

MOŻLIWOŚCI ODZYSKU FOSFORU Z ODCIEKÓW, OSADÓW ŚCIEKOWYCH I POPIOŁÓW PO TERMICZNYM PRZEKSZTAŁCANIU OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Magda Kasprzyk¹, Magdalena Gajewska¹, Sylwia Molendowska¹

¹ Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: kasprzykmagdaa@gmail.com

STRESZCZENIE

W ostatnich latach zaobserwowano rosnącą świadomość o ograniczonych zasobach fosforu. Szacuje się, że mogą one ulec wyczerpaniu w ciągu 100 lat, przy obecnym zaawansowaniu technologii. Ponad 80% wydobywanego złoża wykorzystywane jest do produkcji nawozów sztucznych oraz w przemyśle chemicznym. Taka perspektywa zwiększa zainteresowanie recyklingiem fosforu, który może być odzyskiwany ze ścieków w fazie płynnej, z odwodnionych osadów ściekowych oraz z fazy stałej z popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych. Popioły powstałe w wyniku monospalania osadów ściekowych charakteryzują się najwyższą zawartością fosforu oraz największym potencjałem odzysku wynoszącym ponad 90%. Celem niniejszej pracy jest przegląd aktualnych metod odzysku fosforu. Przeprowadzona analiza metod służących do odzysku fosforu pozwala stwierdzić, iż każda z nich wymaga dalszych badań i udoskonalania zachodzących procesów, a wybór konkretnej metody uzależniony jest od wielu czynników.

Słowa kluczowe: odzysk fosforu, osad ściekowy, termiczne przekształcanie, popiół

POSSIBILITIES OF PHOSPHORUS RECOVERY FROM EFFLUENTS, SEWAGE SLUDGE AND ASHES FROM SEWAGE SLUDGE THERMAL PROCESSING

ABSTRACT

In recent years a growing awareness about the limited resources of phosphorus has been observed. It is estimated that they may be exhausted within 100 years, assuming the current level of technological advancement. More than 80% of the deposits is used for the production of fertilizers and in the chemical industry. This perspective increases the interest in the recycling of phosphorus, which may be recovered from effluent, dehydrated sewage sludge and from ashes after thermal conversion of sewage sludge. Ashes, as a result of sewage sludge thermal treatment, are characterized by the highest content of phosphorus and the highest recovery potential of over 90%. The aim of this paper is to present an overview of the current methods of phosphorus recovery. The analysis of methods for recovery of phosphorus shows that each of them requires further research and improvement of the processes, and the choice of a particular method depends on many factors.

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

WPROWADZENIE

W świetle obowiązujących przepisów (Dz.U. 2015 poz. 1277) z dniem 1 stycznia 2016 roku wprowadzono zakaz składowania osadów ściekowych niespełniających warunków, o jakich mowa w załączniku nr 4. W związku z tym, zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych stało się poważnym problemem ekonomicznym

i technicznym. Dotychczas, najczęściej stosowanym, ostatnim etapem zagospodarowania osadów ściekowych było ich odwadnianie i składowanie. Obecnie, osady po przetworzeniu powinny wracać do środowiska naturalnego w postaci łatwo dostępnej dla roślin. Termiczna obróbka osadów ściekowych jest obiecującą metodą odzysku fosforu i użycia go do produkcji surowców wtórnych np. nawozów, materiałów budowlanych.

Osady ściekowe są produktem ubocznym procesu oczyszczania ścieków powstającym na skutek szeregu procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych zachodzących w oczyszczalniach ścieków [Bień 2012]. Ilość osadów ściekowych w danej oczyszczalni ścieków uzależniona jest od przyjętej i realizowanej technologii oczyszczania, sposobu i stopnia oczyszczania ścieków oraz stopnia rozkładu substancji organicznych w procesie stabilizacji. Na rysunku 1 przedstawiono prognozę wytwarzania odwodnionych komunalnych osadów ściekowych.

Od roku 2009, zgodnie z założeniami Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2014 dąży się do ustanowienia przekształcania termicznego, głównym sposobem zagospodarowania osadów ściekowych w dużych oczyszczalniach ścieków. Obecnie na terenie Polski funkcjonują instalacje monospalania osadów ściekowych w technologii fluidalnej (Warszawa, Kraków, Łódź, Gdynia, Gdańsk, Bydgoszcz, Kielce) oraz rusztowej (Szczecin, Zielona Góra, Olsztyn, Łomża) [Pająk 2014, Smol i in. 2016].

Na rysunku 2 przedstawiono przewidywaną zmianę realizowanych koncepcji zagospodarowania osadów ściekowych do 2020 roku. Na początku 2010 roku najczęściej stosowanymi sposobami zagospodarowania były rekultywacja, wykorzystanie rolnicze i przyrodnicze. Znacznie mniejszy udział w zagospodarowaniu osadów ściekowych miało unieszkodliwianie termiczne. Obecnie dominują rozwiązania oparte na suszeniu i termicznym przekształcaniu osadów. Z uwagi na tendencje do odzysku materii oraz energii, osady ściekowe są postrzegane, jako alternatywne i bogate źródło tych zasobów. Niewątpliwie wtórne

wykorzystanie osadów ściekowych ma wiele korzyści, jednakże niezbędna jest dokładna i obiektywna analiza tych możliwości [Scholz 2014].

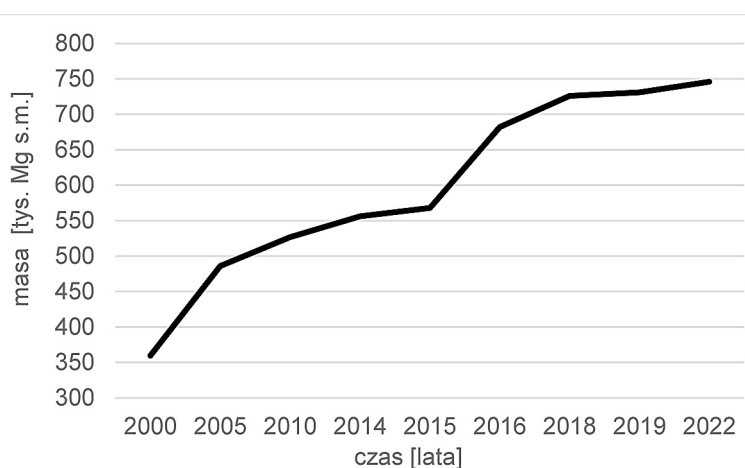
Celem pracy jest charakterystyka istniejących technologii odzysku fosforu w aspekcie potencjalnych możliwości ich zastosowania w Polsce.

MOŻLIWOŚCI ODZYSKU ZWIĄZKÓW FOSFORU

Przy wprowadzaniu nowych technologii oraz przy rozbudowie istniejących oczyszczalni ścieków, odpowiednie zagospodarowanie osadów ściekowych i recykling fosforu powinny być priorytetowym założeniem. Dotychczas powstało wiele inicjatyw badawczych związanych z odzyskiem fosforu podczas procesów przeprowadzanych w oczyszczalniach ścieków. Liderami w tej dziedzinie są Niemcy i kraje Skandynawskie. Odzysk tego pierwiastka powinien odbywać się w najbardziej ekonomiczny sposób, przy jednoczesnym ograniczeniu stężenia metali ciężkich [Bień i Bień 2015].

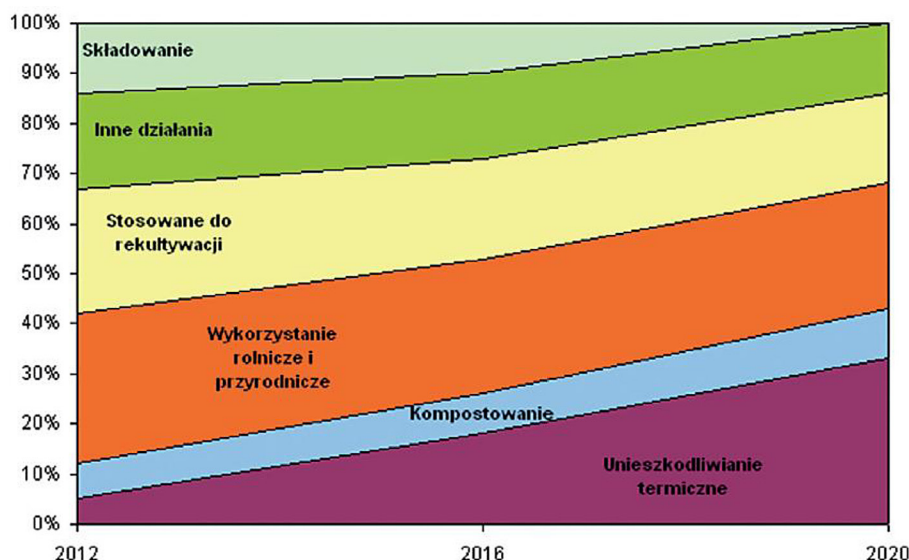
Istotnym problemem jest brak regulacji prawnych dotyczących odzysku fosforu podczas oczyszczania ścieków oraz utylizacji osadów ściekowych. Nieścistość ta umożliwia przeprowadzenie strącania fosforu związkami żelaza. Niestety podczas tego procesu fosfor tworzy z żelazem trwałe związki chemiczne, z którego odzysk fosforu jest niemal niemożliwy i nie jest on bioprzyswajalny dla roślin [Dyrektywa Rady 91/271/EWG 1991, Podewils 2014].

Odzysk fosforu z popiołów pozostałych po procesie spalania osadów ściekowych ma naj-



Rys. 1. Prognoza wytwarzania komunalnych osadów ściekowych w Polsce [KPGO 2014, GUS 2016]

Fig. 1. Prediction of municipal sewage sludge generation in Poland



Rys. 2. Planowane zmiany w strukturze odzysku i unieszkodliwiania osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w perspektywie do 2020 roku [Burzała 2014]

Fig. 2. Planned changes in the structure of sludge recovery and neutralization from municipal wastewater treatment plant in the perspective of 2020

większy potencjał pośród wymienionych poniżej możliwości (tab. 1). Pomimo wysokiej zawartości fosforu w popiołach należy pamiętać, że jest on związany chemicznie, dlatego zawartość metali ciężkich w spalanej masie organicznej jest znacznie wyższa niż w osuszonych lub odwodnionych osadach ściekowych [Berg i Schaum 2005]. Niestety, wysokie koszty inwestycyjne związane z budową spalarni, wciąż wpływają niekorzystnie na preferowany sposób odzysku fosforu.

W każdym z kolejnych procesów oczyszczania ścieków otrzymywana jest coraz mniejsza objętość substratu wykorzystywanego do recyklingu fosforu, jednak stężenie tego pierwiastka na jednostkę objętości jest coraz większe i dochodzi do 64 g P/ kg s.m. [Podewils, 2014].

Końcowymi produktami powstałymi w wyniku stosowania metod do odzysku fosforu, zawierającymi jego największe stężenia są: fosforany wapnia oraz struwit – fosforan amonowo-magnezowy (ang. MAP).

Fosforan wapnia jest korzystną formą fosforu, między innymi ze względu na bezpośred-

nie podobieństwo do fosforytów. Jako wtórny materiał jest używany przy produkcji nawozów sztucznych. Wytrącanie fosforanu wapnia wymaga przesycenia jonów fosforanowych oraz materiału wiążącego, takiego jak, piasek lub krzemian wapnia. W zależności od pH i składu roztworu, fosforan wapnia krystalizuje się w kilku odmianach. Najstabilniejszy jest hydroksyapatyt – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, jednak nie wykazuje właściwości nawozowych tak korzystnych, jak kolejna postać wytrącanego fosforu – struwit [Duley 2001, Gierlotka 2015].

Struwit, czyli uwodniony fosforan amonowo-magnezowo ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) składa się z jonów magnezu, amoniaku i fosforu w stosunku 1:1:1. Jest to najkorzystniejsza forma fosforu, biodostępna dla roślin, ponieważ składniki nawozowe uwalniane są powoli. Zmniejsza to konieczność częstego nawożenia. Do strącania struwitu wykorzystuje się chlorek amonu i sześciowodny chlorek magnezu [Gierlotka 2015, Poluszunska i Ślęzak 2015]. W celu utrzymania odpowiedniego pH dodawany jest wodorotlenek sodu lub

Tabela 1. Miejsca możliwego odzysku fosforu (Podewils, 2014)

Table 1. Places of possible phosphorus recovery

Miejsce	Stężenie fosforu	Forma	Potencjał odzysku
Ścieki – odpływ z oczyszczalni	< 0,5 mg/l	rozpuszczony	45–55%
Ciecz osadowa – odcieki	20–100 mg/l	rozpuszczony	45–50%
Odwodnione osady ściekowe	10 g/kg s.m.	biologicznie/chemicznie związany	50–60%
Popioły powstałe po spalaniu osadów	64 g/kg s.m.	chemicznie związany	~ 90%

magnezu. Optymalne pH dla procesu wytrącania struwitu wynosi 8–9. Wraz z jego wzrostem spada rozpuszczalność struwitu, a przy pH powyżej 9,5 następuje krystalizacja hydroksyapatytu [Gierlotka 2015, Poluszyńska i Ślęzak 2015]. W oczyszczalniach ścieków niekontrolowane wytrącanie struwitu jest procesem niepożądanym, który stanowi poważny problem eksploatacyjny. Podczas beztlenowej stabilizacji osadu następuje akumulacja struwitu w rurociągach. Jest to przyczyna zmniejszenia średnicy przewodów, zapychania wirników pomp oraz urządzeń odwadniających osad, tym samym zwiększeniu ulegają koszty eksploatacyjne oczyszczalni ścieków. [Poluszyńska i Ślęzak 2015].

METODY ODZYSKU ZWIĄZKÓW FOSFORU

W tabeli 2 przedstawiono metody odzysku fosforu z podziałem na jego miejsce w ciągu technologicznym oraz medium, z którego jest odzyskiwany.

Potencjalne surowce do odzysku fosforu to surowe ścieki, odcieki z odwadniania osadów ściekowych, odwodnione osady ściekowe lub popioły powstałe po spalaniu osadów ściekowych (tab. 1 i 2). Zatem teoretycznie na każdym etapie procesu oczyszczania możliwy jest odzysk fosforu. Z przedstawionej tabeli 2 wynika, że procent odzysku zmienia się od zaledwie 15% dla ścieków aż do 85% dla popiołu ze spalania osadów ściekowych. Niektórzy autorzy podają nawet wyższe potencjalnego odzysku. Według Podewils (2014) największym potencjałem odzysku charakteryzu-

je się popiół powstały po spalaniu osadów ściekowych (90%), pozostałe metody wykazują efektywność procesów na poziomie około 50%.

METODY ODZYSKU FOSFORU Z FAZY CIEKŁEJ

DHV Crystalactor

Produktem powyższego procesu fluidalnego jest pelet, który powstaje po dodaniu piasku. W technologii DHV Crystalactor wykorzystuje się ciecz osadową. Instalacja powstała w Holandii w 1994 r. w oczyszczalni ścieków Geestmeranbracht. Granulat o frakcji 0,8 – 1,0 mm jest gotowym produktem dostarczanym na rynek [Podewils 2014].

Ostara PEARL Reactor

Proces PEARL opiera swoją technologię na procesie krystalizacji. Przebiega on w reaktorze z ruchomym złożem. Produktem zachodzących reakcji jest struwit, w wyniku dodania chloru magnezu do wody procesowej. Technologię PREAL zastosowano na skalę przemysłową w oczyszczalniach w Kanadzie i USA. Produkcja fosforanu magnezowo-amonowego wynosi do 1,5 ton dziennie [Podewils 2014].

AirPrex

Technologia AirPrex jest metodą strącania fosforanów za pomocą soli magnezu. Chlorek magnezu $MgCl_2$ jest związkiem wspomagającym proces strącania i napowietrzania, dzięki któremu

Tabela 2. Zestawienie metod do odzysku fosforu [Egle i in. 2016]

Table 2. Methods for recovery of phosphorus

Ścieki /odcieki		Osady ściekowe		Popiół ze spalania osadów ściekowych	
Nazwa	potencjał odzysku	Nazwa	potencjał odzysku	Nazwa	potencjał odzysku
DXV Crystalactor	~ 40%	AQUA RECI	~ 60%	SEPHOS	b.d.
Ostara PEARL Reactor	~ 20%	Seaborne (Gifhorn)	~ 40%	BIOCON	b.d.
AirPrex	~ 15%	PHOXNAN	~ 50%	AshDec	~ 85%
Phosnix	b.d.	Metoda Stuttgardzka	~ 40%	SNB	b.d.
P-RoC	~ 27%	MEPHREC	~ 65%	RecoPhos	~ 85%
		Heatphos	b.d.	PASCH	~ 70%
		KREPRO	b.d.		
		CAMBI/KREPRO	b.d.		
		KEMICOND	b.d.		
		REPHOS	b.d.		

powstaje fosforan magnezowo-amonowy (struwit), z ang. MAP. W ten sposób pozyskuje się nawóz mineralny o wydłużonym uwalnianiu (Berliner Pflanze). Jest dobrze przyswajalny przez rośliny. Produkcja dzienna może osiągać od 0,5 do 1,5 tony [Podewils 2014].

Phosnix

Technologia ta została opracowana w Japonii i jest stosowana w trzech oczyszczalniach ścieków. Produkcja struwitu wynosi 150–550 kg dziennie. W skali przemysłowej pierwsza instalacja została uruchomiona w 1985 r. Proces polega na wykorzystaniu wody osadowej, która doprowadzana jest do reaktora. Tam dodawany jest wodorotlenek magnezu, aby dostosować stężenie magnezu oraz wodorotlenku sodu dla podwyższenia pH do poziomu 8,8. Granulat powstaje w wyniku aeracji powietrzem od dołu kolumny, gdzie dzięki krystalizacji powstaje struwit o wielkości granuli do 0,5–1,0 mm. Produkt końcowy osiąga zawartość wody poniżej 10 i może być bezpośrednio wykorzystywany jako nawóz [Podewils 2014, Gierlotka 2015].

P-RoC

Proces P-RoC jest metodą odzyskiwania fosforu bezpośrednio z fazy wodnej za pomocą krystalizacji fosforanu wapnia. Został opracowany w celu jednoczesnego usuwania i odzyskiwania fosforu ze ścieków komunalnych i przemysłowych ścieków technologicznych, przy zastosowaniu uwodnionego krzemianu wapnia. Technologia P-RoC wykazała skuteczność przy zastosowaniu wód procesowych wzbogaconych w fosfor. Ponadto dodawanie wapnia i regulacja pH okazała się niekonieczna. Do badania procesu P-RoC wykorzystano dwie reaktory: ze złożem stałym (ang. fixed bed reactor) oraz ze złożem ruchomym (ang. stirred reactor) zarówno w skali laboratoryjnej i pilotażowej.

Zawartość fosforu ogólnego w produktach wytworzonych w procesie krystalizacji wynosiła co najmniej 10–11%. Produkt wytworzony w reaktorze ze złożem stałym był podobny naturalnego fosforytu, jednak zawartość metali ciężkich była mniejsza. Powstały produkt może być stosowany jako nawóz bez dalszej obróbki. Optymalizacja procesu mieszane-go reaktora będą przedmiotem dalszych badań [Berg i in. 2005, Podewils 2014].

SUSZENIE I SPALANIE OSADU

Suszenie osadów ściekowych jest procesem pośrednim, mającym na celu przekształcenie osadów ściekowych w trwały produkt o zawartości 90% suchej masy. Wysuszony osad ściekowy nie zawiera organizmów chorobotwórczych, dlatego jest najczęściej wykorzystywany jako nawóz organiczny lub paliwo energetyczne. Proces suszenia osadu podnosi jego wartość kaloryczną w wyniku obniżenia zawartości wody. Kaloryczność osadu zależy również od zawartości substancji organicznej, na przykład osad uwodniony w 50% i zawierający 50% materii organicznej ma wartość kaloryczną równą 4 MJ/kg, zaś osad, który zawiera 75% materii organicznej przy tym samym uwodnieniu ma wartość kaloryczną na poziomie 6,5 MJ/kg. Suszenie może odbywać się w suszarkach termicznych lub solarnych. Termiczne suszenie osadów jest procesem kosztownym i często wymaga dostarczenia paliwa do spalania w postaci biogazu, gazu ziemnego lub oleju opałowego. Aby spalanie przebiegało prawidłowo, zawartość wilgoci osadu ściekowego powinna wynosić maksymalnie 70% [Rečko 2005].

Monospalanie, które umożliwia odzysk fosforu może się odbywać przy zastosowaniu jednej z technologii: spalanie w złożu fluidalnym (najczęściej stosowana), spalanie w piecach półkolumnowych, spalanie w piecach z rusztem mechanicznym, spalanie w piecach obrotowych. Spalanie w piecu fluidalnym, jest techniką doskonaloną od początku wczesnych lat sześćdziesiątych. Dzięki temu poprawiono intensyfikację wymiany ciepła między warstwą fluidalną a powierzchnią ogrzewalną. Obniżono temperaturę spalania do około 900°C i zmniejszono gabaryty kotła. Spalanie przebiega w sposób intensywny i równomierny, dzięki utrzymywaniu stałego profilu temperatury w całej objętości kotła. Piec fluidalny jest najczęściej komorą o kształcie cylindra lub prostokąta. Osady poddawane procesowi spalania wprowadzane są do złoża fluidalnego, które umieszczone jest nad rusztem. Spalaniu może ulegać zarówno osad odwodniony mechanicznie, osuszony lub w postaci granulatu. Produkt jest rozdrabniany mechanicznie przez ziarna złoża fluidalnego. Podczas tego procesu, wartość opałowa paliwa jest całkowicie wykorzystana, a objętość osadów ściekowych maksymalnie zredukowana [Pająk 2003].

Produktem powstałym po termicznej obróbce osadu ściekowego jest popiół. Spalanie osadów

ściekowych rozkłada związki organiczne, w tym potencjalnie toksyczne substancje, koncentrując zawartość fosforu. Zaletami spalania osadu ściekowego jest redukcja objętości i masy, jednak powstałe popioły zawierają fosfor w formie związanej, niedostępnej dla roślin. Popioły powstałe w wyniku spalania osadów ściekowych zawierają około 20% P_2O_5 . Zastosowanie popiołów do celów nawozowych, możliwe jest jedynie po redukcji zawartości metali ciężkich, głównie Zn, Pb i Cu [Boutoussov 2009].

METODY SUSZENIA I SPALANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

SWISS COMBI

Przykładem technologii suszenia komunalnych osadów ściekowych jest proces SWISS COMBI opracowany przez firmę W. Kunz dry-Tec AG. W zastosowanej technologii odwodniony mechanicznie osad mieszany jest z poprzednio wysuszonym osadem i suszony w bębnie obrotowym w temperaturze 400–450 °C. Po opuszczeniu bębna suchy osad o temperaturze około 90 °C, jest oddzielany od gazów i segregowany. Produkt końcowy stanowi jednorodny granulát o wielkości kilku milimetrów. Pozostałe frakcje są wykorzystywane do mieszania z mokrym osadem. Suszenie odbywa się w zamkniętej instalacji, pracującej w znacznej części w podciśnieniu [Swiss Combi – drum drying].

Osady ściekowe przekształcane są pasteryzowany granulát, który może być zastosowany jako źródło energii, bądź jako nawóz wykorzystywany do upraw rolniczych czy rekultywacji terenów. Wysuszony osad ściekowy zawiera minimalną ilość pyłu, ponad 90% substancji stałych, jest pozbawiony patogenów [Swiss Combi – drum drying].

BIOCON

Proces BIOCON jest przykładem metody składającej się z dwóch modułów: suszącego i spalającego. Możliwe jest suszenie osadów ściekowych o zawartości suchej masy powinna wynosić 10–30%. Osady poddawane są temperaturze 180 °C, a następnie 80–100 °C na dwóch suszarkach taśmowych. Cały proces trwa ponad 60 min, a osad jest wolny od patogenów. Proces spalania odbywa się w kotle rusztowym z ruchomym

rusztem, paliwo do spalania (biogaz, olej opałowy) podaje się podczas rozruchu i zatrzymania instalacji. Spaliny kierowane są do komory dopalania, wymiennika ciepła i filtrów oczyszczających je przed wyrzutem z komina [Środa i in. 2013, Broszura BioCon].

Osad wysuszony w procesie BIOCON posiada ok. 90% s.m. i postać niejednorodnego granulatu. Istnieje możliwość odzysku ok. 30% energii włożonej do procesu w postaci ciepłej wody obiegowej. Wysuszony osad jest całkowicie zhigienizowany i może być stosowany jako nawóz lub spalany [Broszura BioCon].

PYRODYN

Proces PYRODYN zapewnia suszenie oraz spalanie osadów. W trakcie tego procesu rozgrzany piasek ze złoża fluidalnego jest częściowo usuwany w celu wymieszania go z osadami. Wówczas następuje odparowanie wody. Następnie produkt poddawany jest spalaniu. Piasek po oddzieleniu od popiołu ponownie trafia do obiegu spalania osadu ściekowego. Proces zapewnia możliwość spalania osadów ściekowych o zawartości s.m. wynoszącej 18% [Chodur 2009, Środa i in. 2013].

PYROFLUID™

Proces PYROFLUID™ jest technologią spalania w złożu fluidalnym. Osad powinien być suszony do zawartości 30–35% s.m. Zaletą procesu jest utrzymywanie materiału spalającego w stanie zawieszenia w komorze spalania (temperatura – 750 °C), co zapewnia wymieszanie złoża oraz kontakt ze spalaniem czynnikiem. Paliwo dostarczane jest podczas rozruchu oraz do komory dopalającej (temperatura – 850 °C, zatrzymanie – 2s). Schłodzone spaliny oczyszczane są metodą mokrą lub suchą [Chodur 2009, Środa i in. 2013].

METODY ODZYSKU FOSFORU Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH

AQUA RECI

Technologia AQUA RECI przebiega w warunkach nadkrytycznych wody (Supercritical Water Oxidation). Polega ona na utlenieniu osadów ściekowych, w obecności czystego tlenu, do produktów gazowych. Fosfor wytrącony jest w po-

staci wodorofosforanu wapnia. Wysokie pH > 13 zapewnia nierozpuszczalną formę metali ciężkich. Potencjał odzysku fosforu oceniany jest na 70% [Egle i in. 2015, Petzet i in. 2012, Poluszyńska i Słęczak 2015].

SEABORNE (Gifhorn)

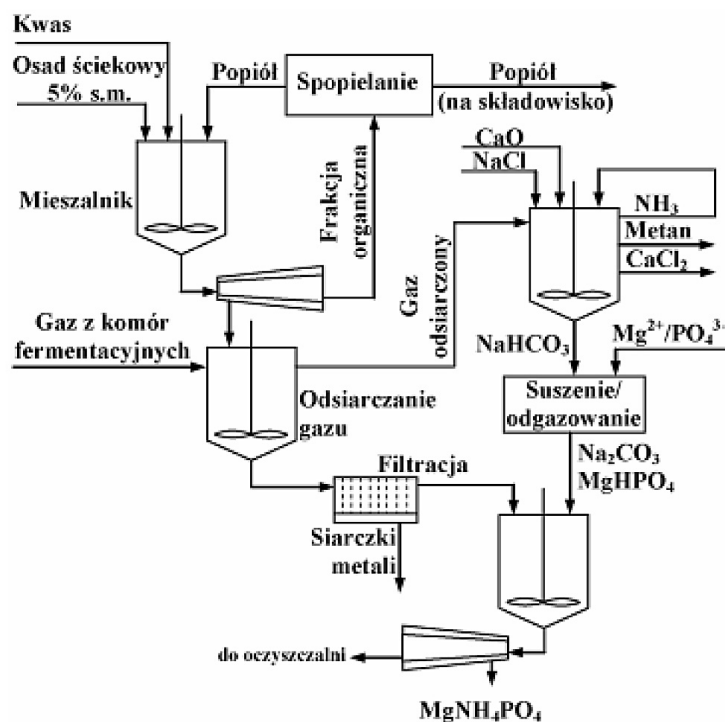
Technologia Seaborne to instalacja przemysłowa zastosowana w oczyszczalni ścieków Gifhorn, która zakłada kompleksową obróbkę osadów ściekowych wraz z oczyszczaniem biogazu, recyklingiem fosforu i azotu (rys. 3). Proces Seaborne (obecnie funkcjonuje pod nazwą Gifhorer) składa się z czterech etapów: ługowanie kwasem – ekstrakcja, usunięcie metali ciężkich i w dwóch fazach odzyskiwane są substancje odżywcze, w tym wytrącanie struwitu. Dodatkowo technologia uwzględnia etap do usuwania azotu w postaci siarczku amonu. Przefermentowane osady ściekowe są mieszane z popiołami powstałymi podczas termicznej obróbki osadów ściekowych i poddawane działaniu kwasu siarkowego w celu obniżenia pH do 4,5. Wówczas następuje uwalnianie biologicznie związanego fosforu z fazy stałej osadu. W reaktorze następuje wytrącenie metali ciężkich w postaci siarczków metali, dzięki dodaniu siarczku sodu. Proces ten

odbywa się przy podwyższonym pH (do wartości 5,6). Krystalizacji struwitu możliwa jest przy pH równym 9,0, w tym celu dodawane są wodorotlenki sodu i magnezu. Szacuje się 40% odzysk fosforu z osadów ściekowych. Gotowy produkt zawiera 28% P_2O_5 oraz znaczące ilości hydroksyapatytu, natomiast stwierdzono brak występowania metali ciężkich [Egle i in. 2015, Gierlotka 2015, Podewils 2014].

Technologia Gifhorn jest kosztowna z uwagi na trudności z dostosowaniem pH do odpowiedniego etapu. Całkowity koszt inwestycji oszacowano na 7,5 mln euro [Bayerle 2009].

PHOXNAN

Technologia PHOXNAN łączy ekonomicznie i ekologicznie korzystny odzysk fosforu. Przebiega w dwóch etapach. Osady ściekowe podawane są przy ciśnieniu 12–28 bar, temperaturze 160–220°C i kwaśnym pH < 1,5, w wyniku dodania kwasu siarkowego. Wówczas następuje proces utleniania osadów ściekowych w czystym tlenie zwany procesem LOPROX (rys. 4). Zapewnia to znaczny stopień redukcji zawartości związków organicznych, wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA), farmaceutyków i organicznych mikrozanieczyszczeń, a fosfo-



Rys. 3. Schemat procesu Seaborne [Berg i Schaum 2005, Wzorek 2008]

Fig. 3. Seaborne process flow chart



Rys. 4. Schemat procesu PHOXNAN [Blöcher i in. 2012, Poluszyńska i Słęczak 2015]

Fig. 4. PHOXNAN process flow chart

rany występują w postaci H_2PO_4 i H_3PO_4 . Drugim etapem technologii PHOXNAN są procesy membranowe: ultrafiltracja (oddzielenie cieczy od substancji stałych) oraz nanofiltracja. Z filtratu bogatego w fosforany wytrąca się struwit, natomiast z otrzymanego po nanofiltracji koncentratu strącane są metale ciężkie, a następnie zwracane do oczyszczalni ścieków. Potencjał odzysku fosforu oceniany jest na 50% [Blöcher i in. 2012, Egle i in. 2015, Gierlotka 2015, Poluszyńska i Słęczak 2015].

Metoda Stuttgardzka

Technologia ta została opracowana w skali laboratoryjnej, która polega na strącaniu fosforu w postaci struwitu z przefermentowanych osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków, w której usuwanie fosforu przebiega przy użyciu soli żelaza. W 2011 roku powstała instalacja pilotażowa w oczyszczalni ścieków w Offenburgu. Dzienna produkcja struwitu wynosi ok. 50 kg [Podewils 2014].

MEPHREC

Proces Mephrec jest instalacją pilotażową do odzysku fosforu z osadów ściekowych. Technologia ta zakłada odzysk fosforu i energii z osuszonego osadu ściekowego. Zaletą tej technologii jest możliwość zastosowania do różnych odpadów zawierających fosfor. Odwodnione osady ściekowe są brykietowane, upłynniane, a następnie zgazowywane w temperaturze 2000 °C. W wyniku tego procesu fosfor wzbogaca żużel mineralny, natomiast metale ciężkie ulegają redukcji. Mephrec jest przykładem technologii, dzięki której odzysk fosforu można zastosować dla osadów ściekowych, jak i popiołów powsta-

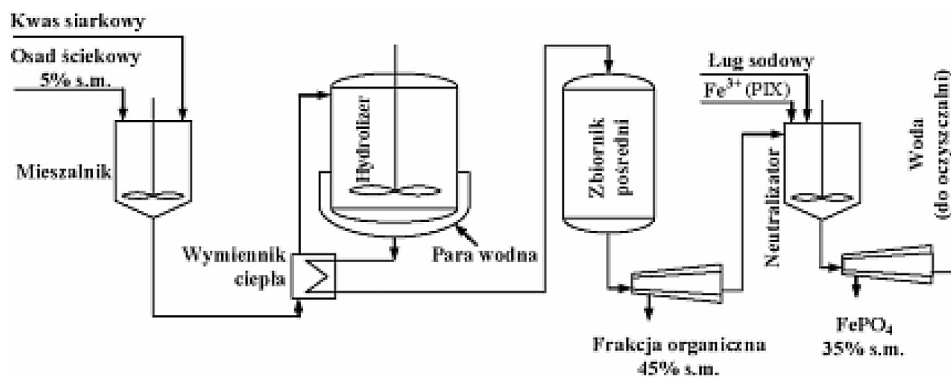
łych po termicznej obróbce osadów ściekowych. Powstający granulit jest wysoko przyswajalnym nawozem o dużej zawartości fosforu. Potencjał odzysku fosforu oceniany jest na 60–80% w zależności od jakości osadu ściekowego [Podewils 2014, Egle i in. 2015].

Heatphos

Proces ten opiera się na uwalnianiu polifosforanów z osadu czynnego w wyniku działania ciepła, bez naruszania struktury włókien czy błon komórek. Początkowo należy trzykrotnie zagęścić biologiczny osad nadmierny, który kierowany jest przez wymiennika ciepła i w zbiorniku podgrzewany do temperatury 70–90°C przez ok. 1 godzinę. Następnie osad zostaje schładzany do temperatury otoczenia (odzysk energii na wymienniku ciepła). W wyniku odwirowania następuje oddzielenie faz, a wolne związki fosforu są strącane dzięki dodaniu $CaCl_2$ do fazy ciekłej. Osad poddawany procesowi Heatphos był bogaty w fosforany (ok. 4–6 mg P/l), natomiast wydajność gotowego produktu wynosiła 70 kg/l, w tym fosforu ok. 10 kg P/d. Do wad procesu zaliczyć można koszty ogrzewania osadu nadmiernego. Problem ten można jednak rozwiązać w oczyszczalniach produkujących biogaz, wykorzystując go w procesie ogrzewania osadu [Gierlotka 2015, Egle i in. 2015].

KREPRO

Proces KREPRO opracowany został przez firmę Kemira (Kemwater REcycling PROcess). Technologia ta polega na termicznej hydrolizie osadów ściekowych w środowisku kwasu siarkowego (rys. 5). Warunkiem koniecznym jest zagęszczenie osadów ściekowych do 5–7% s.m.



Rys. 5. Schemat procesu KREPRO [Berg i Schaum 2005, Wzorek 2008]

Fig. 5. KREPRO process flow chart

Po zmieszaniu z kwasem siarkowym wartość pH powinna oscylować w zakresie 1–3. Następnie zawiesina ogrzewana jest w reaktorze do temperatury 140 °C przez około 30–40 minut. Hydrolizie ulega ponad 40% materii organicznej, która w późniejszym etapie może być wykorzystana jako źródło węgla w procesie denitryfikacji. Większość związków nieorganicznych ulega rozpuszczeniu. Pozostała część zawiesiny jest rozdzielana w procesie odwirowania. Powstały roztwór kierowany jest do reaktora, w którym na skutek wzrostu pH, wytrącają się ortofosforany [Berg i Schaum 2005, Poluszyńska i Ślęzak 2015, Wzorek i in. 2006].

CAMBI/KREPRO

Modyfikacją technologii KREPRO do odzysku fosforu z osadów ściekowych jest proces CAMBI/KREPRO. Wykorzystuje on hydrolizę osadów ściekowych o zawartości 20% suchej masy. Dodatkowo nadmiar jonów Fe^{3+} jest zwracany do neutralizatora lub wykorzystywany jako koagulat w oczyszczalni ścieków [Duley 2001, Wzorek i in. 2006, Poluszyńska i Ślęzak 2015].

KEMICOND

Kolejną technologią odzysku fosforu z osadów ściekowych, opartą na technologii KREPRO jest proces KEMICOND. Głównymi założeniami tej metody jest hydroliza osadu ściekowego w obecności nadtlenu wodoru, pH w zakresie 3–4 oraz temperaturze 20°C. Dzięki obecności wody utlenionej nie zachodzi redukcja jonów żelaza do jonów żelaza (II), a sprawność odwodnienia osadów wzrasta do poziomu 45% s.m. [Duley 2001, Poluszyńska i Ślęzak 2015].

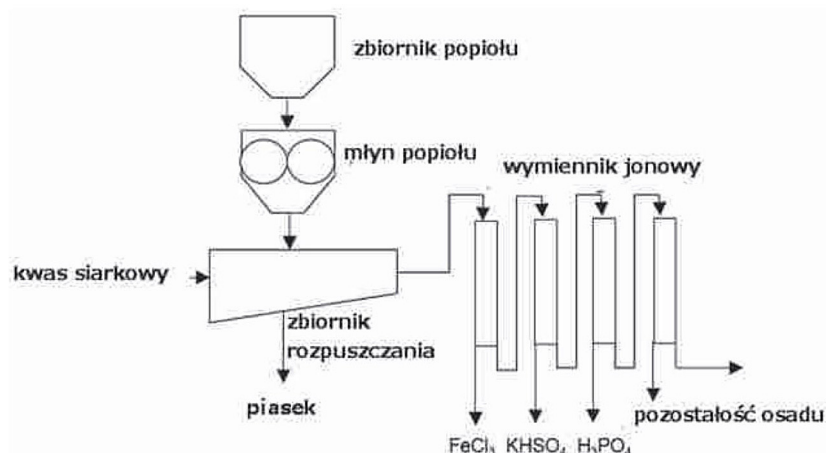
REPHOS

Proces ten również przyczynia się do odzysku fosforu w postaci struwitu. Technologia REPHOS znalazła zastosowanie w oczyszczalni ścieków zakładów mleczarskich. Woda po procesach produkcyjnych zawiera duże ilości materii organicznej oraz fosforu. Beztlenowy proces oczyszczania ścieków umożliwia ograniczenie zużycia związków chemicznych oraz produkcji osadów ściekowych. Technologia może być stosowana w przemyśle charakteryzującym się ściekami o wysokim stężeniu związków organicznych (np. przemysł spożywczy) [Podewils 2014].

METODY ODZYSKU FOSFORU Z POPIOŁÓW ZE SPALANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

BIOCON

W procesie BIOCON do odzysku fosforu wykorzystywany jest popiół ze spalania osadów ściekowych (rys. 6). Osady ściekowe spalane są w piecu rusztowy przez około 2 sekundy w temperaturze 850 °C. Popiół poddaje się działaniu kwasu siarkowego do pH ok. 1. Proces ten składa się z trzech etapów: osuszanie osadu ściekowego, spalanie osadu ściekowego i odzysk przy użyciu wymienników jonowych. Roztwór przechodzi przez szereg wymienników jonowych. Pierwszy z nich to wymiennik kationowy, oddzielający jony żelaza, kolejny wymiennik anionowy oddziela jony potasowe, a po regeneracji z kwasem siarkowym tworzy się wodorosiarczan potasu. Trzeci wymiennik anionowy oddziela jony fosforu, tworząc strumień kwasu fosforowego.



Rys. 6. Schemat procesu BIOCON [Levlin 2001, Poluszyńska i Ślęzak 2015]
 Fig. 6. BIOCON process flow chart

W ostatnim etapie na wymienniku kationowym usuwane są chlorki metali ciężkich. Należy zaznaczyć, że metoda BIOCON postrzegana jest jako nieekonomiczna, ze względu na duże stężenia jonów w wymiennikach i ich częste regeneracje. Metoda ta została przetestowana w skali pilotażowej w oczyszczalni w Brønderslev w Danii [Duley 2001, Poluszyńska i Ślęzak 2015].

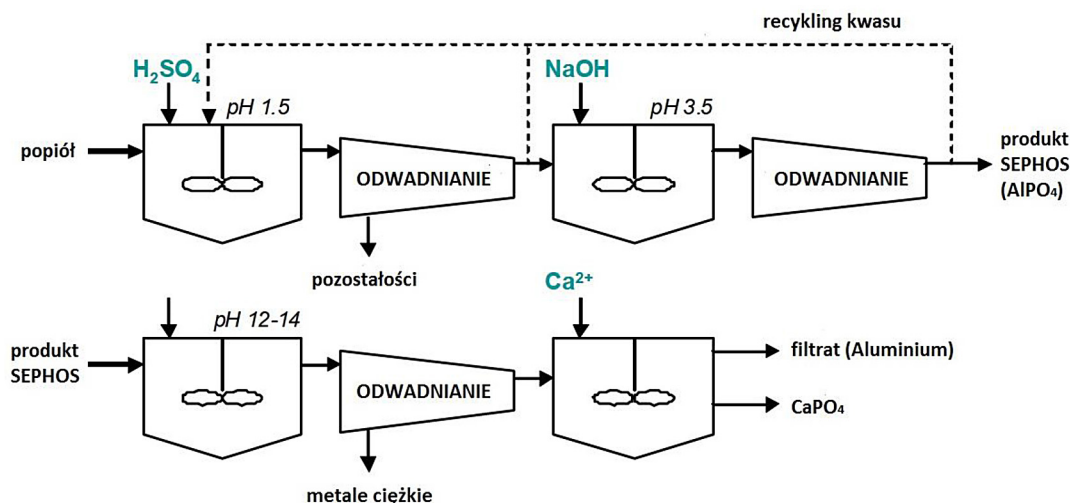
SEPHOS

Technologią odzyskiwania fosforu z popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych jest SEquential precipitation PHOSphorus (SEPHOS) (rys. 7). Popiół z procesu oczyszczania ścieków z wykorzystaniem jonów glinu jest mieszany z kwasem siarkowym w śro-

dowisku o $\text{pH} < 1,5$. Po oddzieleniu zawiesiny, pH wzrasta dodając wodorotlenek sodowy. Produktem wytrącania jest AlPO_4 wraz z większością metali ciężkich zawartych w popiele [Berg i Schaum 2005, Poluszyńska i Ślęzak 2015].

Wadą procesu SEPHOS jest niska jakość produktu końcowego. Przez wysoką zawartość glinu produkt końcowy nie może być wykorzystywany w rolnictwie, ze względu na niekorzystny wpływ tego pierwiastka na system korzeniowy roślin oraz potencjalnie szkodliwe działanie na organizm człowieka [Adam 2009].

Prace badawcze nad procesem SEPHOS doprowadziły do powstania jego zaawansowanej wersji, w której odzyskuje się fosforan wapnia, który może być stosowany w rolnictwie. Rozpuszczenie fosforanu glinu oraz oddzielenie me-



Rys. 7. Schemat procesu SEPHOS oraz rozbudowanego procesu SEPHOS [Schaum i in. 2005, Poluszyńska i Ślęzak 2015]

Fig. 7. SEPHOS process and advanced SEPHOS process flow charts

tali ciężkich jest możliwe w wyniku podwyższenia pH do wartości 12–14. Z otrzymanego w ten sposób roztworu możliwe jest wytrącenie fosforanu wapnia poprzez dodanie CaO [Duley 2001, Poluszyńska i Ślęzak 2015].

Analiza produktu końcowego rozszerzonej technologii SEPHOS wykazała, że ma on zawartość fosforu na poziomie 12%, a usunięto około 90% zawartości metali ciężkich, w porównaniu do podstawowego procesu SEPHOS, w którym zawartość metali ciężkich wynosiła 70% [Schaum i in. 2005].

ASH DEC

Technologia ASH DEC zakłada odzysk fosforu z popiołu powstałego w procesie monospalania osadów ściekowych. Powstały produkt jest stabilny, bez zawartości metali ciężkich, gotowy do wykorzystania rolniczego. W pierwszym etapie popiół jest transportowany do reaktora termalnego i poddany działaniu temperatury z zakresu od 1000 °C do 1050 °C przez 20 minut. W tej temperaturze metale ciężkie takie jak rtęć, kadm, ołów, miedź i cynk reagują z solami i ulegają odparowaniu. Jednocześnie trudno rozpuszczalne związki fosforu ulegają przekształceniu do formy łatwo przyswajalnej dla roślin [Berg i Schaum 2005].

Proces można podzielić na dwa etapy. Pierwszy z nich trwa 30 minut w temperaturze 300°C, mając na celu osuszenie i podgrzanie granulatu. Później następuje wzrost temperatury powyżej 1000°C. Wówczas temperatura wrzenia chlorków metali ciężkich zostaje przekroczona i zostają one oddzielone od granulatu. Optymalny czas tej fazy nie powinien przekraczać 20 min [SUSAN 2009].

Zaletami technologii ASH DEC jest relatywnie niski koszt odzysku fosforu z popiołów, wysoka wydajność (ok. 20% P₂O₅) oraz zgodność z wymaganiami Unii Europejskiej z zakresu produkcji nawozów sztucznych. Produkt końcowy uzyskał licencję pod nazwą PhosKraft, jako wysokogatunkowy nawóz sztuczny do wykorzystania rolniczego. W procesie usuwane jest ponad 99% metali ciężkich takich jak Cd, Hg, Pb, i ponad 90% Cu i Zn oraz ponad 50% Sn i Mb. Około 75% związków alkalicznych jest odzyskiwane i używane ponownie. Do wad możemy zaliczyć emisje gazów, złożoność procesu oraz wysokie nakłady energetyczne [Berg i Schaum 2005, Henclik 2014, Podewils 2014, SUSAN 2009].

Proces ASH DEC po raz pierwszy został wykorzystany na skalę przemysłową w 2009 roku, gdy zakończono budowę oczyszczalni ścieków w Leoben. Instalacja ta została zaprojektowana do obróbki 7–10 ton popiołu na dobę przy założeniu ciągłej pracy, a dobowa wydajność dochodzi do 7 ton gotowego do sprzedaży nawozu. Konsumpcja energii nie przekracza 800 kWh/t, a średnia wartość wynosi 695 kWh/t [Podewils 2014].

Całkowite koszty inwestycyjne instalacji wynoszą 10–13 mln euro w zależności od oczekiwanego produktu końcowego. Szacowane dochody ze sprzedaży produktu końcowego wynoszą 8,5–18 mln euro w zależności od pozycji rynkowej, a koszt całej instalacji powinien zwrócić się w ciągu 2,7–3,5 roku [SUSAN 2009].

Slivberwerking Noord-Brabant (SNB)

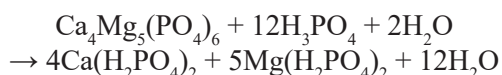
Jest to proces wykorzystujący popioły ze spalania osadów ściekowych do odzysku fosforu. Około 27% osadów wytworzonych w Holandii (ok. 430 tys. ton osadów rocznie) poddawanych jest suszeniu do zawartości wody 60%, a następnie spalanych w temperaturze 850–950 °C w instalacji termicznej SNB (kotły ze złożem fluidalnym) w Moerdijk. Powstałe popioły zawierają w 1 kg ok. 80 g fosforu. Taki produkt sprzedawany jest firmom zajmującym się odzyskiem fosforu. Technologia oceniana jest jako energochłonna i nieekonomiczna, ponieważ sama nie rozwiązuje problemu, jakim jest recykling fosforu [Cordell 2009, Gierlotka 2015, Podewils 2014].

RecoPhos

RecoPhos to technologia odzysku fosforu z popiołów powstałych w wyniku z monospalania osadów ściekowych, stosowana na skalę przemysłową. Zawartość P₂O₅ w popiołach może wynosić do 22%. W procesie RecoPhos, łatwo przyswajalny fosfor, powstaje w wyniku reakcji popiołów z kwasem fosforowym. Innowacyjnością tej technologii jest wprowadzenie reaktora InduCarb, w którym złożo węglowe ogrzewane jest indukcyjnie. Konstrukcja reaktor obejmuje szybkie usuwanie gazu z gorącego obszaru, co prowadzi do efektywniejszego odparowania fosforu [Arnout i Nagels 2016, Egle i in. 2015].

Zredukowany fosfor odparowuje bez reakcji z innymi związkami. W fazie końcowej

fosfor utlenia się do kwasu fosforowego. Proces ten można zapisać reakcją [Egle i in. 2015, Weigand i in. 2013]:



Szybka redukcja fazy gazowej była zapewniona przez otwarty system, w którym gaz jest usuwany w sposób ciągły. Zaobserwowano powstawanie przewidywanych form fosforu w postaci gazu, związku żelaza i fosforu oraz całkowitą redukcję osadu. Usuwanie fosforu w fazie gazowej przebiega dzięki zapewnieniu odpowiednio wysokich temperatur. Modelowe wyniki były zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Proces RecoPhos stosowany był jako instalacja pilotażowa (marzec 2012 – luty 2015) [Arnout i Nagels 2016].

PASCH

Metoda PASCH polega na odzysku fosforu w postaci fosforanu wapnia ze spopielonego osadu ściekowego. Aby zwiększyć rozpuszczalność fosforu stosowany jest roztwór HCl o stężeniu 8%. Wykazano, że wówczas możliwe jest osiągnięcie rozpuszczalności fosforu równej 90%. W przypadku zastosowania NaOH wynosiła do 25%, H_3PO_3 do 50%, a H_2SO_4 do 80% [Montag 2009]. Rozpuszczalność fosforu najlepiej przebiega z temperaturze w zakresie 35–40 °C. W prowadzonych doświadczeniach stwierdzono, że wyższe temperatury wpływają niekorzystnie na cały proces, ponieważ wraz z temperaturą wzrastało stężenie uwalnianego żelaza. Po ługowaniu kwasem, roztwór kierowany jest do mieszalnika, gdzie zachodzi oddzielenie osadu. Filtrat zawierający fosfor, wapń i związki metali jest poddawany ekstrakcji w fosforanem tributylu (TBP). W trakcie tej reakcji trwającej 15 minut, następuje redukcja metali ciężkich o ponad 95% oraz żelaza o ponad 90%. Końcowym etapem procesu PASCH jest wytrącanie fosforanów w postaci struwitu lub fosforanu wapnia. Zawartość fosforu w produkcie końcowym wynosi około 16%, a potencjał odzysku określany jest na 70–80% [Montag 2009, Egle i in. 2015].

Całkowite koszty roczne związane z utrzymaniem instalacji do odzysku fosforu w procesie PASCH wynoszą około 4 mln euro. Pierwsza zaprojektowana instalacja pilotażowa odzyskuje około 1 700 t fosforu rocznie, a koszt odzysku 1 kilograma fosforu jest relatywnie niski i wynosi 3 euro [Montag 2009].

PODSUMOWANIE

Fosfor w ściekach, odciekach, osadach ściekowych i popiołach po spalaniu osadów ściekowych, charakteryzuje się wysokim potencjałem do odzysku. Przedstawione w pracy metody odzysku fosforu wskazują, że istnieje wiele możliwości recyklingu tego pierwiastka i jego wtórne wykorzystanie głównie w rolnictwie. Pozwoli to ograniczyć zużywanie naturalnych zasobów fosforu, które wciąż się kurczą.

Z uwagi na wyższy potencjał recyklingu (90%), fosfor w większej ilości mógłby być odzyskiwany z popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych. Według danych GUS od 2000 roku nastąpił wzrost zainteresowania termicznymi metodami unieszkodliwiania osadów ściekowych z 1,5% do 14% w 2015 roku. Niestety to wciąż niewiele, jednak Program Operacyjny Infrastruktura i Środowisko 2014–2020 wskazuje perspektywę na poziomie 50%.

Technologie odzysku fosforu występują głównie w skali pilotażowej i laboratoryjnej, a te sprawdzone w skali przemysłowej charakteryzują się wysokimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Metody odzysku fosforu nie wykazują korzyści pod względem ekonomicznym, ponieważ jednostkowe koszty produkcji fosforu przyswajalnego przez rośliny, w porównaniu z cenami nawozów dostępnych na rynku wciąż są kilkukrotnie wyższe. Jednak perspektywa ograniczonych złóż skał fosforowych wskazuje na zmniejszenie tej różnicy i opłacalność recyklingu fosforu w ciągu najbliższych 20 lat.

LITERATURA

1. Adam C. 2009. Techniques for P-recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ashes – an overview. Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009. Berlin.
2. Arnout S., Nagels E. 2016. Modelling thermal phosphorus recovery from sewage sludge ash. *Calphad* 55, 26–31.
3. Bayerle N. 2009. P-Recycling in Gifhorn mit dem modifizierten Seaborne-Prozess. Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009. Berlin.
4. Berg U., Knoll G., Kaschka E., Kreutzer V., Donert D., Weidler P.G., Nüesch R. 2005. P-RoC-

- Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallisation of Calcium Phosphate Compounds. *Journal of residuals science and technology* 4(3), January 2005.
5. Berg, U., Schaum, C., 2005. Recovery of phosphorus from sewage sludge and sludge ashes – applications in Germany and Northern Europe. In: *Proceedings of the 1. National Sludge Symposium*, 23–25 March 2005, Izmir, Turkey.
 6. Bień J.D. 2012. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15 (4), 439–449.
 7. Bień J.D., Bień B. 2015. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi w obliczu zakazu składowania po 1 stycznia 2016. *Inżynieria Ekologiczna* 45, 36–43.
 8. Blöcher C., Niewersch C., Melin T. 2012. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Research* 46 (6), 2009–2019.
 9. Boutousov M. 2009. Thermal process for separating heavy metals from ash in agglomerated form. US 2009183543 (A1).
 10. Broszura BIOCON. http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/vwst-poland/ressources/files/1/7681-Broszura_BioCon_PL.pdf [dostęp 03.03.2017]
 11. Burzała B. 2014. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych jako jedna z metod ich utylizacji. *Nowa Energia* 1 (37), 29–32.
 12. Chodur M. 2009. Aspekty energetyczne spalania osadów ściekowych. *Wodociągi – Kanalizacja* 5, 76–77.
 13. Cordell D., Rosemarin A., Schröder J. J., Smit A. L. 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options, *Chemosphere*, 84, 6, 2, 747–758.
 14. Duley B. 2001. Recycling Phosphorus by recovery from sludge. *Second International Conference on recovery of phosphorus from sewage and animal wastes*. Noordwijkerhout.
 15. Dyrektywa Rady z dnia 21 maja 1991 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych (91/271/EWG)
 16. Egle L., Rechberger H., Krampe J., Zessner M. 2015. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment* 571, 522–542.
 17. Egle L., Rechberger H., Zessner M. 2015. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling* 105, 325–346.
 18. Gierlotka K. 2015. Odzysk fosforu z osadów ściekowych – motywacja i przykładowe rozwiązania technologiczne. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 10/2015, 368–373.
 19. Henclik A., Kulczycka J., Gorazda K., Wzorek Z. 2014. Uwarunkowania gospodarki osadami ściekowymi w Polsce i Niemczech. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 17(2), 185–197.
 20. Levlin E. 2001. Recovery of phosphate from sewage sludge and separation of metals by ion exchange. Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. http://rymd.lwr.kth.se/personal/personer/levlin_erik/Ionexchn.pdf
 21. Montag D. 2009. The PASH process for P-recovery and overview of the German Funding Programme Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus, *Baltic* 21, September 28th, Presentation. Berlin, Germany.
 22. Ochrona środowiska 2015. *Roczniki statystyczne GUS*, Warszawa, 2016.
 23. Pająk T., Wielgoński G. 2003. Współczesne technologie suszenia i spalania osadów ściekowych – kryteria i uwarunkowania wyboru technologii. *Nowe Spojrzenie na Osady Ściekowe – Odnawialne Źródła Energii*. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 2003.
 24. Pająk T. 2014. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych wobec wyzwań roku 2016. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 17 (3), 363–376.
 25. Petzet S., Peplinski B., Cornel P. 2012. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research*, 46, 3769–3780.
 26. Poluszuńska J., Ślęzak E. 2015. Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych. *Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych* 21 (18), 7–21.
 27. Podewils W. 2014. Recykling fosforu w Niemczech – stan aktualny i perspektywy”. *Wodociągi – Kanalizacja* 1 (119), 26–30.
 28. Rećko K. 2005. Termiczna utylizacja osadów ściekowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2, 17–24.
 29. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach, (Dz.U. 2015 poz. 1277)
 30. Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N. 2005. Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash, 9 12 August 2005. *Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, Johannesburg, South Africa.
 31. Scholz, R.W., Roy, A.H., Brand, F.S., Hellums, D.T., Ulrich, A.E. 2014. *Sustainable Phosphorus Management: A Global Transdisciplinary Roadmap*. Springer, Berlin.

32. Smol, M. Kulczycka, J. Gorazda, K. Wzorek, Z. 2016. Odzysk fosforu ze spopielonych osadów ściekowych – przykład dobrych praktyk w gospodarce o obiegu zamkniętym Wodociągi – Kanalizacja, 12 (154), 48- 50.
33. Slibverbrandingproces 2015 – Slibverwerking – N. V. Slibverwerking Noord-Brabant
34. <http://www.snb.nl/slibverwerking/slibverbrandingsproces-2015/1939> [dostęp 07.07.2015]
35. SNB verbrandt zuiveringsslib van rioolwaterzuiveringen. <http://www.snb.nl/fosfaat/fosfaatterugwinning/terugwinning-bij-slibverwerking/1782> [dostęp 07.07.2015].
36. SUSAN. Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery. Final Activity Report. February 2009 http://cordis.europa.eu/docs/publications/1206/120694461-6_en.pdf [dostęp 28.02.2017]
37. Swiss Combi – drum drying <http://www.swisscombi.com/swisscombi2.html> [dostęp 23.03.2017]
38. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H. 2013. Methods of disposal of sewage sludge. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 15 (2), 33–50.
39. Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, *Monitor Polski* Nr 101, poz. 1183.
40. Weigand H., Bertau M., Hübner W., Bohndick F., Bruckert A. 2013. RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash. *Waste Management* 33 (3): 540–544.
41. Wzorek Z. 2008. Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
42. Wzorek Z., Jodko M., Gorazda K., Rzepecki T. 2006. Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 19, 39–50.