

## MOŽNOSTI ZNOVUZÍSKANIA FOSFORU Z ODPADOVEJ VODY NA ČISTIARNI ODPADOVÝCH VÔD

STANISLAVA KECSKÉSOVÁ, BIBIÁNA KOŽÁROVÁ,  
ANNA GREŇČIKOVÁ a MILOSLAV DRTEL

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

stanislava.vlckova@stuba.sk

Došlo 17.4.19, prijaté 12.9.19.

**Kľúčové slová:** čistiareň odpadových vôd, kalové vody, biologicky vyčistené odpadové vody, technológie znovuzískavania fosforu z odpadovej vody, struvit a hydroxylapatit

### Obsah

1. Úvod
2. Získavanie a recyklácia fosforu z odpadovej vody na ČOV
3. Procesy zrážania a kryštalizácie
4. Sorpčné procesy
5. Záver

### 1. Úvod

Fosfor (P) sa vzhľadom na svoju nevyhnutnosť pre všetky formy života stáva čoraz častejšie diskutovaným. Prispieva k tomu nielen zvýšený dopyt po potravinách (cca 90 % P sa spotrebuje ako hnojivo a prídavok do krmív), ale aj neehospodárne nakladanie s P a správy o dostupných zásobách P. Tieto informácie sa zatiaľ líšia (od 50–100 rokov až do 300–400 rokov<sup>1,2</sup>), pričom v cit.<sup>3</sup> sa píše: „nedostatok P by nemal byť celosvetový problém pre najbližšie generácie“. V Európskej únii (EÚ) ale tomu tak nemusí byť, keďže až 90 % P sa do EÚ dováža<sup>3</sup>. Ďalšími rizikami sú zmeny v cenách (za posledných 10 rokov sme zaregistrovali až 7násobné zmeny cien P-hornín<sup>3</sup> a 4násobné zmeny v cenách P-hnojív<sup>4</sup>). Problémom je aj zvyšujúca sa cena na dopravu do EÚ (spotreba energie na tonu P-hnojivá je cca 2,4 GJ, pričom s dopravou stúpne až na 5 GJ a zároveň viac dopravy znamená ďalšiu spotrebu P na hnojenie plodín pre biopalivá). Z týchto dôvodov prijala Komisia EÚ dokument<sup>5</sup>, ktorý konštatuje, že „90% dovoz do EÚ, neefektívne využívanie (50 % straty P, z toho 20 % s odpadovými vodami, 20 % eróziou a 10 % v odpade), znečisťovanie vody, plytvanie zdrojmi a bezpečnosť dodávok nás zavazujú prijať opatrenia na efektívnejšie využíva-

nie a recyklovanie P<sup>6</sup>. Jedným z opatrení je aj recyklácia P z ČOV (P už roky odstraňujeme<sup>5,6</sup>; ale recyklácia sa realizuje zatiaľ len výnimočne). Aj preto boli v EÚ v roku 2014 zaradené P-horniny na listinu kritických surovín<sup>7</sup> (významných pre hospodárstvo, ale s rizikovou dodávkou). Z metód recyklácie P sa okrem doteraz bežne využíwanej aplikácie upravených čistiarenských kalov na pôdu uvádza aj získavanie P z odpadových vôd a extrakcia P z popola po spálení kalov<sup>3</sup>. Potenciál P recyklovaného z ČOV v EÚ sa uvádza na úrovni 300 tisíc ton/rok.

Viacere štáty EÚ sa z dôvodov tzv. predbežnej opatrnosti snažia o redukciiu priamej aplikácie kalov na pôdy (zníženie rizika vnosu mikropolutantov prítomných v kaloch do životného prostredia). Napr. Nemecko prijalo aj príslušnú legislatívu. Podľa Nariadenia<sup>8</sup> sa veľké ČOV od konca roku 2017 pripravujú na zrušenie priamej aplikácie kalov na pôdy a z toho vyplývajúcu potrebu recyklácie P z odpadovej vody alebo kalov. Do roku 2029 sa bude obsah P vo vodách a kaloch monitorovať a taktiež sa budú pripravovať plány na jeho recykláciu. Od 2029 sa kaly z ČOV nad 100 000 obyvateľov (od 2032 z ČOV nad 50 000 obyvateľov) prestanú priamo ukladať na pôdy a P sa začne recyklovať. Povinnosť recyklácie P sa bude týkať kalov s 2 a viac % P, čo je ale v podstate každý kal z mestskej ČOV odstraňujúcej nutrienty. V týchto prípadoch bude nutné, aby sa na ČOV aplikovali procesy, ktoré umožnia extrahovať P priamo z odpadovej vody alebo z kalov a následne ho použiť. Možnosti a popis procesov znovuzískavania P z odpadovej vody sú predmetom nasledujúcich kapitol.

### 2. Získavanie a recyklácia fosforu z odpadovej vody na ČOV

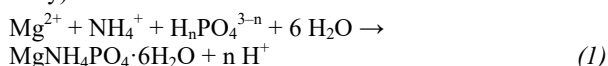
Zrážanie a kryštalizácia sú hlavné metódy znovuzískavania P z odpadovej vody. Pri týchto procesoch sú  $\text{PO}_4^{3-}$  rozpustené vo vode transformované prídavkom vhodných zrážacích činidiel z kvapalnej do pevnej formy. Hlavným rozdielom medzi metódami kryštalizácie a zrážania je reakčná rýchlosť. Zrážanie je rýchlejšie, ale výsledný produkt je často amorfný. Kryštalizácia trvá dlhšie, ale jej výsledkom je kryštalický a lepšie separovateľný produkt. Pre praktické uplatnenie vyžadujú obe tieto metódy presýtenie reaktívnymi iónmi. Najčastejšie odporúčanými zrážacími činidlami pre znovuzískavanie P sú zlúčeniny Mg a Ca ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ )<sup>9</sup>. Zrážanie so zlúčeninami Fe alebo Al, ktoré sa využívajú prednostne pri odstraňovaní P na ČOV, sa pre účely recyklácie väčšinou neodporúča. Pokiaľ budú s P reagovať  $\text{Mg}^{2+}$ , výsledným produktom reakcie bude primárne minerál struvit  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MAP), zatiaľ čo reakciou s iónmi Ca vznikne široká paleta zlúčenín s prevahou hyd-

roxylapatitov (v ďalšom texte sumárne označené ako HAP). Tieto procesy sa odporúčajú aplikovať najmä pre kalové vody na ČOV (s možnosťou aj pre biologicky vyčistené odpadové vody), pričom produkty zrážania MAP resp. HAP môžu byť využité prednostne ako hnojivo<sup>10</sup>.

Ďalšou možnosťou recyklácie P je sorpcia na pevný nosič (sorpčný a zároveň filtračný materiál). Tieto metódy sú vhodnejšie ako terciárny stupeň dočistenia po biologickom stupni ČOV. Jednak sa nemusí upravovať pH, jednak biologicky vyčistená voda obsahuje výrazne zredukované koncentrácie organických zlúčenín, ktoré by mohli nežiadúcou sorpciou rušiť separáciu P z vody.

### 3. Procesy zrážania a kryštalizácie

Zrážanie P z odpadovej vody ovplyvňujú najmä molárny pomer P a zrážacieho činidla (ióny  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  a  $Ca^{2+}$ ), koncentrácie reagujúcich zlúčenín, pH a teplota. Vplyv na proces môže mať aj prítomnosť nerozpustených látok a koncentrácia organických látok. Stechiometrické optimálne pomery pre zrážanie P do formy MAP a HAP sú známe, avšak najmä na začiatku procesu sa odporúčajú pomery o čosi vyššie. Čo sa týka hodnôt pH, je potrebné dosiahnuť alkalické pH (najlepšie 8–11). Na úpravu pH sa bežne používa  $Ca(OH)_2$  a NaOH, ale ukázalo sa, že zvýšiť pH je možné aj odstránením rozpusteného  $CO_2$  (prevzdušňovaním vody)<sup>11,12</sup>. Najčastejšie uvádzanou metódou znovuzískavania P je jeho zrážanie do formy MAP, ktorý predstavuje optimálnu kombináciu odstraňovania a zároveň recyklácie P, pretože vo svojej štruktúre obsahuje okrem P aj N a Mg, čo sú tri hlavné nutrienty potrebné pre rast rastlín. Vzhľadom na nízku rozpustnosť je MAP považovaný za hnojivo s pomalým uvoľňovaním živín<sup>13</sup>, čo zvyšuje jeho využiteľnosť. Zrážanie MAP sa využíva prednostne vo vodách bohatých na P a N (napr. kalové vody).



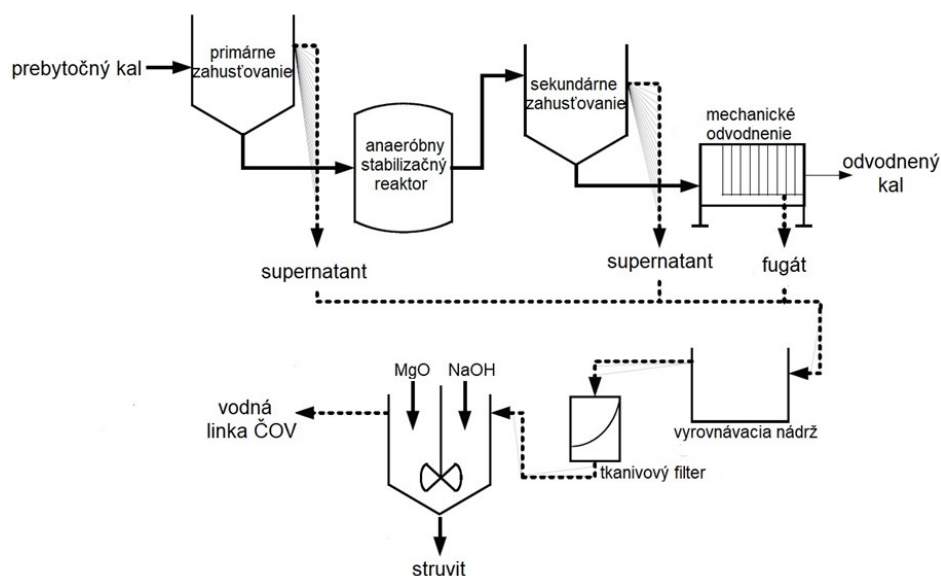
Z rovnice (1), kde  $n = 0, 1, 2$ , vyplýva, že MAP vzniká, ak sú koncentrácie Mg, N a P v ekvimolárnom pomere (1:1:1). V odpadových vodách býva zvyčajne nižšia koncentrácia  $Mg^{2+}$ , a preto je potrebné jeho dodatočné dávkovanie, väčšinou vo forme MgO,  $Mg(OH)_2$  alebo  $MgCl_2$  (cit.<sup>9,14</sup>).

Ďalšou z možností zrážania P je jeho zrážanie s  $Ca^{2+}$  za vzniku málo rozpustných zrazenín sumárne označených ako HAP. Donorom  $Ca^{2+}$  býva väčšinou CaO alebo  $Ca(OH)_2$ , známe aj ako nehasené a hasené vápno. V závislosti od hodnoty pH, teploty, počiatočného pomeru Ca:P (bežne uvádzaný pomer 1,7:1) a reakčného času počas zrážania vzniká zmes rôznych zlúčenín, ako je  $CaHPO_4$ ,  $Ca_4H(PO_4)_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ca_3H(PO_4)_2$  alebo  $Ca_5(PO_4)OH$ . Najčastejšie sa udáva, že výsledná zrazenina je zmesou  $CaHPO_4$  a  $Ca_5(PO_4)OH$  (aj preto sa používa skratka HAP). Vzniknuté produkty zrážania môžu byť následne priamo alebo po úprave aplikované na pôdu ako hnojivo s pomalým uvoľňovaním nutrientov<sup>15,16</sup>.

V súčasnosti existuje viacero technológií na znovuzískavanie P zrážaním a kryštalizáciou, ale nie všetky sú v literatúre podrobne opísané. Viaceré technológie sú stále ešte len v laboratórnom alebo poloprevádzkovom štádiu výskumu, ale niektoré už boli implementované aj do plnej prevádzky ČOV (pre lepšiu prehľadnosť uvedené v tab. 1).

Technológia P-Roc (Phosphorus Recovery from wastewater by Crystallization of calcium phosphate compounds) bola vyvinutá v Nemecku a využíva sa na znovuzískavanie P z kalovej vody. Voda je privádzaná do kryštalizačného reaktora, ktorý môže byť navrhnutý ako reaktor s pevným lôžkom, miešaný reaktor alebo flotačný reaktor. Do reaktora sa následne pridá granulát  $CaH_2O_4Si$  (calcium silicate hydrate, CSH, známy aj ako Tobermorit), ktorý je vedľajším produktom v stavebnom priemysle. CSH vďaka svojmu zloženiu slúži ako donor iónov Ca, čo vedie k vzniku HAP, ktorý je následne oddelený od kvapalnej fázy a vysušený. Hnojivé vlastnosti konečného produktu sú sľubné, pričom maximálny obsah P vo výslednom produkte je až 13 % (okolo 30 %  $P_2O_5$ ), čo je porovnateľné s obsahom P v P-horninách. Analýzy potvrdili, že HAP vykryštalizuje najprv na povrchu CSH granúl a postupom času sú celé granuly CSH transformované na HAP. Výhodou procesu je, že okrem prídavku CSH nie sú potrebné ďalšie chemikálie na úpravu pH. Proces P-Roc sa testoval v laboratórnom aj poloprevádzkovom meradle, pričom využíval všetky tri typy spomínaných reaktorov<sup>17</sup>. Využitie miešaného reaktora sa ukázalo ako optimálne z ekonomického aj technického hľadiska. Sledovala sa aj prítomnosť kovov ako Fe, Zn, Cu, Cd či U vo výslednom produkte, pričom ich koncentrácie boli nízke, dokonca nižšie ako v P-horninách. Budúci vývoj procesu P-Roc by mal byť zameraný najmä na optimalizáciu miešaného reaktora, zníženie vyplavovania CSH granúl a implementáciu procesu priamo v prevádzke<sup>17–19</sup>.

Proces PRISA (Phosphorus Recovery by ISA) (obr. 1) vyvinutý na univerzite RWTH Aachen v Nemecku je určený na recykláciu P zo spracovania prebytočného kalu produkovaného v aktivácii so zvýšeným biologickým odstraňovaním P. Táto biomasa obsahuje relatívne vysoké koncentrácie intracelulárnych polyfosforečnanov (4 až 6 %, bežný kal z aktivácie obsahuje len 1–2 %), ktoré sa v anaeróbných podmienkach uvoľňujú do kalovej vody ako  $PO_4^{3-}$  (biomasa tak získava energiu na tvorbu zásobných látok). Prvým stupňom procesu PRISA je 2 až 3 dni trvajúce primárne zahustenie prebytočného kalu sedimentáciou v zahusťovacej nádrži, ktorá sa 1 až 2krát denne krátkodobo premieša, aby sa uvoľnené  $PO_4^{3-}$  z usadenej kalovej vrstvy dostali do celého objemu. Prídavok nižších mastných kyselín (najmä octanu) s časťou surovej odpadovej vody je možný, ale nie nutný, pretože dlhodobý pobyt biomasy kalu v anaeróbii vyprodukuje octan spontánnou acidogenezou a acetogenezou. Prebytočný kal sa po primárnom zahustení odvedie do anaeróbnej stabilizačnej nádrže a kalová voda obsahujúca až 8krát vyššie koncentrácie  $PO_4^{3-}$  sa odoberie ako supernatant. Následne sa zmieša s kalovou vodou po stabilizácii (zo sekundárneho zahustenia v uskladňovacej nádrži a z odvodnenia), ktorá obsahuje vysoké koncentrácie  $NH_4^+$ . V zmesi kalových

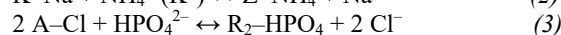
Obr. 1. Zjednodušená schéma procesu PRISA<sup>20</sup>

vôd sú takto vytvorené optimálne podmienky pre zrážanie MAP. Nerozpuštené látky sa odstránia použitím tkanivového filtra. Nasleduje samotný proces zrážania MAP a čiastočne aj HAP prídavkom MgO, NaOH, prípadne Ca(OH)<sub>2</sub>. Pri pH viac ako 9,2 a pri molárnom pomere Mg:N:P 1,5:6:1 sa dosiahlo vyzrážanie viac ako 90 % P, čo môže zabezpečiť recykláciu viac ako 40 % P z prítoku do ČOV. Zároveň obsah ťažkých kovov v zrazenine MAP bol nižší alebo na rovnakej úrovni ako v komerčne dodávaných P-hnojivách. Ďalšou výhodou bola redukcia neželaného zrážania MAP v potrubíach a armatúrach anaeróbnej stabilizácie kalu. Proces PRISA má všetky predpoklady, aby bol ľahko integrovateľný do už existujúcich liniek ČOV (cit.<sup>20</sup>).

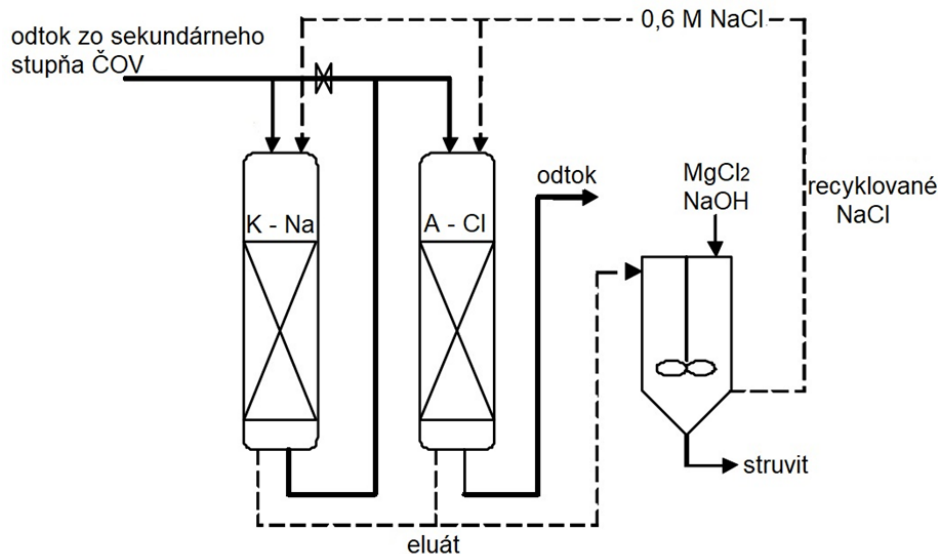
FIX-Phos je patentovaný proces, ktorý kombinuje prevenciu voči nežiadúcemu zrážaniu MAP v potrubíach a nádržkách kalového hospodárstva a znovuzískanie P. Počas anaeróbneho spracovania prebytočného kalu sa k zmesi pridávajú častice CSH, ktoré sú odpadovým produktom z výroby betónu. CSH v procese uvoľňuje Ca<sup>2+</sup> sprevádzané zvýšením hodnoty pH, čím sa iniciuje tvorba HAP. Týmto spôsobom sa CSH transformuje na HAP a koncentrácia rozpusteného P v kalovej vode klesá. Vzniknuté zrazeniny obsahujú približne 8–10 hm.% P a môžu byť spracovávané spolu s kalom (ak nasleduje priama aplikácia kalu na pôdu) alebo sa môžu vhodnými separačnými metódami oddeliť od kalu (využitie ako samostatného hnojiva). Laboratórne aj prevádzkové testy dokázali, že pridané častice CSH nemajú negatívny vplyv na proces anaeróbnej stabilizácie. Pokiaľ je na ČOV zabezpečené spracovanie primárneho a sekundárneho kalu v dvoch rôznych reaktoroch, CSH sa odporúča pridávať do reaktora spracujúceho sekundárny (prebytočný) kal. V tomto prípade sa môže použiť CSH s veľkosťou zrn 1 až

1,5 mm, čo uľahčuje následnú separáciu HAP od kalu na základe ich rôznej veľkosti. Pokiaľ je vyžadovaná recyklácia P a nie je zabezpečené separátne spracovanie primárneho a sekundárneho kalu, CSH sa pridá pred proces stabilizácie kalov, za ktorým bude nasledovať separácia produktu HAP a až následne spoločná anaeróbna stabilizácia primárneho a prebytočného kalu. Ďalšou možnosťou pridávania CSH je jeho priama aplikácia do anaeróbnej stabilizačnej nádrže. Pokiaľ nie je nutné oddeliť vzniknuté zrazeniny P od kalu, môže byť použitá zrnitosť CSH 0,01 až 0,5 mm (zabránenie sedimentácii HAP v stabilizačnom reaktore). Kal obohatený o HAP môže byť následne použitý ako hnojivo priamo na pôdu<sup>21</sup>.

Proces REM NUT® (Removal of Nutrients) bol vyvinutý na recykláciu P vo forme MAP. Základom tejto metódy je odstránenie P a N z odtoku z biologického stupňa ČOV s využitím iónovej výmeny. Pred vstupom do iónomieničových kolón je nevyhnutné kontrolovať prietok odpadovej vody, jej teplotu a pH. Upravená odpadová voda najprv vstupuje do kolóny naplnenej katexom (K) (napr. prírodný zeolit Clinoptilolite), kde sú z roztoku odstránené NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Následne je voda vedená do kolóny naplnenej anexom (A) na odstránenie PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.



Regenerácia ionexov prebieha za použitia 0,6 M NaCl a je potrebná každé 3 hodiny. Pokiaľ je dostupná morská voda, je možné ju použiť na regeneráciu kolón, čím ušetríme až 80 % nákladov potrebných na dodávanie chemikálie. Zmiešaním získaných eluátov po regenerácii dostaneme roztok bohatý na NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Následne sa k roztoku pridávajú ióny Mg<sup>2+</sup> vo forme MgCl<sub>2</sub> a NaOH potrebný na zvýšenie pH. Výsledný produkt MAP



Obr. 2. Schéma procesu REM NUT (K – katex, A – anex, upravené podľa cit.<sup>22</sup>)

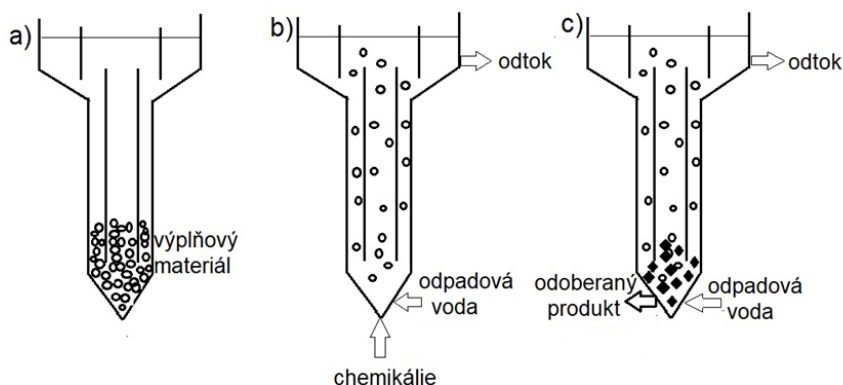
je uchovávaný vo filtračných vreciach, čo umožňuje oddeliť supernatant, ktorý je následne vrátený do procesu. Technológia REM NUT® bola poloprevádzkovo testovaná na ČOV s kapacitou  $240 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  v Bari na juhovýchode Talianska a v južnom Lyone v Michigane (USA). V článku<sup>23</sup> odhadujú, že na zavedenie procesu REM NUT® na ČOV s prítokom  $11\,000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  by bolo potrebné investovať 440 000 €. Ročné prevádzkové náklady boli vypočítané na 336 900 € s jednotkovou cenou  $0,048 \text{ € m}^{-3}$ . Produkcia MAP bola vypočítaná na 285 ton ročne<sup>22,23</sup>.

V Japonsku bol spoločnosťou Unitika Ltd vyvinutý proces Phosnix, ktorým je možné spracovávať okrem kalových vôd aj niektoré priemyselné odpadové vody. Pokiaľ je vstupná koncentrácia P na úrovni  $50\text{--}150 \text{ mg l}^{-1}$ , je možné touto technológiou recyklovať až 80–90 % vstupujúceho P vo forme MAP. Proces Phosnix je od roku 1987 implementovaný v plnom rozsahu na viacerých ČOV v Japonsku, pričom ich kapacita je od  $100$  do  $500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  a produkcia MAP sa pohybuje v rozsahu  $100\text{--}500 \text{ kg d}^{-1}$ . Proces Phosnix je realizovaný v kolónovom reaktore miešanom vzduchom. Odpadová voda bohatá na P je v procese čerpaná na dno reaktora, do ktorého je zavedené dávkovanie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (molárny pomer  $\text{Mg} : \text{P} = 1:1,3$ ) a  $\text{NaOH}$  potrebného na zabezpečenie pH v rozmedzí 8,5 až 9. Privádzaný vzduch zabezpečuje v reaktore potrebné miešanie. Vznikajúce kryštály MAP rastú dovtedy, kým samovoľne neklesnú na dno reaktora, odkiaľ sú pravidelne odstraňované. Jemné častice MAP sú od výsledného produktu oddelené a opätovne vracané do reaktora. Výsledný produkt sa odvodňuje pomocou systému filtračných vriec alebo prirodzeným sušením pri teplote okolia, pričom obsah vody v konečnom produkte môže byť dokonca nižší ako 10 %. V článku<sup>24</sup> boli vyčíslené celkové prevádzkové

náklady zariadenia Phosnix (vrátane údržby) s prítokom  $500 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$  a koncentráciou P  $50 \text{ mg l}^{-1}$  na  $83 \text{ € d}^{-1}$ . Aj napriek rozsiahlym skúsenostiam s procesom Phosnix je v súčasnosti mimo Japonska zverejnených veľmi málo vedeckých poznatkov a podrobných informácií o fungovaní tohto procesu<sup>24,25</sup>.

Technológia STRUVIA™ bola vyvinutá spoločnosťou Veolia Water Technologies na opätovné využitie P obsiahnutého v kalových a vybraných priemyselných vodách. Odpadová voda bohatá na P je privádzaná do reaktora s kontinuálnym miešaním, v ktorom je použitý špeciálny systém miešania Turbomix™. Zrážanie P do formy MAP sa iniciuje prídavkom solí  $\text{Mg}^{2+}$  a úpravou pH do alkalického oblasti. Integrovaný lamelový separátor zaisťuje oddelenie pelet MAP a spracovanej odpadovej vody, ktorá sa vráti do vodnej linky ČOV. Získané pelety MAP sú následne zo systému odčerpávané, odvodnené, vysušené a skladované. Prototyp technológie Struvia™ bol prvýkrát úspešne implementovaný v rokoch 2013 a 2014 na ČOV Brussels-Northako ako súčasť programu P-Rex. Dosiagnutá účinnosť odstránenia a recyklácie P bola vyššia ako 85 %, čo potvrdilo významný potenciál danej technológie<sup>26</sup>.

Technológia Crystalactor® bola vyvinutá na začiatku 80. rokov holandskou spoločnosťou DHV pôvodne na odstránenie Ca z pitnej vody. Neskôr bola technológia použitá aj na odstránenie niekoľkých ďalších zložiek, ako sú  $\text{PO}_4^{3-}$  a ťažké kovy z pitných vôd, procesných vôd a odpadových kalových vôd. Proces Crystalactor® pozostáva z cylindrického reaktora s fluidným lôžkom naplneného vhodným materiálom (pieskom, rozdrvenými peletami alebo minerálmi). Odpadová voda bohatá na P je čerpaná na dno reaktora smerom nahor dostatočne vysokou rých-

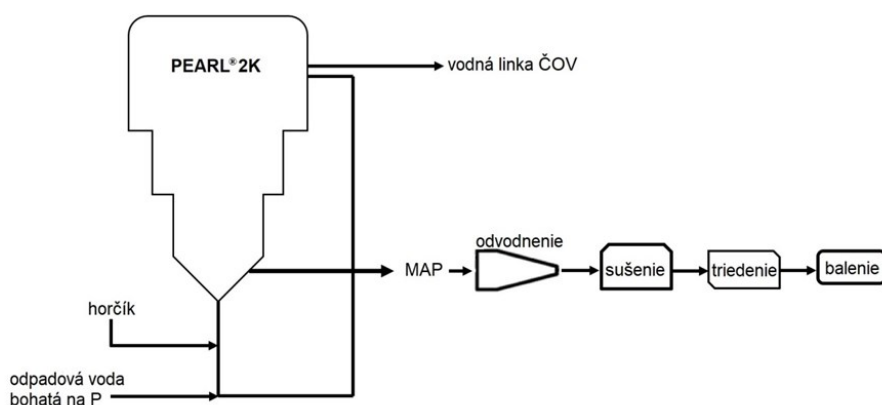


Obr. 3. Schématické znáznenie technológie Crystalactor®; a) v pokoji, b) počas prevádzky, c) odoberanie produktu (podľa cit.<sup>29</sup>)

lost'ou, aby bolo lôžko reaktora udržané vo fluidnom stave. Pre zabezpečenie vhodných podmienok kryštalizácie je potrebné upravovať pH a podľa žiadaného produktu pridávať vhodné chemikálie. Pokiaľ je žiadaným produktom HAP, je potrebné dodať  $\text{Ca}^{2+}$  a udržiavať pH okolo 9, čo dosiahneme prídavkom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Pokiaľ budeme do systému pridávať  $\text{Mg}^{2+}$  ako napr.  $\text{MgO}$ , môžeme získať MAP príp. čiastočne aj  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  alebo  $\text{KMgPO}_4$ . Keď výsledný produkt vo forme peliet dosiahne určitú veľkosť, klesne na dno reaktora, odkiaľ je v pravidelných intervaloch odoberaný. Konečný produkt je následne vysušený a uskladnený. Týmto postupom je možné recyklovať až 70–80 % P vo forme vybraného produktu. Prvá aplikácia technológie Crystalactor® určená na znovuzískavanie P bola realizovaná na komunálnej ČOV Westerbork v Holandsku. Keďže v holandských domácnostiach boli zavedené bezfosfátové detergenty, koncentrácia P sa v surových komunálnych odpadových vodách výrazne znížila, čo spôsobilo, že kryštalizačná jednotka vo Westerbork už

nebola naďalej ekonomicky atraktívna. Proces bol aplikovaný aj na ďalších dvoch ČOV v Holandsku, konkrétne v Geestmerambacht a Heemstede<sup>27–29</sup>.

Za jednu z najúspešnejších aplikácií recyklácie P z odpadových vôd je považovaná Ostara Pearl®, ktorá je inštalovaná v plnej prevádzke až na 18 veľkých ČOV Severnej Ameriky či Európy (Edmonton, Saskatoon, York, Amersfoort, Londýn, Cielcza a ďalšie). Proces je založený na kryštalizácii MAP v reaktore s fluidnou vrstvou. Do reaktora priteká kalová voda získaná zo zahusťovania a odvodňovania kalu pred a po procese anaeróbnej stabilizácie. Súbežne sú do reaktora privádzané  $\text{MgCl}_2$  a  $\text{NaOH}$ . Pri správnom pomere živín ( $\text{Mg}:\text{P}$ ) vo fluidnom lôžku nastáva kryštalizácia MAP relatívne rýchlo. Keď granuly dosiahnu požadovanú veľkosť, odstránia sa z reaktora bez prerušenia procesu. Kalová voda sa vypúšťa z hornej časti reaktora a vracia sa do vodnej linky ČOV. Časť spracovanej zmesi sa odoberá v hornej časti reaktora a vracia sa na spodok reaktora do tzv. recyklačnej slučky, čo umožnu-



Obr. 4. Schéma technológie Pearl® vyvinutá spoločnosťou Ostara<sup>30</sup>

## Tabuľka I

Sumárny prehľad technológií znovuzískavania P vo forme HAP a MAP z kvapalnej fázy na ČOV (technológie rozdelené podľa spôsobu aplikácie)

Test	Technológia	Zdroj P	Výsledný produkt	Lit.
Laboratórne alebo poloprevádzkové testy	CSIR	biol. vyčistená odpadová voda, kalová voda	HAP, MAP	33
	PHOSIDIE	kalová voda	MAP	34
	PECO	kalová voda	MAP	35
	PRISA	kalová voda	MAP	20
	P-Roc	kalová voda	HAP	17, 18, 19
	Kurita packed bed	kalová voda	MAP	35
	Sydney Waterboard Process	kalová voda	HAP	36
	REM-NUT <sup>®</sup>	biol. vyčistená odpadová voda	MAP, HAP	22, 23
	Fix-Phos	neodvodnený stabilizovaný kal	HAP	21
	Využitie v plnej prevádzke ČOV	AirPrex <sup>®</sup>	neodvodnený stabilizovaný kal	MAP
DHV Crystalator <sup>®</sup>		kalová voda	MAP, HAP	27, 28, 29
Trevisio (WWTP)		kalová voda	MAP	37
Nishihara Reactor		kalová voda	MAP	38
NuReSys <sup>®</sup>		kalová voda, priemyselná voda	MAP	39, 40
Ostara Pearl Reactor <sup>®</sup>		kalová voda	MAP	30
Phosnix Unitika		kalová voda	MAP	24, 25
Phospaq <sup>®</sup>		biol. vyčistená odpadová voda kalová voda	MAP	41, 42
Phostrip <sup>®</sup>		kalová voda	HAP	43
REPHOS <sup>®</sup>		kalová voda	MAP	44
STRUVIA <sup>®</sup>		kalová voda	MAP	26

je kontrolu veľkosti produktu ako aj prispôbenie systému variabilným prietokom. Vzniknuté granuly MAP sa premyjú, odvodnia sa na site a následne sa vysušia pomocou horúceho vzduchu. Pred vysušením sa granuly uskladnia a roztriedia podľa veľkosti. Výsledný produkt je predávaný pod názvom Crystal Green<sup>™</sup>, ktorý je využívaný ako hnojivo s pomalým uvoľňovaním živín. Spoločnosť Ostara ponúka tri štandardné rozmery reaktorov navrhnutých pre rad ČOV: Pearl<sup>®</sup> 500, Pearl<sup>®</sup> 2K a Pearl<sup>®</sup> 10K, pričom je možná inštalácia viacerých reaktorov. Každý reaktor je navrhnutý na základe množstva pritekajúceho P. Pearl<sup>®</sup> reaktory nemajú žiadne pohyblivé súčasti a vyžadujú minimálnu údržbu. Všetky komponenty využité pre proces sú priemyselné štandardy, čo poskytuje ľahký prístup k náhradným dielom<sup>30</sup>.

Technológia AirPrex<sup>®</sup> vyvinutá spoločnosťou Berliner Wasserbetriebe v Nemecku sa považuje za jednu z najslubnejších technológií na znovuzískavanie P. V tomto procese sa na rozdiel od vyššie uvedených technológií (Phosnix Unitika, Ostara Pearl<sup>®</sup>, STRUVIA<sup>™</sup>, DHV Crystalator<sup>®</sup>) využíva na znovuzískavanie P neodvodne-

ný kal po anaeróbnej stabilizácii, ktorý je vedený do prevzdušňovaného reaktora. Vďaka prevzdušňovaniu dochádza k stripovaniu CO<sub>2</sub>, čo má za následok zvýšenie pH na hodnotu v rozmedzí 7,9–8,2. V kalovej zmesi sú NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> prítomné v dostatočne vysokých koncentráciách. Pridaním MgCl<sub>2</sub> dosiahneme vhodné podmienky na kryštalizáciu MAP. Kryštály rastú do tej doby, kým dosiahnu takú veľkosť, kedy sú schopné sa od kalovej zmesi oddeliť sedimentáciou. Keďže hustota MAP je 1,7 g cm<sup>-3</sup>, jeho akumulácia nastáva na dne reaktora, odkiaľ je odobraný. Následne sa získaný MAP oddelí od zvyškov organických látok a kalu v práčke a vysuší. V súčasnosti je proces AirPrex<sup>®</sup> využívaný v plnom rozsahu v 8 prevádzkach. Jedná sa aj o veľké ČOV napr. Wassmannsdorf v Berlíne alebo Amsterdam West v Holandsku, kde je možné týmto procesom recyklovať až 80–90 % P obsiahnutého v kalovej zmesi po anaeróbnej stabilizácii<sup>31,32</sup>.

Okrem vyššie uvedených postupov nájdeme v literatúre aj informácie o ďalších možných technológiách. Ich prehľad je rozdelený na základe ich praktického uplatnenia v tab. I.

#### 4. Sorpčné procesy

Zvyšujúce sa nároky na limitné odtokové parametre P na ČOV (až pod  $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) budú viesť k potrebe vybudovania terciárneho stupňa dočistenia. Bolo navrhnutých a testovaných mnoho materiálov slúžiacich na odstraňovanie P pomocou adsorpcie (prehľad<sup>45,46</sup>). Adsorpcia je proces založený na chemickom a fyzikálnom zaplnení povrchu sorbentu. K najčastejšie používaným materiálom patrí vysokopecná troska, zeolity, oxidy železa a hliníka, aktivovaný bentonit a iné. V článku<sup>48</sup> je uvedený prehľad sorpčných kapacít rôznych materiálov používaných na koreňových ČOV so zameraním na odstraňovanie  $\text{PO}_4^{3-}$  z vyčistenej odpadovej vody. Materiály rozdelili do troch skupín, a to: a) prírodné (alunit, apatit, bauxid, dolomit, zeolit,...), b) syntetické (Filtra P, Lea, LWA, Filtralite PTM,...) a c) priemyselné (vysokopecná troska, portlandský cement, betón,...). Pri návrhu priemyselných sorbentov je dôležité poznať fyzikálne a chemické vlastnosti sorbentu, sorpčnú kapacitu, tvar, veľkosť a pórovitosť sorpčných častíc. V neposlednom rade je pri výbere sorpčného materiálu dôležitá jeho dostupnosť a cena.

Vzhľadom na potrebu P nielen odstraňovať ale aj recyklovať, môže byť sorpčný materiál obohatený o P aplikovaný priamo na pôdu. Tieto materiály môžu pôdu obohatiť nie len o makro- a mikronutrienty, taktiež však môžu zlepšiť aj fyzikálne vlastnosti pôdy ako napr. pH. V článku<sup>47</sup> sú porovnané sorpčné vlastnosti amorfných a kryštalických vysokopecných trosiek, vápenca, opoka, Polonite® (komerčný výrobok) a piesku pri filtrovaní odpadových vôd z domácností počas 67 týždňov. Filtračné materiály obohatené o P boli následne testované ako hnojivá pri kultivácii jačmeňa. Zo všetkých skúmaných materiálov mal práve Polonite® najlepšiu účinnosť odstraňovania P (pri dlhodobom používaní viac ako 90 %). Cenovo najviac dostupný piesok nie je vhodný pri recyklácii P z dôvodu jeho slabšej sorpčnej kapacity. Vysokopecná troska oproti Polonite® síce vykazuje nižšiu sorpčnú kapacitu, ale aj jej využitie ako hnojiva je sľubné. Preto spojenie jemne zrnitej (0,25–0,4 mm) trosky s Polonite® bolo navrhnuté ako najvhodnejšie. Polonite® je komerčný výrobok získaný z opoka, skalného podložia vytvoreného z morských sedimentov bohatého na oxid kremičitý a uhličitán vápenatý. Vo výrobnom procese sa opoka zahreje na teploty vyššie ako  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  a väčšina  $\text{CaCO}_3$  sa premieňa na CaO. Spracovanie končí mletím a preosievaním materiálu. Koncentrácia P v Polonite® je v porovnaní s komerčnými hnojivami relatívne nízka, ale materiál obsahuje ďalšie makro- a mikroprvky, ktoré sú v tejto forme prístupné rastlinám. Navyše obsahuje aj ióny  $\text{Ca}^{2+}$ , vďaka ktorým je Polonite® vhodný pri úprave kyslých pôd (účinnok porovnateľný s vápnením). Vďaka zvýšeniu pH pôdy a zníženiu hydrolytickej kyslosti sa dosiahne aj zníženie možných rizík toxicity iónov Al. Preto môžeme materiál Polonite® považovať za jeden z alternatívnych filtračných/ sorpčných materiálov vhodných pri znovuzískavaní P (cit.<sup>48</sup>).

#### 5. Záver

Problematika recyklácie P sa v súčasnosti stala veľmi diskutovanou témou, najmä v EÚ. Jedným z možných riešení je znovuzískavanie P nachádzajúceho sa v odpadových vodách. V súčasnosti existuje vyše 20 popísaných technológií určených na znovuzískavanie P, prevažne z kalovej vody a biologicky vyčistenej odpadovej vody, odkiaľ môžeme P získať v relatívne čistej forme. Najviac využívané procesy sú zrážanie a kryštalizácie za vzniku MAP a HAP. Oba typy výsledných produktov majú vo vode nízku rozpustnosť, čo z nich robí hnojivá s pomalým uvoľňovaním živín do pôdy. Menej časté, ale určite perspektívne sú procesy sorpcie P. Aj keď viac ako 10 technológií už bolo aplikovaných v plnej prevádzke ČOV, stále existuje priestor na vývoj a výskum daných postupov, najmä v oblasti zlepšenia ich účinnosti, zníženia ekonomických nákladov, zlepšenia kvality produktu atď.

#### Zoznam skratiek

HAP	hydroxylapatity
MAP	struvit
ČOV	čistiareň odpadových vôd

*Príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0772/16 Vedeckej grantovej agentúry SR.*

#### LITERATÚRA

1. Van Kauwenbergh S. J.: *World P rock reserves and resources*, International Fertilizer Development Center, Muscle Shoals 2010.
2. U. S. Geological Survey: *Mineral commodity summaries*, USGS, Reston 2018.
3. Európska komisia: *Konzultačné oznámenie o udržateľnom využití fosforu*, COM(2013) 517, 2013.
4. Rosenbergová R., Soukup B., Todt V., Beneš O., Chudoba P.: *23. ročník odborného semináře Nové metody a postupy při provozování ČOV, 10. – 11. 4. 2018*, str. 12, Moravská Třebová 2018.
5. Smernica rady o čistení komunálnych odpadových vôd, 91/271/EHS, 1991.
6. Nariadenie vlády 269/2010 Z.z., *ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd*.
7. Európska komisia: *Oznámenie o preskúmaní zoznamu surovín kritických pre EÚ a o vykonávaní iniciatívy v oblasti surovín*, COM(2014) 297, 2014.
8. Bundesgesetzblatt 2017 Teil I Nr.65, *Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung*, str. 3465.
9. Hug A., Udert K.M.: *Water Res.* 47, 289 (2013).
10. Angel R.: *Environ. Technol.* 20, 709 (1999).
11. Muster T. H., Douglas G. B., Sherman N., Seeber A., Wright N., Güzükara Y.: *Chemosphere* 91, 676 (2013).
12. Rahman M. M., Salleh M. A. M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M. M., Ra C.: *Arabian J. Chem.* 7, 139 (2014).

13. Rahman M. M., Liu Y., Kwag J. H., Ra C.: *J. Hazard. Mater.* 189, 2026 (2011).
14. Le Corre K. S., Valsami-Jones E., Hobbes P., Parsons S. A.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39, 433 (2009).
15. Yeoman S., Stephenson T., Lester J. N., Perry R.: *Environ. Pollut.* 49, 183 (1988).
16. Pitter P.: *Hydrochemie*, 4. vyd. VŠCHT Praha, Praha 2009.
17. Berg U., Donnert D., Weidler P. G., Kaschka E., Knoll G., Nüesch R.: *Water Sci. Technol.* 53, 131 (2006).
18. Berg U., Knoll G., Kaschka E., Kreutzer V., Donnert D., Weidler P. G., Nüesch R.: <https://pdfs.semanticscholar.org/4b68/bcdf908496cbfa0501f9b1f7edb8a2c84eb6.pdf>, stiahnuté 12. 9. 2019.
19. Cornel P., Schaum C.: *Water Sci. Technol.* 59, 1069 (2009).
20. Montag D., Gethke K., Pinnekamp J.: *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, May 10. – 13. 2009*, British Columbia – Canada (Ashley K., Mavinic D., Koch F. ed.), str. 159. IWA Publishing, Londýn 2009.
21. Petzet S., Cornel P.: [https://www.iwar.tu-darmstadt.de/media/iwar\\_abwassertechnik/abgeschlossene-forschungsprojekte/FIXPhos\\_Poster\\_IFAT2012.pdf](https://www.iwar.tu-darmstadt.de/media/iwar_abwassertechnik/abgeschlossene-forschungsprojekte/FIXPhos_Poster_IFAT2012.pdf), stiahnuté 28. 2. 2019.
22. Liberti L., Petruzzelli D., De Florio L.: *Environ. Technol.* 22, 1313 (2001).
23. Petruzzelli D., Dell'Erba A., Liberti L., Notarnicola M., Sengupta A. K.: *React. Funct. Polym.* 60, 195 (2004).
24. Stratful I., Brett S., Scrimshaw M. B., Lester J. N.: *Environ. Technol.* 20, 681 (1999).
25. Münch E. V., Barr K.: *Water Res.* 35, 151 (2001).
26. [https://www.veoliawatertechnologies.com/sites/g/files/dvc471/f/assets/documents/2015/11/150354\\_Mkt\\_Mun\\_Brochure\\_STRUVIA\\_EN\\_HR2\\_2.pdf](https://www.veoliawatertechnologies.com/sites/g/files/dvc471/f/assets/documents/2015/11/150354_Mkt_Mun_Brochure_STRUVIA_EN_HR2_2.pdf), stiahnuté 28. 2. 2019.
27. Giesen A., van der Molen J. G.: *Technical Report, DHV Water BV, Amersfoort, Holandsko* 1996.
28. Giesen A.: *Environ. Technol.* 20, 796 (1999).
29. <https://www.royalhaskoningdhv.com/crystalactor>, stiahnuté 28. 2. 2019.
30. <https://ostara.com/nutrient-management-solutions/>, stiahnuté 28. 2. 2019.
31. Zhou K., Remy C., Kabbe C., Barjenbruch M.: *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 1 (2018).
32. Brian S., Goss T., Moncholi M., Abu-Orf M., Diaz I.: *WEF Residuals and Biosolids Conference, April 8. – 11. 2017*, Washington - USA 2017, str. 139.
33. Pinnekamp J., Montag D., Gethke K., Goebel S., Herbst H.: <https://www.umweltbund.esamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3256.pdf>, stiahnuté 2. 4. 2019.
34. Hoffmann E., Homa J.: [https://www.phosphorrecycling.de/index.php/en/publications/schlusspraesentation/53-/PHOSIDIE\\_Hoffmann%20und%20Homa.pdf](https://www.phosphorrecycling.de/index.php/en/publications/schlusspraesentation/53-/PHOSIDIE_Hoffmann%20und%20Homa.pdf), stiahnuté 2. 4. 2019.
35. Dockhorn T.: *Müll und Abfall* 8, 380 (2007).
36. Angel R.: *Environ. Technol.* 20, 709 (1999).
37. Cecchi F., Battistani P., Boccadoro R.: <https://phosphorusplatform.eu/images/download/Cecchi-Battistoni-Boccadoro-P-cristillation-Treviso-2003.pdf>, stiahnuté 2. 4. 2019.
38. Nawamura Y., Kumashiro K., Ishiwatari H.: *Proceedings cd, 2<sup>nd</sup> International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes*, Holland 2001.
39. [www.nuresys.be/index.html](http://www.nuresys.be/index.html), stiahnuté 2. 4. 2019.
40. Moerman W., Carballa M., Vandekerckhove A., Derycke D., Verstraete W.: <https://biblio.ugent.be/publication/789445/file/789458>, stiahnuté 2. 4. 2019.
41. Abma W. R., Driessen W., Van Loosdrecht H.: *Water Sci. Technol.* 61, 1715 (2010).
42. <https://en.paques.nl/products/other/phospaq>, stiahnuté 2. 4. 2019.
43. [http://pap.co.at/uploads/media/Phostrip\\_Handbook\\_1999.pdf](http://pap.co.at/uploads/media/Phostrip_Handbook_1999.pdf), stiahnuté 2. 4. 2019.
44. Lebek M., Lohmar S.: *Vortrag im Rahmen der gemeinsamen Informationsveranstaltung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und des Umweltbundesamtes*. 9. Oktober 2013, Bonn 2013.
45. Loganathan P., Vigneswaran S., Kandasamy J., Bolan N. S.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 847 (2014).
46. Vohla C., Köiv M., Bavor H. J., Chazarenc F., Mander Ü.: *Ecol. Eng.* 37, 70 (2011).
47. Hylander L. D., Kietlińska A., Renman G., Simán G.: *Bioresour. Technol.* 97, 914 (2006).
48. Cucarella V., Mazurek R., Zaleski T., Kopéc M., Renman G.: *Environ. Pollut.* 157, 2147 (2009).

**S. Kecskésová, B. Kožárová, A. Grenčíková, and M. Drtil** (*Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology*): **Possibilities of Phosphorus Recovery from Liquid Waste in Wastewater Treatment Plant**

The phosphorus demand continues to increase. It is related to the growth of population, higher demands on food and changes in dietary habits. Therefore, the phosphorus recovery and recycling is a very topical issue. One possibility is to recover phosphorus from the liquid phases directly in the wastewater treatment plants (WWTPs). Considering the ever increasing number of developed technologies, this procedure seems to be very promising. The paper introduces the principles and parameters of the P recycling technologies.

**Keywords:** calcium phosphates, liquid phase, phosphorus recovery technologies, struvit, wastewater treatment plant, calcium phosphates

*Acknowledgements*

*This work was supported by the project VEGA 1/0772/16 of the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic.*