że na świecie istnieje wiele instalacji do termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych to główny problem wykorzystania popiołu, stanowiącego produkt uboczny procesu pozostaje nadal nierozwiązany. Popiół generowany w instalacjach spalania osadów ściekowych podlega składowaniu jako odpad niebezpieczny, generując dodatkowe koszty jego utylizacji.

Najnowsze raporty Unii Europejskiej potwierdzają, że zapewnienie ciągłości produkcji żywności w Europie zależeć będzie od dostępu do importowanych surowców fosforowych i ustalają, jako cele do osiągnięcia do 2020 roku, 20% obniżenie zużycia naturalnych zasobów fosforowych w łańcuchu pokarmowym jak również aż 50% redukcje jadalnych odpadów żywnościowych kierowanych na składowiska [10]. Jednocześnie Europejska Agencja do Spraw Środowiska uznała fosfor jako surowiec priorytetowy, a jako główne obszary działania w równoważeniu jego zużycia wskazała poprawę przetwarzania i wykorzystania związków fosforu, recykling i ponowne wykorzystanie fosforu z osadów ściekowych i bioodpadów oraz organicznie strat fosforu w łańcuchu pokarmowym [11].

Jak wykazano w publikacji, spopielenie i termiczna lub termochemiczna obróbka osadów ściekowych oraz ich popiołów jest obiecującą metodą produkcji surowców wtórnych do produkcji nawozów fosforowych lub technicznego kwasu fosforowego(V). Stosowane są metody polegające na spopieleniu osadów ściekowych, poddaniu popiołów termochemicznej obróbce, a następnie ługowaniu osadu kwasem, najczęściej H_2SO_4 . Fosfor w postaci jonów PO_4^{3-} , które są zawarte w roztworze po ługowaniu, strąca się w postaci nierozpuszczalnych fosforanów wapnia lub poprzez wymianę jonową odzyskuje jako techniczny kwas fosforowy(V).

Niestety, zasadniczym problemem są nadal wysokie koszty związane z procesami, co skutkuje o wiele większymi nakładami na produkty uzyskane tymi metodami niż na produkty uzyskane dotychczasowymi sposobami z kopalnych surowców. Z tego względu przedstawione technologie prowadzone są jedynie w niewielkiej skali.

Literatura

- [1] Adam C., Kley G., Simon F.-G., *Thermal treatment of municipal sewage sludge aiming at marketable P-fertilizers*, Materials Transactions, Vol. 48, Issue 12, December 2007, 3056-3061.
- [2] Adam C., Peplinski B., Kley G., Kratz S., Schick J., Schung E., *Phosphorus recovery from sewage sludge ash – Results from the EU Project SUSAN*, Osterreichische Wasser- und Abfallwirtschaft, Vol. 60, Issue 3–4, April 2008, 55-64.
- [3] Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.-G., *Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery*, Waste Management 29, 2009, 1122-1128.
- [4] CEEP Scope Newsletter, Special Edition: Chemosphere & Toulouse seminar, No. 83, December 2011.
- [5] CEEP Scope Newsletter, Special Edition, No. 41, March 2001.
- [6] Chang F.C., Lin J.D., Tsai C.C., Wang K.S., *Study on cement mortar and concrete made with sewage sludge ash*, Water Science and Technology, Vol. 62, Issue 7, 2010, 1689-1693.
- [7] Cohen Y., *Phosphorus dissolution from ash of incinerated sewage sludge and animal carcasses using sulphuric acid*, Environmental Technology, Vol. 30, Issue 11, 2009, 1215-1226.
- [8] Cornel P., Schaum C., *Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs*, Water Science and Technology, Vol. 59, Issue 6, 2009, 1069-1076.
- [9] Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R., *Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA)*, Waste Management 30, 2010, 1634-1642.
- [10] *European Commission Communication Brussels, COM(2011) 571 final*, 20th September 2011, “Roadmap to a Resource Efficient Europe” (http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/pdf/com2011_571.pdf).
- [11] *European Environment Agency (EEA) “Resource efficiency in Europe – Policies and approaches in 31 EEA member and cooperating countries”*, EEA Report No. 5/2011, October 2011 (<http://www.eea.europa.eu/highlights/publications/resource-efficiency-in-europe/>).
- [12] Franz M., *Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA)*, Waste Management 28, 2008, 1809-1818.
- [13] Gorazda K., Wzorek Z., Jodko M., Nowak A.K., *Struwit – metody wytwarzania. Część II*, Chemik 9, 2004, 317-320.
- [14] Hermann L., *Secondary phosphorus from the European fertilizer industry-quality of recovered products and their markets*, Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2008, 1003-1009.

- [15] Hoi King Lam C., Barford J.P., McKay G., *Utilization of Incineration Waste Ash Residues in Portland Cement Clinker*, Chemical Engineering Transactions, Vol. 21, 2010, 757-762.
- [16] Kaikake K., Sekito T., Dote Y., *Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash*, Waste Management, 29, 2009, 1084-1088.
- [17] Kosior-Kazberuk M., *Application of SSA as partial replacement of aggregate in concrete*, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 20, Issue 2, 2011, 365-370.
- [18] Petterson A., Amand L.-E., Steenari B.-M., *Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood – Part I: Recovery of phosphorus*, Biomass and Bioenergy, 32, 2008, 224-235.
- [19] Podedworna J., Umiejewska K., *Technologia osadów ściekowych*, OWPW, Warszawa 2008.
- [20] Werkle S., Wilk R.K., *A review of methods for the thermal utilization of sewage sludge: The Polish perspective*, Renewable Energy, 35, 2010, 1914–1919.
- [21] Wzorek Z., *Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych*, Wydawnictwo PK, Kraków 2008.