

Fosfor w gospodarce o obiegu zamkniętym – odzysk fosforu w komunalnych oczyszczalniach ścieków

Phosphorus in a circular economy – phosphorus recovery in municipal wastewater treatment plants

Eugeniusz Klaczyński

Streszczenie

Około 75% rezerw fosforytów znajduje się w złożach zlokalizowanych w krajach postrzeganych jak niestabilne politycznie, a ich wydobycie jest związane z wysokimi kosztami zużywanej energii i wody, a jego przetwarzanie i transport generuje emisję gazów cieplarnianych. Głównym argumentem za wprowadzeniem gospodarki cyrkulacyjnej w zakresie zasobów fosforu, jest rosnący popyt na nawozy mineralne, ograniczone możliwości wydobywcze oraz chęć uniezależnienia się od jego importu z po za rynku europejskiego.

Fosfor można praktycznie odzyskiwać bez końca, nie można go zastąpić, a jego zasoby są ograniczone. Priorytetem jest rolnictwo precyzyjne w zakresie stosowania nawozów i ograniczenie zużycie fosforu pochodzącego ze źródeł pierwotnych, na rzecz odzysku materii organicznej z przetwarzania odpadów, kompostowania czy z osadów ściekowych. Z punktu widzenia odzysku surowców w oczyszczalniach ścieków oraz możliwości dalszego gospodarczego wykorzystania najbardziej kluczowy jest właśnie odzysk fosforu. Pytanie, które rozwiązanie okażą się w przyszłości najbardziej efektywne. Wiele krajów wprowadza konkretne regulacje prawne w zakresie odzysku fosforu.

Słowa kluczowe: gospodarka obiegu zamkniętego (GOZ), nawozy mineralne, fosforyty, fosfor w ściekach komunalnych, odzysk fosforu, osady ściekowe rolnictwo precyzyjne, struwit, monospalarnie

Abstract

Approximately 75% of global phosphate rock reserves are located in geologically significant deposits within politically unstable regions. Their extraction entails substantial energy and water consumption, while subsequent processing and transportation contribute significantly to greenhouse gas emissions. A key rationale for transitioning toward a circular economy model in phosphorus management is the increasing demand for mineral fertilizers, the finite nature of extractable reserves, and the strategic imperative to reduce reliance on non-European imports.

Phosphorus is an irreplaceable and non-renewable element, yet it is theoretically infinitely recyclable. Therefore, prioritizing precision agriculture to optimize fertilizer use and minimizing reliance on primary phosphorus sources is essential. Instead, emphasis should be placed on the recovery of organic matter from waste treatment processes, composting and sewage sludge. Among the various materials processed in wastewater treatment plants, phosphorus stands out as the most critical element for recovery due to its potential for reintegration into agricultural and industrial applications. The central challenge lies in identifying the most efficient and scalable recovery technologies. In response, numerous countries have begun implementing regulatory frameworks specifically targeting phosphorus recovery.

Keywords: Circular Economy (CE), mineral fertilizers, phosphate rock, phosphorus in municipal wastewater, phosphorus recovery, sewage sludge, precision agriculture, struvite, mono-incineration plants

Gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ), czyli gospodarka cyrkulacyjna, jest modelem produkcji i konsumpcji, który polega na dzieleniu się, pożyczaniu, ponownym użyciu, naprawie, odnawianiu oraz recyklingu istniejących materiałów i produktów tak długo, jak to jest możliwe. Mapa drogowa transformacji w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym, została przyjęta przez Radę Ministrów w 2019 roku. Głównym argumentem za wprowadzeniem gospodarki cyrkulacyjnej również z punktu widzenia unijnego są ograniczenia w dostępności niektórych surowców na rynku europejskim. Uniezależnienie się od importu, który jest związany często z wysokimi cenami. Również z niepewną sytuacją polityczną w państwach, które są odpowiedzialne za ich wydobycie i produkcję, co wpływa na konkurencyjność gospodarki europejskiej. Model GOZ znalazł odzwierciedlenie w wielu dokumentach Unii Europejskiej. Przykładem jest komunikacie Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów pt. „Ku gospodarce po obiegu zamkniętym: program zero odpadów dla Europy. Podobnie

w dokumencie Komisji Europejskiej pt. „Zamknięcie obiegu – plan działania dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym”. Podstawą GOZ jest założenie efektywnego wykorzystania zasobów na wszystkich etapach życia produktu. Umożliwiając jak najdłużej zachowanie jego wartości dodanej i wyeliminowanie odpadów, które mają być cały czas traktowane jako surowce. Takie podejście jest rewolucją i przeciwieństwem gospodarki liniowej (linearnej), która przyjmuje że zasoby są ogólnie dostępne, łatwe do pozyskania i występują w dużych ilościach a ich usuwanie niewiele kosztuje.

Gospodarka cyrkulacyjna ma zastosowanie nie tylko w gospodarce odpadowej, ale dotyczy również wodno-ściekowej z odzyskiem nie tylko zasobów ale również energii. Fundamentem założeń GOZ są w tym wypadku zmiany klimatyczne, w których odnowa wody, wtórne wykorzystanie ścieków i zamykanie obiegów wodnych, będzie istotnym elementem hydrologicznego cyklu obiegu wody. Zabezpieczającym przedsięwzięcia wodno-kan w przypadku groźących nam deficytów, spowodowanych

przedłużającymi się okresami suszy. Drugim istotnym czynnikiem są z pewnością globalne zmiany demograficzne, bo wzrost liczby ludności to zwiększa się konsumpcja, produkcja rolna czy wykorzystanie dostępnych surowców w tym wody.

Zmienia się w również podejście do oczyszczania ścieków, których nową rolą powinna być produkcja nie tylko oczyszczonych ścieków odprowadzanych do środowiska, ale również substancji biogenych oraz energii. Przykładem podjętych działań jest Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 20220/741 z dnia 25 maja 2020 roku w sprawie minimalnych wymagań dotyczących ponownego wykorzystania wody odzyskanej ze ścieków komunalnych, w którym podkreślono że ich rolnicze zagospodarowanie umożliwi odzyskania składników odżywczych przez fertygację (technikę łączącą nawadnianie z nawożeniem), ograniczając w ten sposób konieczność stosowania nawozów mineralnych.

Oprócz wody, poprzez „odzysk biogenów” (a więc azotu i fosforu) ze ścieków, mogą być również wytwarzane produkty handlowe w tym nawozy. Odzysk poli-β-hydroksyoalkanów z osadów ściekowych umożliwi wytwarzanie bioplastików. Alginiany wytwarzane w oczyszczalniach ścieków stosujące technologię tlenowego osadu granulowanego, można będzie wykorzystać w przemyśle spożywczym i tekstylnym. W zakresie produkcji zasobów ważnym elementem może być wytwarzanie wodoru. Białka ekstrahowane z osadu nadmiernego usuwanego z procesów biologicznego oczyszczania ścieków, można wykorzystać jako składnik paszy dla zwierząt. Ze skratek oddzielanych w części mechanicznej oczyszczalni ścieków można odzyskać włókna celulozowe wykorzystywane w przemyśle papierniczym, produkcji materiałów izolacyjnych czy jako składnik wiążący w asfalcie. Podkreśla się również, że odzysk biogenów ze ścieków ograniczy proces eutrofizacji środowiska wodnego oraz obniży ilość wytwarzanych gazów cieplarnianych.

Istotnym elementem gospodarki cyrkulacyjnej będzie wdrożenie nowej dyrektywy ściekowej uchwalonej przez Radę Unii Europejskiej 5 listopada 2024 r. która zakłada że do 2045 roku wszystkie oczyszczalni ścieków o obciążeniu powyżej 10 000 RLM osiągną neutralność energetyczną. Dlatego coraz większe znaczenie będzie miało optymalizowanie zużycia energii, stosowanie coraz bardziej efektywnych urządzeń i systemów predykcyjnego sterowania procesami technologicznymi. Wykorzystane będą równocześnie rozbudowane odnawialne źródła energii, w tym turbiny wiatrowe, wodne, instalacje fotowoltaicznej oraz akumulatory energii elektrycznej i cieplnej. Wpłyne to na funkcjonowanie wielu oczyszczalni ścieków w szczególności na prowadzenie gospodarki osadowej.

Odzysk energii w oczyszczalniach ścieków jest związany z wykorzystaniem instalacji do beztlenowej fermentacji osadów ściekowych. Wybudowanie i eksploatacja takiego rozwiązania obniży ilości powstających w oczyszczalniach komunalnych osadów ściekowych i pozwoli wyprodukować biogaz. Intensyfikacja produkcji biogazu jest możliwa, wykorzystując dodatkowo ko-fermentację z odpadami ulegającymi biodegradacji czy dezintegrację osadu (na przykład ultradźwiękową, chemiczną czy proces hydrolizy termicznej). Odzysk energii jest również możliwy z samych ścieków w sieciach kanalizacyjnych poprzez instalowanie na przykład pomp ciepła czy turbin wodnych. Odzysk energii to nie tylko korzyści ekonomiczne związane z redukcją wykorzystania paliw kopalnych oraz środowiskowe związane na przykład z obniżeniem zanieczyszczeń w powietrzu. Z pewnością wykorzystanie ścieków i osadów ściekowych jako źródła energii otworzy nowe możliwości ekonomiczne i będzie bodźcem do poszukiwania i wdrażania innowacyjnych

rozwiązań. Zakłady wodociągowe będą wówczas nie tylko konsumentem dużych ilości energii, ale staną się neutralnym energetycznie podmiotem.

Kamieniem milowym wdrażania gospodarki cyrkulacyjnej będzie z pewnością aktualizacja dyrektywy Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie (Dz. Urz. WE L 181 z 04.07.1986, str. 6; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne, rozdz. 15, t. 1, str. 265, z późn. zm.). Na jej podstawie w krajowym systemie prawnym wprowadzono w 2015 roku obowiązujące obecnie Rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Komisja unijna pracująca nad zmianami dyrektywy w 2023 roku zwracała uwagę szczególnie na związki organiczne, patogeny, produkty farmaceutyczne i mikroplastiki, obecne w osadach ściekowych. Ryzyko, jakie one stwarzają, jeśli osady są stosowane na gruntach rolnych. Nowa dyrektywa będzie miała jednak szerszy zakres, nie ograniczy się tylko do wykorzystania rolniczego czy odzyskiwania fosforu, ale ma otworzyć się na rynek dla odzyskanych składników odżywczych i zasobów. Jak będzie wyglądała docelowo unijna gospodarka osadowa i które kierunki będą preferowane zobaczymy w najbliższej przyszłości.

Wprowadzenie obiegu zamkniętego w gospodarce wodno-ściekowej będzie wymagało stworzenia spójnego i zintegrowanego równocześnie: zaopatrzenia w wodę, oczyszczania ścieków oraz stabilizacji i wykorzystania potencjału osadów ściekowych. Odzysk zasobów oraz energii spowoduje że same oczyszczalnie ścieków będą wówczas traktowane jako wielostrumieniowe biorafinerie.

Z punktu widzenia odzysku surowców w oczyszczalniach ścieków oraz możliwości dalszego gospodarczego wykorzystania najbardziej kluczowy jest odzysk fosforu. Wynika to przede wszystkim z jego roli w globalnym systemie ekologicznym obejmującym wszystkie żywe organizmy oraz ich powiązania ze środowiskiem nieożywionym. Fosfor stanowi nieodzowny element życia wszystkich organizmów, jest podstawowym składnikiem białek, szkieletów kręgowców, uczestniczy w przemianach cukrów i tłuszczu. Stymuluje nie tylko rozwój korzeni roślin, ale również dojrzewanie i rozwój nasion. W postaci fosforanów jest składnikiem cząsteczek biologicznych: kwasów nukleinowych DNA i RNA oraz związków przekazujących energię na poziomie molekularnym takich jak ATP. Wykorzystany jest w procesie regulacji reakcji biochemicznych w komórce (fosforylacji). Fosfolipidy są podstawowym składnikiem strukturalnym błon komórkowych, fosforan wapnia u zwierząt i człowieka jest elementem usztywniającym kości. Organizm człowieka zawiera 1 kg fosforu, z czego 75% jego ilości występuje w kościach i zębach. Stężenie fosforu we krwi jest regulowane przez hormony takie jak: parathormon, hormon wzrostu, kalcytonina, tyroksyna, insulina i kortyzol. Fosforany pełnią funkcję buforów we krwi i w moczu, umożliwiając utrzymanie stałego pH. Niedobór fosforu u człowieka powoduje zaburzenia działania centralnego i obwodowego układu nerwowego i nieprawidłowe działanie komórek krwi. Dzienna konsumpcja i wydalanie fosforu przez człowieka wynosi od 1 do 3 g.

Fosfor odkrył w 1669 roku niemiecki alchemik Henning Brandt z Hamburga. Początkowe przemysłowe zainteresowanie związkami fosforu ograniczało się do produkcji zapalek w XIX wieku. Przełomem były badania Justusa von Liebiga, który w 1840 roku opublikował teorię mineralnego odżywiania roślin. Stała się ona podstawą nowoczesnej chemii rolnej i rozwoju rolnictwa wspomagającego wzrost roślin, nawozami mineralnymi. Dzięki temu rozwinął się globalny rynek i przemysł

nawozów mineralnych. Obecnie 90% produkcji wydobywanych zasobów fosforu na świecie, jest wykorzystywana w krajach rozwiniętych do produkcji pasz dla zwierząt i nawozów stosowanych w rolnictwie. Obok nawozów w postaci fosforanów, istotnym produktem przemysłowym jest kwas fosforowy, stosowany w przemyśle spożywczym (np. jako dodatek do napojów), farmaceutycznym czy metalurgicznym. Ważną grupą produktów, zawierających związki fosforu stanowią: detergenty, środki do fosforowania, ochrony antykorozyjnej, produkcji tworzyw sztucznych, ceramiki, materiałów stopowych oraz leków.

W XX wieku fosfor był wykorzystywany również do produkcji bojowych środków trujących, na przykład: sarinu, somanu czy tabunu. W czasie II wojny światowej gazy bojowe produkowano na masową skalę szczególnie w Niemczech, nie zostały jednak użyte w praktyce. Wszystkie strony tego konfliktu, wykorzystywały natomiast bomby zapalające, wypełnione białym fosforem, zrzucając na przykład podczas niemieckich bombardowań Londynu lub alianckich nalotów bombowych na Hamburg w trakcie operacji Gomora w 1943 roku. Wykorzystywano je również w innych konfliktach na przykład przez Amerykanów w Wietnamie czy obecni przez Rosjan na Ukrainie.

Z jonami glinu, manganu i żelaza fosfor tworzy około 170 minerałów [1], jednak największą ilość wiązań fosfor tworzy z wapniem. Większość naturalnie występujących nieorganicznych związków fosforu to trudno rozpuszczalne minerały, w których występuje w postaci jonu fosforanowego PO_4^{3-} . Jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0,101%. Głównym źródłem fosforu, wykorzystywanym gospodarczo są:

- złoża pochodzenia wulkanicznego (magmaowego), których podstawowym minerałem jest fluoroapatyt (13% wykorzystywanych zasobów fosforu),
- złoża pochodzenia osadowego, które powstały w wyniku wytrącania fosforanu wapnia z wody morskiej, których głównym minerałem jest frankolit (87% wykorzystywanych zasobów fosforu).

Około 92% zidentyfikowanych światowych rezerw fosforytów pochodzi z Maroka, Sahary, Chin i Stanów Zjednoczonych (rysunek 1), w tym 75% rezerw w Maroku i Saharze Zachodniej. Duże pokłady fosforytów zidentyfikowano na szelfach

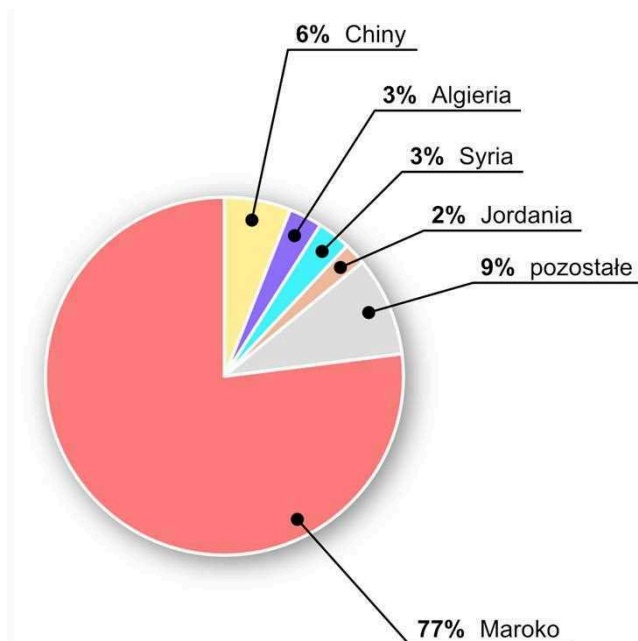
kontynentalnych i w osadach morskich, ale ich wykorzystanie jest obecnie nieopłacalne ze względów ekonomicznych i technologicznych. W Europie niewielkie ilości złóż fosforytów eksploatuje się w Finlandii. Fosforyty występują również w Polsce w osadach kredowych na odcinku Radom - Iłża - Annapol - Gościeradów - Modliborzyce w formie koncentracji zasobnych w fosforany wapnia. Eksploatację fosforytów w Polsce rozpoczęto w okresie międzywojennym. Używano ich do produkcji nawozów fosforowych. Obecnie jednak nie są eksploatowane ze względów ekonomicznych. Kopalnię w Chałupkach zamknięto w 1961 r., a w Annapolu w 1971 r. Krajowe zapotrzebowanie na surowce fosforytowe jest obecnie w całości pokrywane importem.

Według powszechnie stosowanej amerykańskiej klasyfikacji złóż, bazy rezerw fosforytów, czyli pokładów nadających się do opłacalnego wydobycia w obecnych warunkach ekonomicznych, ale z użyciem najnowocześniejszych rozwiązań technologicznych, szacuje się obecnie na około 50 do 65 mld ton [2, 3]. Jest to wartość czterokrotnie większa niż zakładano wcześniej. Przy obecnym poziomie wydobycia wystarczą na około 300 lat [3]. Natomiast rezerwy, które według stosowanej klasyfikacji można eksploatować w obecnych warunkach ekonomicznych i technicznych wynoszą około 18 mld ton i wyczerpią się po około 120 latach [2]. Statystyki przygotowywane w tym zakresie przez United States Geological Survey (Badanie geologiczne obszaru Stanów Zjednoczonych) (USGS), nie były w pełni aktualizowane o informacje pochodzące ze źródeł pozarządowych. Zostały uzupełnione i poprawione w 2011 roku, między innymi na podstawie danych opublikowanych w 2010 roku przez International Fertilizer Development Center (IFDC) [4]. Duża część opublikowanych nawet dzisiaj informacji, ciągle opiera się jednak na nieaktualnych danych. Taka sytuacja nie zmienia faktu, że wykorzystanie bazy rezerw fosforytów za pomocą nowych zaawansowanych technologii, będzie powodowało znaczny wzrost kosztów ich wydobycia.

Głównym źródłem analiz nie jest już dziś wielkość złóż fosforytów oraz ich lokalizacja (często w krajach postrzegane jak niestabilne politycznie), ale jakość surowca. Najczęściej zawiera on śladowe ilości metali, w tym również kadmu, chromu i uranu. Złoża pochodzenia osadowego zawierają 25-150 mg kadmu na kilogram P_2O_5 , natomiast złoża pochodzenia wulkanicznego około 10 mg kadmu na kilogram P_2O_5 [4, 5]. Stosowany w Unii Europejskiej surowiec i gotowe produkty zawierają śladowe ilości kadmu. Prowadzone badania wskazują, że w dłuższym okresie czasu może to spowodować nadmierne odkładanie się tego pierwiastka w glebach, roślinach i organizmach zwierzęcych, co wpłynie również na zdrowie ludzi.

Wprowadzane regulacje prawne w Unii Europejskiej ograniczają takie ryzyko, jednak koszty odkadniania (na przykład przez ekstrakcję kadmonośnych substancji), powodują również wzrost kosztów rolniczego wykorzystania nawozów stosowanych przez rolników i zmniejszenie konkurencyjności wobec importowanych z poza wspólnoty, produktów pochodzenia roślinnego.

W zakresie zrównoważonego stosowania fosforu Komisja Europejska przedstawiła między innymi komunikat konsultacyjny (Bruksela, dnia 8.7.2013 COM (2013) 517 final). Natomiast Europejski Komitet Ekonomiczno-Społeczny przygotował szczegółową opinię, „Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu” (Europejski Komitet Ekonomiczno-Społeczny, NAT/617 Zrównoważone stosowanie fosforu, Bruksela, 21 stycznia 2014 r. COM(2013) 517 final). Komisja Europejska zaleca wprowadzenie odzysku fosforu, zgodnie



Rys. 1. Światowe rezerwy fosforytów według danych USGS [3]

z założeniami „Zero odpadów dla Europy” w celu przejścia na prowadzenie gospodarki o obiegu zamkniętym. Jednym z istotnych elementów tej polityki był uchwalony 13 lipca 2017 roku raport Komisji ds. Rynku Wewnętrznego i Ochrony Konsumentów (IMCO) Parlamentu Europejskiego w sprawie rozporządzenia nawozowego (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r.).

W rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, stwierdzono że: *...W dziedzinie recyklingu odpadów dokonuje się obiecujący postęp techniczny, np. recykling fosforu z osadów ściekowych czy wytwarzanie produktów nawozowych z produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, np. biowęgla. W przypadku produktów zawierających takie materiały lub składających się z nich powinna istnieć możliwość dostępu do rynku wewnętrznego bez zbędnej zwłoki, jeżeli proces produkcyjny poddano analizie naukowej, a wymogi dotyczące procesu ustanowiono na poziomie Unii.* Główne zalecenia Komisji Europejskiej w zakresie wykorzystania fosforu są następujące:

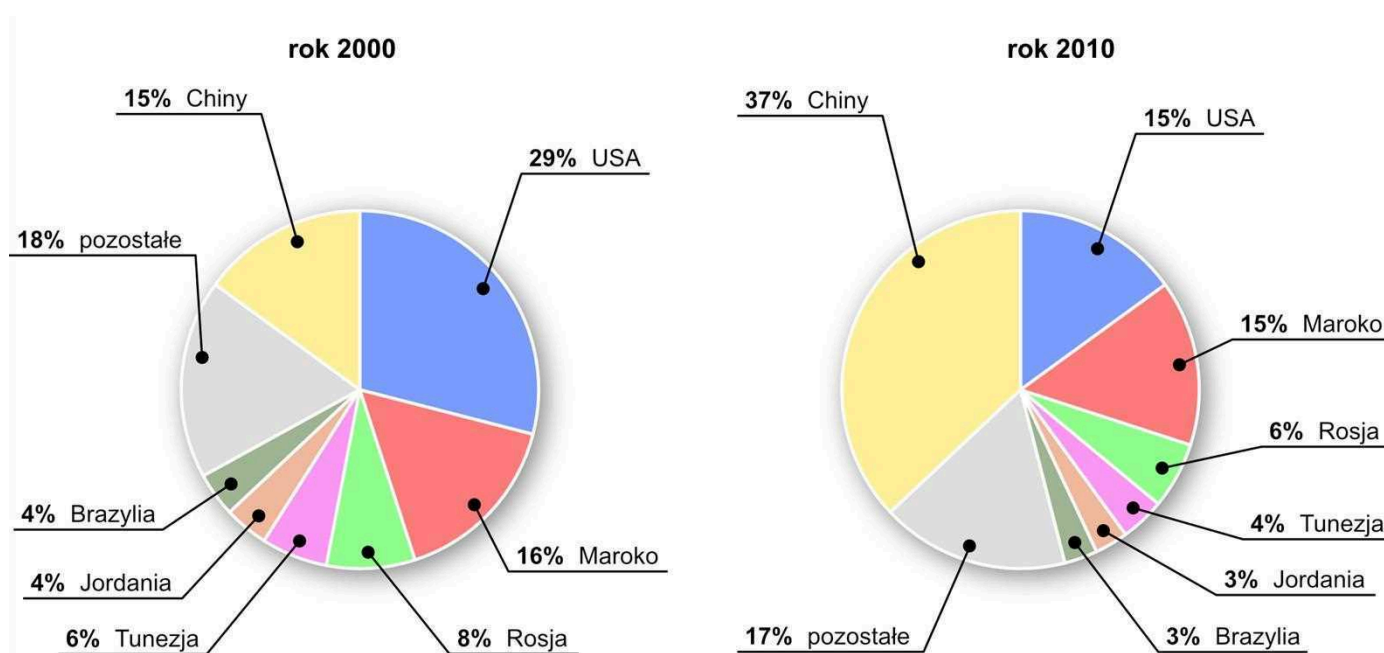
- wprowadzenie do praktyk rolnych, faktycznego zapotrzebowania poszczególnych składników nawozowych NPK – rolnictwo precyzyjne,
- racjonalne połączenie poszukiwania nowych złóż fosforu, ograniczenie wpływu ich eksploatacji na środowisko i przemysłowe przetwarzanie w produkty o wysokiej wartości,
- ograniczenie zawartości fosforanów w detergentach, wykorzystywanych w gospodarstwie domowym, lepsza dystrybucja żywności i ograniczenie jej strat.
- wysoki stopień odzysku ograniczający między innymi skutki zmienności cen światowych, wydobywanych fosforów.

Właśnie zmiany cen światowych były jedną z przyczyn zainteresowania się odzyskiem fosforu. Przez ostatnie siedemdziesiąt lat populacja ludności wzrosła już ponad trzykrotnie, podczas gdy powierzchnia gruntów ornych powiększyła się o 12% [3]. W konsekwencji powierzchnia gruntów ornych przypadająca na jednego mieszkańca obniżyła się z blisko 0,5 ha w 1950 r. do 0,2 ha w 2009 r. [3]. W tym czasie przez około pięćdziesiąt lat, koszty eksploatacji złóż fosforów utrzymywały

się na stałym niskim poziomie, pomimo zwiększającej się podaży tego surowca. Wpływ na to miała duża koncentracja wydobycia, oraz sprzedaż kontrolowana przez największych eksporterów, ale głównie przez Maroko. W latach 2000-2006 średnioroczne ceny fosforów były jeszcze stabilne. Rosnący popyt na nawozy mineralne, w tym na nawozy fosforowe ze strony Chin i Indii, oraz ograniczone możliwości wydobywcze spowodowały jednak siedmiokrotny wzrost ceny średniorocznej fosforów w 2008 r. w porównaniu do poziomu cenowego z lat 2000-2006. Popyt na fosfor i nawozy z nich produkowane z powodu obniżenia opłacalności produkcji rolnej i kryzysu gospodarczego sprawił, że cena fosforów obniżyła się. W 2010 r. średnioroczna cena fosforów była jednak trzykrotnie wyższa w porównaniu z ceną z 2000 roku.

Właśnie osiągnięcia szczytowych wartości cen fosforu w 2008 r. przyczyniło się do wzrostu zainteresowania rozwojem technologii odzyskiwania fosforu z różnych źródeł. Wysokie ceny fosforów pozwoliły wręcz zintensyfikować korzyści, bo zmieniły się na przykład proporcje eksploatacji mniej opłacalnych pod kątem kosztów rozwiązań alternatywnych. Dodatkowym atutem odzysku fosforu, jest na pewno odporność stałego jego przepływu z lokalnych źródeł (w wyniku odzysku niezależnie od jego kosztów), która stabilizuje i ogranicza w ten sposób, wpływ zmienności cen światowych fosforów na wytwarzane z nich produkty.

Światowa produkcja fosforów w 2010 r. wyniosła prawie 178 mln ton i w okresie 2000-2010 r. wzrosła o ponad 30%, zawartość fosforu w fosforach waha się od 12 do 40%. Kraje dysponujące największymi zasobami fosforów nie są jednak ich największymi producentami. Najwięcej fosforu produkują Chiny (rysunek 2), gdzie wydobywa się około 40% światowej produkcji. W ciągu 10 lat wydobycie w tym kraju wzrosło ponad trzykrotnie, a w ciągu 5 lat ponad dwukrotnie. Od 2006 r. Chiny wyprzedziły w produkcji Stany Zjednoczone, odpowiadają za 15% światowej produkcji (po około 26 mln ton) podobnie jak Maroko. Obserwujemy jednak systematyczny obniżanie produkcji w Stanach Zjednoczonych z powodu zmniejszających się zasobów fosforów. Szacuje się, że całkowite rezerwy w Stanach Zjednoczonych (Północna Karolina, Floryda), przy obecnych



Rys. 2. Geograficzna struktura produkcji fosforów [3]

warunkach technologicznych i środowiskowych wyczerpią się za około 30 do 50 lat [3, 4].

Zapotrzebowanie na nawozy oraz ich wykorzystanie, według prognoz Organizacji Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa będzie rosło, z powodu przewidywanego wzrostu liczby ludności do 9 mld w roku 2050 [4]. Zwiększenie liczby ludności nastąpi szczególnie w krajach rozwijających się, a zapotrzebowanie na bardziej intensywne stosowanie nawozów fosforowych nastąpi w tych obszarach, w których obecnie poziom fosforu w glebie jest najniższy. Wzrost zapotrzebowania na fosfor będzie również wynikiem zwiększenia produkcji zwierzęcej i produkcji biopaliw. W latach 2007-2008 wykorzystanie nawozów z produkcją biopaliw szacowano już na 870 000 ton fosforanów rocznie [4]. Fosfor można praktycznie odzyskiwać bez końca, ale nie można go zastąpić.

Niestety eksploatacja złóż fosforytów jest związana z wysokimi kosztami zużywanej energii i wody, której zasoby na terenach występowania pokładów fosforytów są ograniczone. Przetwarzanie i transport surowca, generuje z kolei emisję gazów cieplarnianych. Badania prowadzone przed podwyżkami cen surowców (przed 2008 rokiem) – przedstawionymi już wcześniej – wskazywały, że straty związane z eksploatacją złóż (wydobyciem, wzbogacaniem i przetwarzaniem) sięgają do jednej trzeciej ilości skał fosforanowych, kolejne 10% może być tracone w trakcie transportu i przeładunku. W niektórych kopalniach wzrost cen przyczynił się do podnoszenia efektywności i ograniczenia strat. Według Europejskiej Platformy Zrównoważonego Fosforu (ESPP) jedynie około 15% wydobytego fosforu dociera do jedzenia, które spożywamy. Rosemarin i Jensen, na europejskiej konferencji w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu, w marcu 2013 r. podali, że ta wartość oscyluje w granicach 20-25% [5]. Dlatego tak istotne jest racjonalne połączenie poszukiwania nowych złóż z ograniczeniem wpływu ich eksploatacji. Drugim ważnym elementem jest przemysłowe przetworzenie w produkty o wysokiej wartości, jego precyzyjne wykorzystanie w środowisku oraz wysoki stopień odzysku. Zwiększenia recyklingu fosforu, jak już wspomniałem, ograniczy równocześnie skutki zmienności cen światowych wydobywanych fosforytów. Priorytetem jest stosowanie metod zmniejszających zużycie fosforu pochodzącego ze źródeł pierwotnych na rzecz odzysku materii organicznej z przetwarzania odpadów czy kompostowania z uwzględnieniem recyklingu z materiałów o dużej zawartości fosforu, na przykład z odchodów ludzkich i zwierzęcych, ścieków, osadów ściekowych i wytwarzanych z nich popiołów czy fosforu z odpadów zielonych. Traktując „konieczność” przetwarzania wytworzonych odpadów, jako możliwości handlowe i korzyści środowiskowe, a nie w kategorii uciążliwych i kosztownych inwestycji. Sposobem racjonalizacji wykorzystania fosforu jest ograniczenie zawartości fosforanów w detergentach wykorzystywanych w gospodarstwie domowym, lepsza dystrybucja żywności i ograniczenie jej straty. Kolejnym ważnym czynnikiem jest edukacja, która wykształci właściwe nawyki żywieniowe, wpłynie na dokonywanie rozsądnych zakupów i spożywanie produktów w terminie, ograniczając straty. Z kolei kompostowanie produktów wycofanych, przeterminowanych, zatrzyma fosfor i poprawi jakość gleb, na których będą one stosowane. Jednym z obiecujących przykładów zrównoważonego korzystania z zasobów środowiska, jest stosowana – na razie w ograniczonym zakresie – technologia usuwania fosforu z sytemu wód śródlądowych, w trakcie ich oczyszczenia, a odzyskany fosfor będzie można w przyszłości wykorzystać ponownie.

Celem musi być przede wszystkim zrównoważona praktyka rolna dostosowana do zapotrzebowania w poszczególne składniki nawozowych NPK (N – azot, P – fosfor, K – potas). Rolnictwo precyzyjne musi uwzględniać przede wszystkim lokalne potrzeby środowiskowe, równoważąc wykorzystania substancji nawozowych naturalnych i syntetycznych. Stężenie fosforu w glebie waha się w przedziale od 50 do 3 000 mg P/kg [1], jego zawartość obniża się wraz z głębokością profilu gleby. Występuje on w formie organicznej i mineralnej, głównie jednak w formie organicznych estrów kwasu fosforowego – ich zawartość jest uzależniona od rodzaju gleby i wynosi od 15 do 80% fosforu całkowitego. W reakcji hydrolizy z udziałem fosfatazy uwalnia się mineralna forma fosforu fosforan (V). Proces mineralizacji zależy od wilgotności, temperatury, odczynu i rodzaju gleby, a także od stosunku węgla organicznego do fosforu w glebie [1]. Obniżenie tej proporcji powoduje większą dostępność fosforu ze związków organicznych. Formy organiczne fosforu przekształcone w nieorganiczne formy rozpuszczalne (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) poprzez mineralizację, mogą być włączone do biomasy organizmów lub unieruchomione poprzez wytrącenie lub adsorpcję, uzależnioną od pH i wilgotności. W środowisku kwaśnych lub zasadowych gleb powstają wiązania fosforanów w formie nierozpuszczalnych soli. Kwaśne pH powoduje wytrącenia fosforanu glinu bądź żelaza, które krystalizując tworzy specyficzne formy, a proces ich tworzenia nazywany jest starzeniem się fosforanów. Najbardziej optymalne wykorzystanie fosforu występuje w glebach o pH w przedziale 5,5-7,0, wówczas znajduje się w niej względnie duże stężenie aktywnego fosforu. Zwiększenie się ładunku fosforu w glebach jest uzależnione od jego postaci wprowadzanej z nawozami fosforowymi. Jego niewykorzystana nadwyżka przekształca się do postaci nierozpuszczalnej niedostępna dla roślin. Według opracowanych danych, na przykład w Chinach, ilość wprowadzonego fosforu do gleb wyniosła 28,9 kg/ha, podczas gdy jego faktycznie pobieranie wynosiło tylko 14,2 kg/ha [6], czyli nie przekraczało 46%. Stosowanie z taką dużą nadwyżką, powoduje jego zwiększoną akumulację w glebie, która ulegnie obniżeniu dopiero wówczas, jeśli nawożenie zostanie ograniczone. Wówczas erozja i powolne jego wykorzystanie spowoduje zmniejszenie zasobności gleby w ten pierwiastek. Dlatego wprowadzenie rolnictwa precyzyjnego przyniesie wymierne korzyści. Przykładem może być doglebowe wstrzykiwanie gnojowicy (naturalne źródło fosforu), czy wykorzystanie nawozów w ściśle określonej ilości, dostosowanej do konkretnych potrzeb glebowych. Obniżenie erozji wiatrowej i wodnej oraz zwiększenie płodozmianu zmniejsza straty gleby oraz zawartego w niej fosforu.

Nadwyżki ładunku fosforu w glebach, które przechodzą do postaci nierozpuszczalnej, niedostępnej dla roślin, mogą one być z powrotem przywrócone do formy przyswajalnej wykorzystując bakterie typu PSB (*phosphate-solubilizing bacteria*) i grzyby PSF (*phosphate-solubilizing fungi*) [6]. Stanowią one zespół organizmów będących integralną częścią cyklu fosforu w glebie. Rozpuszczanie nierozpuszczalnych form fosforu, dotyczy nie tylko gleb, ale również fosforu znajdującego się na przykład w kościach, mączce kostnej, gnojowicy czy odpadach z oczyszczania ścieków. Nowe technologie wykorzystujące mikroorganizmy są już dostępne, lub zostaną wkrótce wprowadzone, zwiększając wydajność nawozów, poprawiając rozwój korzeni i pobieranie fosforu przez rośliny.

Obecnie dużą uwagę zwraca się również na przetwarzanie obornika, bogatego w związki fosforu w produkt, który będzie można sprzedawać poza obszarem jego produkcji, w sytuacji gdy pobliskie pola w miejscu jego produkcji są już nasycone

substancjami odżywczymi. W procesie przetwarzania gnojowicy, zmniejsza się jego objętość do około 30% objętości pierwotnej. Obecnie głównym ograniczeniem utrudniającym eksport przetworzonej gnojowicy, oprócz kosztów energii i transportu jest świadomość i akceptacja tego rozwiązania przez docelowe gospodarstwa rolne.

Fosfor uznawany jest powszechnie za związek biogeny, którego obecność w środowisku wodnym powoduje proces eutrofizacji przez wzrost fitoplanktonu, prowadząc do ograniczenia dostępu światła w głąb zbiornika, obumieranie roślin i zależnych od nich organizmów wodnych. Konsekwencją podwyższenia ładunku organicznego i zagniwającej biomasy, opadającej na dno zbiornika jest odtlenienie wody, uwolnienie fosforu wykorzystywanego ponownie w nowym cyklu, wzrost mętności, stężenia siarkowodoru, pogorszenie zapachu i smaku. Obumieranie i bakteriologiczna degradacja prowadzi z kolei do śmierci większych organizmów wodnych, na przykład ryb. Graniczne stężenie fosforu, powyżej którego obserwuje się intensywny rozwój glonów, wynosi 0,1 mg P-PO₄/l [7]. Warunkiem zatrzymania eutrofizacji jest zaprzestanie dostarczania fosforu do odbiornika, co jest dzisiaj jednym z priorytetowych zagadnień w zakresie ochrony wód. Minimalizacja ładunków zewnętrznych związków biogenych (przez ich odzysk) w tym fosforu wprowadzanego do wód śródlądowych może być realizowana przez zintegrowane i efektywne ich usuwanie w procesie oczyszczania ścieków. Ograniczając jak już podkreślałem w ten sposób również ilość wytwarzanych gazów cieplarnianych.

Fosfor w ściekach komunalnych pochodzi z trzech podstawowych źródeł [7]: funkcji fizjologicznych człowieka 30÷50%, detergentów 50-70% i przemysłu 2÷20%. Ścieki powstające w wyniku funkcji fizjologicznych człowieka oraz funkcjonowania gospodarstw domowych (ścieki bytowo-gospodarcze) można podzielić na czarne, które powstają przy splukiwaniu toalet i ścieki szare, generowane podczas mycia naczyń, utrzymywania higieny osobistej i prania. Ścieki czarne stanowią około 25% objętości ścieków bytowo-gospodarczych [8], zawierają jednak około 80% ładunku fosforu, którego średnie stężenie wynosi 19,0 mg P-PO₄/l. Wyniki badań przeprowadzonych w Instytucie Ochrony Środowiska w Warszawie, w latach 1980-1991, wskazują że średnie stężenie fosforu ogólnego w ściekach miejskich w Polsce wynosi 9÷10 mg P/l, z czego 50÷80% jego wartości stanowią ortofosforany [7]. W ściekach na terenach wiejskich stężenie fosforu na skutek mniejszego zużycia wody może być większe, zazwyczaj w granicach 10÷20 mg P/l choć mogą osiągać nawet wartość 25,8 mg P/l [9]. Inne źródła podają, że stężenie fosforu w ściekach może wahać się w przedziale 4÷15 mg P/l [7] lub wskazują na wartości od 4 do 8 mg P/l [10]. Według niemieckich danych, stężenia fosforu w ściekach surowych wahają się w przedziale 10÷25 mg P/l [11]. Jednostkowy ładunek fosforu ogólnego w ściekach surowych wynosi, około 3 g na mieszkańca na dobę [12], a obciążenie ładunkiem fosforu waha się w przedziale od 2 do 7 g na mieszkańca na dobę [7, 13].

Fosfor w ściekach występuje głównie w formie rozpuszczonej, jako ortofosforany (P-PO₄), polifosforany (PP) lub fosfor organiczny (P_{org}), który spotyka się również w postaci zawiesin organicznych. Ortofosforany to najczęściej PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄ oraz H₃PO₄, polifosforany hydrolizują do ortofosforanów, również fosfor organiczny ulega rozkładowi do ortofosforanów w trakcie procesów biochemicznych. Organiczne związki fosforu zawarte w ściekach, mogą być pochodzenia syntetycznego lub naturalnego, dostając się do środowiska w trakcie rozkładu

organizmów. Zalicza się do nich różnego rodzaju fosfoproteiny, fosfolipidy, fosfoglikozydy, fosfoaminy, kwasy nukleinowe oraz szereg innych połączeń.

Podstawowy ładunek fosforu w ściekach bytowo-gospodarczych stanowią polifosforany z uwagi na ich duże stężenie w proszkach do prania i detergentach. W ściekach produkowanych w Holandii, aż 75% fosforu fosforanowego pochodzi z gospodarstw domowych [14]. Zastąpienie polifosforanów przez składniki mineralne (w postaci cytratów, zeolitów lub silikatów) w środkach piorących spowodowało w Szwajcarii – obniżenie ładunku fosforu ogólnego, odprowadzanego do odbiornika o około 40% [15], a w Niemczech i innych, o ponad połowę [11]. Szacunki w zakresie ilości fosforu zawartego w ściekach komunalnych w Unii Europejskiej określono na 2 000 ton P₂O₅ na dobę [16].

Dzisiaj, ze względu na wymagane wysoko efektywne usuwanie ze ścieków węgla, azotu i fosforu, większość eksploatowanych w kraju oczyszczalni wykorzystuje w biologicznym oczyszczaniu ścieków osad czynny, który jest żywą, kłaczkowatą zawiesiną. Tworzą ją głównie mikroorganizmy: heterotroficzne (cudzożywne) bakterie utleniające substancje organiczne, autotroficzne bakterie nityfikacyjne i bakterie siarkowe. Ponadto w osadzie występują pierwotniaki współdziałające w biologicznym łączeniu cząstek organicznych zawartych w ściekach, przedstawiciele robaków, organizmy roślinne i grzyby. Mikroorganizmy stanowią zazwyczaj około 5÷20% kłaczek osadu czynnego, jednak odgrywają ważną rolę w kształtowaniu jego właściwości. Naturalny przyrost liczby mikroorganizmów w zmiennych beztlenowo-tlenowych warunkach prowadzenia procesu biologicznego oczyszczania ścieków, powoduje ostatecznie związanie energii chemicznej w postaci bogatych w energię cząstek ATP, zawierających wiązania fosforanowe i ostatecznie zmagazynowanie energii w postaci polifosforanów (PoliP). Mikroorganizmy kumulujące fosfor w postaci PoliP są uprzywilejowaną grupą mikroorganizmów osadu czynnego, które w warunkach beztlenowych uwalniają najpierw ortofosforany z wysokoenergetycznych cząstek ATP, pobierając ze ścieków łatwo rozkładalne związki węgla, a następnie kumulujące fosfor w strefie tlenowej. Biomasa w komórkach przyrasta w trakcie biologicznego oczyszczania w tempie 1,2 mg/l na każdy 1% fosforu zgromadzonego w ogólnej masie komórki [17]. Większość fosforu pobieranego ze ścieków jest zgromadzona w postaci polifosforanów, a tylko 4% fosforu ogólnego w strefie tlenowej i 2% w strefie beztlenowej pozostaje w ściekach w postaci związków z metalami [18]. Bakterie na końcu strefy tlenowej potrafią zgromadzić polifosforany w ilość sięgającej 25% masy komórkowej, ale w odpowiednich warunkach prowadzenia procesu i dostępności łatwo przyswajalnego źródła węgla. Maksymalna zdolność magazynowania fosforu wynosi około 32% masy komórkowej [19]. W warunkach technicznych biologicznego oczyszczania ścieków osiąga się kumulację fosforu na poziomie od 1,5-2% do 8-9% suchej masy [12, 20]. Biologiczne oczyszczanie ścieków przy odpowiedniej optymalizacji procesu pozwala na redukcję 75-93% fosforu.

Oprócz metod biologicznych ograniczających ilość fosforu oraz azotu i węgla w ściekach odprowadzanych do środowiska naturalnego, jako element wspomagający procesy biologiczne wykorzystuje się również metody fizyczno-chemiczne. Najczęściej siarczany (VI): żelaza (II), (III) oraz glinu, rzadziej chlorek żelaza (III), sporadycznie wapno w postaci Ca(OH)₂ lub CaO. Koagulant strącający fosfor jest najczęściej dodawany do komory z osadem czynnym, bezpośrednio przed nią lub za nią, w dopływie do osadnika wtórnego. Strącony fosfor usuwa się ze ścieków wraz z biologicznym osadem czynnym, jako osad nadmierny.

Odzysk fosforu poprzez zwiększenie jego redukcji w ściekach odprowadzanych do środowiska uwzględniono w przyjętej przez Radę Unii Europejskiej w dniu 5 listopada 2024 roku nowej dyrektywie ściekowej. Harmonogram jego implementacji, jest różny w zależności od wielkości oczyszczalni/aglomeracji, pierwsze już w 2033 r., a ostatnie w 2045 r. Stężenie fosforu w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni o obciążeniu powyżej 150 000 RLM będzie musiało być obniżone zgodnie z wymaganiami dyrektywy poniżej 0,5 mg P/l. Oczyszczalnie o obciążeniu od 10 000-150 000 RLM muszą uzyskać stężenie poniżej 0,7 mg P/l. Z pewnością zaostrenie przepisów w zakresie stężenia fosforu będzie „łatwiejsze” do uzyskania niż obniżenie w dyrektywie wymagań dla azotu. W ramach dyrektywy, która uwzględnia wdrożenie gospodarki o obiegu zamkniętym, do 2045 roku wszystkie oczyszczalnie obsługujące aglomeracje powyżej 10 000 RLM będą zobowiązane do osiągnięcia neutralności energetycznej.

Stosowanie nowoczesnych wysokosprawnych technologii biologicznego oczyszczania ścieków, modernizacje i budowa nowych instalacji spowodowały już w latach 2003-2023 wzrost suchej masy wytwarzanych komunalnych osadów ściekowych według danych GUS z 446,5 do 549,7 tys. ton na rok. Jest ona niższa od 800 tys. ton suchej masy, którą prognozowano w 2014 roku na podstawie analizy poziomu inwestycyjnego i operacyjnego w gospodarce osadowej zarówno w Polsce, jak i innych krajach europejskich. Osady wytworzone w procesach oczyszczania ścieków są z uwagi na ich charakterystykę i sposób prowadzonej stabilizacji oraz zagęszczania – odwadniane do wartości około 15-20% suchej masy, pozostałą część stanowi woda. W związku z tym rzeczywista produkcja osadów przez wszystkie krajowe oczyszczalnie wynosi od 2,5 do 3,5 mln ton na rok osadów, które należy przygotowywać do dalszego zagospodarowania lub przekształcenia. Osady ściekowe wytwarzane w trakcie oczyszczania w polskich, komunalnych oczyszczalniach ścieków zawierają średnio 2,6% azotu i 1,83% fosforu w suchej masie. Zakładając, na podstawie innych szacunkowych prognoz docelową produkcję osadów ściekowych w Polsce w wysokości 706,6 tys. ton, obliczono, że będą one zawierały około 18,5 tys. ton N i 13 tys. ton P, co umożliwi, czysto teoretycznie, zastąpienie mineralnych nawozów fosforowych na obszarze 618 tys. ha użytków rolnych, które stanowią 6,2% ogólnej powierzchni gruntów ornych w Polsce [21]. Oczywiście zgodnie z warunkami rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 6 lutego 2015r. (Dz.U. 2015, poz. 257), mogą one być pod pewnymi warunkami wprowadzane do gruntu. Wymagania w tym zakresie doprecyzowano we wchodzącym w życie w dniu 16 stycznia 2026r. Rozporządzeniu Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 31 grudnia 2021 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2022 poz. 89). Określiło ono, że komunalne osady ściekowe mogą być stosowane na gruntach, jeżeli zostały poddane obróbce z zastosowaniem co najmniej jednego z wymienionych poniżej procesów:

- beztlenowego, jeżeli w jego wyniku zawartość substancji organicznej w tych osadach zostanie zredukowana o co najmniej 38% lub był prowadzony w temperaturze powyżej 34°C przez co najmniej 12 dni,
- tlenowego, jeżeli był prowadzony przez co najmniej 25 dni, przy czym do tego okresu wlicza się czas, w jakim zachodziły procesy w części tlenowej reaktora biologicznego,
- tlenowego, jeżeli był prowadzony przez co najmniej 10 dni w temperaturze powyżej 40°C,

- chemicznego, z wykorzystaniem wapna w dawce co najmniej 0,25 kg wapna na 1 kg suchej masy osadów ściekowych,
- humifikacji, przez leżakowanie osadu co najmniej 90 dni lub suszenie powodujące dezaktywację biologiczną przy wilgotności osadu poniżej 30%.

Rozwiązaniem alternatywnym dla klasycznego stosowania osadów ściekowych w gruncie zgodnie z warunkami określonymi wyżej przez ustawodawcę jest przekształcenie osadu w polepszacz gleby lub środek poprawiający właściwości gleby poprzez kompostowanie czy chemiczne kondycjonowanie (na przykład wapnem wysokiej reaktywności). W efekcie oczyszczalnie wytworzą nawóz organiczno-mineralnych, polepszacz lub substytut glebowy. Umożliwia to przekształcenie osadu ściekowego z odpadu w produkt do dalszego wykorzystania, który dzięki temu nie podlega już wymaganiom powyższego rozporządzenia.

Warto podkreślić, że powstające coraz częściej w małych i średnich polskich oczyszczalniach ścieków instalacje do przetwarzania osadu w produkt, wpisują się w gospodarkę cyrkulacyjną. Dzięki temu, oczyszczalnie oprócz odprowadzania oczyszczanych ścieków stają się źródłem odzysku surowców, wytwarzając produkty handlowe, nawozowe z osadów ściekowych czy wód osadowych. Odzysk substancji biogenych z wód osadowych, czyli odcieków generowanych w procesach technologicznych, zwracanych przecież do ponownego ich oczyszczenia pozwala na zmniejszenia ilości zużywanej energii, szczególnie energochłonnej części biologicznej oczyszczalni ścieków.

Ładunki zanieczyszczeń w wodach osadowych powstających w procesach technologicznych oczyszczalni ścieków są dużym obciążeniem oczyszczalni ścieków. Udział ładunków poszczególnych zanieczyszczeń z odcieków technologicznych nie jest jednakowy. Dlatego, nie można wprowadzać identycznego udziału procentowego poszczególnych zanieczyszczeń wtórnych, kierowanych wspólnie ze ściekami dopływającymi do oczyszczalni po ich mechanicznym oczyszczeniu do procesów biologicznych. Zakłada się, że ładunek azotu i fosforu w odciekach stanowi około 20% ładunku dopływającego do oczyszczalni w ściekach surowych. Ilość zanieczyszczeń wtórnych generowanych w oczyszczalniach ścieków ciągle się zwiększa, na przykład przez stosowanie coraz bardziej zaawansowanych metod wysokosprawnego usuwania węgla, azotu i fosforu ze ścieków. Prowadzenie stabilizacji osadu, termicznego przekształcania osadów, intensyfikacja końcowego odwadniania osadu są przyczyną niewielkiego wzrostu natężenia przepływu (w granicach 1-2%). Równocześnie, wprowadzając coraz większy ładunek zanieczyszczeń, zwracamy go z wodami osadowymi na początek procesu oczyszczania ścieków. Głównie są to duże stężenie azotu amonowego (amoniaku), powstającego w trakcie rozkładu zanieczyszczeń w procesach beztlenowych. Doświadczenia eksploatacyjne autora dowodzą, że od 30 do 70% azotu doprowadzonego do komory fermentacyjnej jest zwracane do układu oczyszczalni [22]. Proces recykulacji ładunku fosforu z wodami osadowymi po beztlenowej fermentacji do strumienia ścieków dopływających do oczyszczalni jest inny niż azotu, głównie ze względu na mechanizmy biologicznego usuwania fosforu. Niemniej, ma on znaczny udział w cieczy pofermentacyjnej, a jego stężenie określone na podstawie analiz prowadzonych w oczyszczalniach ścieków mieści się w zakresie od 50 do 170 g P/m³. Według badań przeprowadzonych przez Ćwiklę i innych, stężenie fosforu w odciekach wynosi od 4,67 do 114 g P/m³, w badaniach własnych autora stężenie fosforu osiągało wartości nawet powyżej 200 g P/m³ [22]. Porównując zawartości fosforu w ściekach dopływających do oczyszczalni

kanalizacją i ilość dopływającą z wodami osadowymi, pochodzącymi z fermentacji beztlenowej, na początek układu oczyszczania ścieków zawraca się około 15-20% ładunku fosforu doprowadzonego do oczyszczalni. W Zabrzu stanowił on 15% udziału w sumarycznym ładunku dopływającym do oczyszczalni [22]. Większość fosforu z wód osadowych na podstawie doświadczeń autora, może być usuwana nawet w 40% już w osadnikach wstępnych z osadem i zawiesiną. Stężenie fosforu w wodach osadowych pochodzących z procesu stabilizacji tlenowej osadu zależą od czasu jego prowadzenia, według badań Oleszkiewicza, osiągają wartości w granicach $19 \div 241 \text{ g P/m}^3$ [22]. Przeprowadzone w oczyszczalni ścieków w Tczewie badania odcieków z kompostowni osadów wykazały stężenie fosforu ogólnego $58 \div 114 \text{ g P/m}^3$. W wodach osadowych generowanych przez instalację do stabilizacji termofitowej osadu, zmierzono jego stężenie na poziomie $217 \div 327 \text{ g P/m}^3$ [22].

Odzysk fosforu z fazy ciekłej, szczególnie z wód osadowych, można skutecznie przeprowadzić w procesie krystalizacji struwitu czyli fosforanu amonowo-magnezowego, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zawierającego 9,9% Mg, 12,62% P, 5,71% N, który może być bezpośrednio wykorzystany do celów nawozowych. Krystalizacja struwitu jest skuteczna przede wszystkim w przypadku strumienia wód osadowych o niskiej zawartości ciał stałych i wysokim stężeniu fosforu powyżej 50 mg/l (P-PO_4). Na początku zainteresowanie tym związkiem wynikało z problemów technicznych, które wywoływał strącając się spontanicznie i zarastając instalacje w oczyszczalniach ścieków. Opracowano kilka różnych metod jego krystalizacji, na przykład na złożu fluidalnym w procesie *Phosnix Unitika*. Proces jest prowadzony w zasilanym powietrzem reaktorze fluidalnym, do którego dodawane są jony Mg^{2+} w postaci chlorku magnezu, dla uzyskania stosunku molowego Mg:P na poziomie od 1 do 1,3 oraz NaOH dla zachowania właściwego pH 8,5-9. Przed rozpoczęciem procesu do reaktora wprowadza się rozdrobniony do 1 mm struwit, pełniący rolę zarodków krystalizacyjnych. Utrzymywanie ziaren struwitu w zawiesinie zapewnia się poprzez wprowadzanie powietrza od dołu reaktora. Innym stosowanym rozwiązaniem jest proces *AF-BNR-CSP*, który jest trójstopniowym procesem, obejmującym fermentację anaerobową (AF), usunięcie pierwiastków odżywczych (BNR) i krystalizację struwitu lub hydroksyapatytu (CSP). Efektywność tej metody osiąga poziom 87%. Na podobnych założeniach funkcjonują również technologie *OFMSW* i *BNR*. Innym rozwiązaniem jest proces *REM-NUT* do usuwania fosforu ze strumienia ścieków, wykorzystujący wymianę jonową, na anionicie usuwane są jony fosforanowe, a na kationicie dodatkowo jony amonowe. Berlińska firma zajmująca się gospodarką wodno-ściekową Die Berliner Wasserbetrieb, zarządza oczyszczalnią ścieków Waßmannsdorf, w której pracuje przemysłowa instalacja do strącania struwitu. Dodając chlorek magnezu (MgCl_2) jako związku wspomagającego strącanie, oraz stosując napowietrzanie w reaktorze, w efekcie wytwarzają fosforan magnezowo-amonowy. Pozyskiwany tą metodą nawóz mineralny o długim czasie uwalniania został w kwietniu 2008 r. dopuszczony do użycia na mocy rozporządzenia o nawozach i jest dostępny na rynku pod nazwą handlową Berliner Pflanze. Oczyszczalnia ścieków może produkować od 0,5 do 1,5 tony dziennie struwitu [23], dobrze przyswajanego przez rośliny.

Struwit z odcieków generowanych w trakcie procesu odwadniania osadów poddanych wcześniej stabilizacji beztlenowej można również wytrącić w postaci placka filtracyjnego na membranach, z których jest on później usuwany mechanicznie. Istnieje jeszcze wiele innych podobnych rozwiązań, na przykład wykorzystujących adsorbenty metaliczne. Większość to pilotażowe

lub tylko badawcze instalacje, o skuteczności od 25% do 95%, opisane w literaturze, które nie osiągnęły jednak ekonomicznego poziomu funkcjonowania. W pełnej skali pracują głównie w USA i Europie. W Polsce przeprowadzono badania pilotażowe w oczyszczalni ścieków w Gdyni, Poznaniu, Rzeszowie i Warszawie. Jedną z pierwszych w Europie instalacji odzysku fosforu wykorzystującego technologię Ostara Pearl wybudowano w oczyszczalni ścieków w Jarocinie. Umożliwia ona odzysk fosforu z zagęszczania osadu nadmiernego i odwadniania osadu przefermentowanego. Proces prowadzony jest przy pH $7 \div 8$, a efektywność usuwania fosforu, według informacji producenta, może osiągnąć wartość 85% ($\text{PO}_4\text{-P}$). Na wytworzony w tej instalacji produkt – granulowany struwit – nawóz mineralny pn. „FOSFORAWIT” przedsiębiorstwo w Jarocinie uzyskało decyzję Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi w marcu 2024 roku. Brakuje jednak dostępnych informacji o rzeczywistych efektach pracy tej instalacji.

Jakość nawozową struwitu, (który w sposób spowolniony uwalnia składniki mineralne) określa się zazwyczaj jako średnią lub wysoką w porównaniu z innymi nawozami sztucznymi. Dodatkową zaletą wytworzenia struwitu jest równoczesny odzysk azotu. Należy jednak pamiętać że fosfor z osadów ściekowych i obornika jest znacznie lepiej przyswajalny dla roślin niż fosfor z nawozów mineralnych [24]. Dzisiaj około 25 % fosforu zawartego w ściekach jest odzyskiwane, głównie właśnie przez wprowadzanie osadów ściekowych na pola. Całkowity potencjał odzyskiwania jest dość wysoki i został szacowany na około 300 000 ton fosforu rocznie w UE [4]. Fosfor z osadów ściekowych jest według badań bardziej dostępny biologicznie, kiedy proporcja żelaza do fosforu (Fe/P) wynosiła 1,6 [24]. Zwiększanie stosunku Fe/P obniża jego przyswajalność i spada do zera przy Fe/P równym 9,8 [24]. Również fermentacja beztlenowa stosowana do stabilizacji osadów w oczyszczalniach może obniżyć przyswajalność fosforu z osadów przez rośliny. Podobne działanie według przeprowadzonych badań wywołuje higienizacja osadów wapnem przy wysokiej wartości stosunku Ca/P [24].

Obok zwykłej higienizacji osadu wapnem palonym przed jego rolniczym wykorzystaniem, czy przetwarzaniem w kompost lub produkt wapienny, alternatywnym rozwiązaniem może być obróbka osadu za pomocą technologii KemiCond. Prowadzona przed procesem odwadniania mechanicznego osadu (na przykład w prasach hydraulicznych), umożliwi osiągnięcie końcowego stężenia suchej masy osadu nawet 50%. W trakcie prowadzenia procesu w technologii KemiCond zachodzi reakcja hydroliza osadu ściekowego w obecności nadtlenu wodoru przy pH w zakresie 3-4 w temperaturze 20°C . Dodatek wody utlenionej zapobiega w tym wypadku redukcji jonów żelaza(III) do żelaza(II), dzięki czemu wzrasta sprawność odwodnienia mechanicznego osadu.

Jakość i skład chemiczny osadów ściekowych zależy od wielu czynników, na przykład od wielkości zlewni kanalizacyjnej odprowadzającej ścieki do oczyszczalni, stopnia uprzemysłowienia i udziału ścieków przemysłowych w procesie oczyszczania ścieków. Istotnym czynnikiem, który ogranicza możliwości rolniczego wykorzystania osadów ściekowych po stabilizacji biologicznej i higienizacji jest zawartość w nim metali ciężkich. W świetle rozporządzenia dotyczącego zagospodarowania osadów ściekowych nierzadko eliminuje to możliwości jego rolniczego wykorzystania. Jedyną alternatywą może być wówczas termiczne przekształcanie osadów, które pozwalają jednak zwiększyć przemysłowy odzysk fosforu z popiołów, powstających w wyniku ich spalania (tabela 1).

Tab. 1. Metody odzysku fosforu [23]

Faza płynna	Osady ściekowe	Popioły po spalaniu osadów
Metoda adsorpcyjna	Metoda Air Prex / MAP	Ash Dec (SUSAN)
CSIR reaktor fluidalny	Aqua Reci	BioCon
DHV Crystalactor®	CAMBI	Reaktor z kąpielą żelawa (ATZ)
Kurita Festbett	KEMIKOND	EPHOS
Separator magnezu	KREPRO	PASCH
Wytrącanie / Filtracja flokulacji	LOPROX	SESAL(-Phos)
Proces NuReBas	Mephrec	SEPHOS
Ostara PEARL®	Peco	Bioleaching
Phosiedi	Phostrip	Mephrec®
P-RoC (Prophos)	PRISA	Thermphos
RECYPHOS	Seaborne	PhosRec (Koop Schiefer)
REPHOS	Metoda Stuttgarcka	RECOPHOS
RIM NUT Wyminana jonowa	Unitika-Phosnix®	
Sydney Water Board Reactor	FIX-Phos	
Phostrip	Metoda Berlińska	
Phosnix	PROXNAN	
MAP-Fällung aus Schlammwasser		
PRISA		

Technologie termiczne, stają się w wielu krajach europejskich, docelowymi rozwiązaniami do zagospodarowania osadów, które umożliwiają również odzysku fosforu (tabela 1). Wybór metod termicznych unieszkodliwiania osadów i odzysku surowca jest przedmiotem politycznych decyzji, ograniczających ich rolnicze i przyrodnicze wykorzystania. Przykładem są Niemcy, gdzie dominuje współspalanie w instalacjach przemysłowych, przede wszystkim w elektrowniach czy elektrociepłowniach (45%) [23, 25]. Obserwuje się jednak ograniczenie wykorzystania osadów w Niemczech w elektrowniach opalanych paliwami węglowymi, z uwagi na rosnący udział odnawialnych źródeł energii i ograniczanie emisji CO₂.

Rozpoczynając od odprowadzania oczyszczonych ścieków do środowiska, poprzez produkcję osadów ściekowych przetwarzanych metodami termicznymi w popioły, możemy na każdym etapie pośrednim zastosować rozwiązania umożliwiające odzysk fosforu, wykorzystując fizycznie coraz mniejsze objętości surowca wyjściowego (osady ściekowe a popioły), ale z coraz większym udziałem procentowym fosforu. Odwadnianie i transport dużych ilości płynnych osadów ściekowych jest procesem energochłonnym i kosztownym. Istotnym czynnikiem dalszego ich przetworzenia jest utrzymanie wysokiej czystości. Ponieważ proces ten wymaga wysokich standardów i surowych procedur kontroli. W przypadku spalania osadów ściekowych nie mogą być one mieszane z innymi odpadami w trakcie spalania. Wyjątkiem są odpady zawierające duże ilości fosforu, na przykład mączki mięsno-kostne, pomiot kurzy z chowu bez ściółkowego. Wykorzystując mączkę mięsno-kostną i pomiot kurzy wprowadza się dodatkowo do popiołów wapno. Stosunek wapnia do fosforu na poziomie 1:1 zwiększa efektywność ługowania związków fosforu z popiołu uzyskanego ze spalania osadów ściekowych (mieszaniny osadów biologicznych i osadów z chemicznego wspomaganie procesu biologicznego),

z wykorzystaniem koagulantu PIX-u jako czynnika strącającego jony fosforanowe [2]. Źródłem wapnia może być również wapno palone stosowanego do higienizacji osadów ściekowych.

Najczęściej wykorzystywanymi metodami termicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych są:

- bezpośrednie spalanie osadów,
- spalanie osadów z odpadami komunalnymi,
- współspalanie osadów w piecach obrotowych w przemyśle cementowym,
- współspalanie osadów w obiektach energetycznych.

Większość instalacji do spalania osadów ściekowych wykorzystuje kotły fluidalne [26], w których osad ściekowy przed spalaniem jest podsuszany do około 30% suchej masy ciepłem pochodzącym ze spalania osadów (do spalania osadów wykorzystuje się również piece z obrotowym rusztem, rzadziej piece półkowe). Po podsuszeniu osad wprowadzany jest do paleniska, w którym ulega spalaniu w temperaturze 850-1 100°C. Pozostałością po termicznym przekształceniu osadów ściekowych są między innymi popioły lotne wyłapywane z gazów spalinowych w elektrofiltrach, w zależności od metody oczyszczania spalin powstają również odpady niebezpieczne, szlamy oraz inne odpady. Głównymi składnikami popiołów są SiO₂, Al₂O₃, P₂O₅ oraz CaO. Porównując jednak popioły powstające ze spalania osadów ściekowych pochodzących z różnych oczyszczalni ścieków, są jednak różnice w zawartości w nich P₂O₅. Różnice te wynikają oczywiście ze składu ścieków z których powstają. Według przykładowych badań zawartość P₂O₅ dla dwóch popiołów wytworzonych z osadów z różnych oczyszczalni wynosiły dla popiołu K1 21% wagowych, a dla popiołu G2 aż 38% wagowych [26]. Średnio, popiół po spalaniu osadów ze ścieków komunalnych, zawiera około 18% P₂O₅ (7% P) [6]. Dlatego wybór technologii termicznego przekształcenia osadów ściekowych i możliwości odzysku z nich fosforu, muszą być

analizowane pod kątem jego składu chemicznego, procentowej zawartości substancji palnych i oczekiwanej zawartości w nim fosforu. Należy również pamiętać, że duża część oczyszczalni ścieków posiada oprócz osadu nadmiernego również drugi strumień osadów ściekowych usuwanych w części mechanicznej oczyszczalni metodami mechanicznymi. Najczęściej stabilizacji i dalszemu przetwarzaniu poddaje się te dwa połączone osady. W związku z tym popioły, które wykorzystywane są do prowadzonych badań stanowią połączenie osadu czynnego, chemicznego ze wspomagania procesów biologicznych i mechanicznie usuwanego osadu ze ścieków surowych.

Do odzysku związków fosforu z popiołów wykorzystuje się kwasy mineralne na przykład azotowy i fosforowy lub kwas solny czy siarkowy. Powstałe ekstrakty można bezpośrednio wykorzystać do produkcji nawozów fosforowych lub azotowo-fosforowych. Innym sposobem odzysku fosforu jest wytrącenie z ekstraktu wodorofosforanu(V) wapnia, alkalizując ekstrakty mlekiem wapiennym lub tlenkiem wapnia. Przy pH powyżej 4 następuje wytrącenie 90% jonów PO_4^{3-} , w roztworze pozostają jednak śladowe ilości metali. Podwyższenie pH do poziomu 7 zapewnia niemal 100% odzysk fosforu z ługów. Otrzymany precypitat można wykorzystać bezpośrednio do celów nawozowych lub zachowując kontrolę zawartości metali ciężkich, do celów paszowych. Innym ciekawym przykładem odzysku fosforu z popiołów jest proces CAMBI/KREPRO, wykorzystujący hydrolizę kwasową w celu usunięcia materii organicznej oraz wylugowania związków fosforu i metali. Osady ściekowe wykorzystywane do tego procesu są wstępnie odwodnione. Produktem końcowym jest odzyskany fosfor w postaci fosforanu żelaza (75%). Kolejnym metodą odzysku jest proces BioCon, w której osady ściekowe spalane są w temperaturze 850°C, a popiół poddaje się działaniu kwasu siarkowego(VI), metoda ta umożliwia odzyskanie około 60% fosfor w postaci kwasu fosforowego(V) [7].

Prowadzone w ostatnim dziesięcioleciu badania pozwoliły opracować wiele różnych metod odzysku fosforu, część z nich została przedstawiona w tabeli 1.

Podsumowanie

Rozwój współczesnego świata i coraz większy konsumpcjonizm przez człowieka, wymusza stosowanie coraz bardziej efektywnych technologii i nie może się opierać na często rabunkowym wykorzystaniu istniejących w środowisku zasobów naturalnych. Złoża fosforytów, które w obecnych warunkach ekonomicznych nadają się do opłacalnego wydobycia, ale przy wykorzystaniu najnowocześniejszych rozwiązań technologicznych szacuje się obecnie na około 50 do 65 mld ton. Natomiast rezerwy, które można eksploatować w obecnych warunkach ekonomicznych i technicznych wynoszą około 18 mld ton i wyczerpią się po około 130 latach, ale na przykład w Stanach Zjednoczonych, złoża wyczerpią się za około 30 do 50 lat. Uniezależnienie się od importu, związanego z ryzykiem wysokich cen i często niepewną sytuacją polityczną państw odpowiedzialnych za ich wydobycie i produkcję wpłynie na konkurencyjność gospodarki europejskiej. Jest jednym z argumentów budowania gospodarki obiegu zamkniętego, również w zakresie opisanego w tym artykule fosforu.

W związku z tym istnieje konieczność racjonalnego korzystania z eksploatowanych złóż, przetwarzanie fosforytów w produkty o wysokiej jakości oraz ich właściwe dalsze wykorzystywanie. Preferując na przykład stosowanie rolnictwa precyzyjnego. Odzysk fosforu w oczyszczalniach ścieków jest

możliwy do przeprowadzenia w różnych etapach procesów technologicznego. W zależności od wybranego wariantu, potencjał odzysku będzie różny. Surowcem do odzysku fosforu są nieoczyszczone ścieki, osady ściekowe, odcieki z odwadniania osadów, wody osadowe z wydzielonych komór fermentacyjnych jak również popioły powstające w procesie spalania osadów ściekowych. Największym potencjałem odzysku fosforu odznaczają się popioły pozostałe po monospalaniu osadów oraz osady zagęszczone i odwodnione (do 90% odzysku). Natomiast z fazy wodnej osadów i odcieków osiąga się do 30-50% odzysku. Najmniejszą możliwość stwarzają oczyszczone ścieki [27].

Konieczne jest dzisiaj rozwijanie technologii odzysku fosforu, z różnych źródeł w tym również z osadów ściekowych, stanowiących ich ważne źródło, szacowane tylko w Unii Europejskiej na około 300 000 ton fosforu rocznie. Odzysk fosforu wpłynie również na stabilizację cen światowych tego surowca. Ważnym czynnikiem zrównoważonego wykorzystania fosforu jest obniżenie lub całkowite wyeliminowanie stosowania fosforanów w detergentach oraz edukacja, która wykształci właściwe nawyki żywieniowe. Podstawą będzie także prowadzenie spójnej polityki i wprowadzanie rygorystycznych standardów prawnych, które z równoczesnym podwyższeniem świadomości społecznej, przyczynią się do bezpiecznego i efektywnego wykorzystywania zasobów naturalnych, podnosząc stopień ochrony środowiska naturalnego.

Pytanie tylko które rozwiązanie okażą się najbardziej efektywne, może połączenie różnych rozwiązań? Duże zainteresowanie wśród eksploratorów krajowych oczyszczalni wzbudza proces odzysku fosforu w instalacjach do kontrolowanego strącania struwitu. Bardzo dużym ciągle nie docenionym potencjałem jest odzysk fosforu z popiołów. W Polsce wybudowano 11 monospalarni komunalnych osadów ściekowych. Według założeń dysponują one zaprojektowaną wydajnością wynoszącą około 162 tys. nich Mg, co miało zapewnić przetwarzanie około 36% powstających w kraju osadów ściekowych.

Należy również wziąć pod uwagę wdrażane w tym zakresie regulacje prawne w innych krajach europejskich:

- w Szwajcarii od października 2006 r. jedyną prawnie dopuszczoną metodą zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych jest ich termiczne przekształcanie. Od 1 stycznia 2026 r. wprowadzono nakaz odzysku fosforu ze ścieków, osadów czy popiołów po monospalaniu komunalnych osadów ściekowych. Z następującymi wymaganiami: ze ścieków z efektywnością minimum 45%, z popiołów po monospalaniu minimum 80%, z popiołów ze spalanych padłych zwierząt i mączki kostnej 100%.
- w Austrii od 1 stycznia 2033 r. wszystkie oczyszczalnie ścieków o wydajności powyżej 20 000 RLM będą zobowiązane spalać osady ściekowe i odzyskiwać fosfor z popiołów z efektywnością minimum 80% lub będą musiały odzyskać fosfor ze ścieków z efektywnością 60%, albo całość popiołu po spalaniu osadów musi zostać wykorzystana do wytworzenia nawozu,
- w Niemczech Rozporządzeniem w sprawie osadów z 2 października 2017 r. wymagany jest odzysk fosforu dla oczyszczalni ścieków > 100 000 RLM od 01.01.2029 r. i dla oczyszczalni ścieków > 50 000 RLM od 01.01.2032 r. Odstępstwa od obowiązku odzyskiwania fosforu dla osadów ściekowych o trwale niskiej zawartości fosforu (< 20 g P na kg suchej masy). Wymagany udział odzysku wynosi: 50% odzysku fosforu z osadów ściekowych oraz 80% z popiołów po spaleniu osadów. Dodatkowo uwzględniono długoterminowe magazynowanie

popiołów z osadów ściekowych możliwe do 31.12.2035 r. (w Rozporządzenie w sprawie składowania odpadów).

Rząd Niemiec 21 sierpnia 2024 r. przyjął deklarację o zdynamizowaniu działań w celu realizacji programu odzysku fosforu z komunalnych osadów ściekowych. W Polsce w uchwale nr 96 Rady Ministrów z dnia 12 czerwca 2023 r. (MP poz. 703). w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2028, stwierdzono, że: *Odzysk fosforu może odbywać się zarówno z osadów ściekowych będących integralną częścią ścieków lub z popiołów powstałych po spalaniu komunalnych osadów ściekowych. Warto podkreślić, że nie są w pełni rozpoznane technologie odzysku tego pierwiastka, a także rolnicza przydatność uzyskiwanych nawozów.... Ponieważ brakuje informacji z tego zakresu, jest wskazane przeprowadzenie badań, aby ocenić przyswajalność składników pokarmowych oraz wpływu popiołów na właściwości gleby użytkowanej rolniczo oraz na plonowanie roślin.* Zapisy w uchwale świadczą o niewłaściwym rozpoznaniu problematyki odzysku w świetle dostępnych badań. Również „Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022” przygotowana przez Ministerstwo Środowiska i przyjęty 18 listopada 2018 r. nie rozwiązuje żadnych kwestii w tym zakresie.

W kontekście gospodarki w obiegu zamkniętym, ścieki surowe, wody osadowe, osady ściekowe i ścieki oczyszczone będą musiały być traktowane jako potencjalne źródło energii i substancji biogennych. Nowa dyrektywa ściekowa, nakłada zwiększone wymagania również w zakresie fosforu czy uzyskania neutralności energetycznej oczyszczalni ścieków. W związku z tym istotne będzie przygotowanie solidnej krajowej strategii w tym zakresie oraz przygotowanie programów jej finansowania, uwzględniając, że już dzisiaj szacunkowe nakłady inwestycyjne tylko na wdrożenia dyrektywy ściekowej w Polsce, zostały oszacowane na 50-100 mld zł.

Literatura

- [1] Bezak-Mazur E., Stoińska R., The importance of phosphorus in the environment – review article, Archives of Waste Management and Environmental Protection, vol. 15 issue 3 (2013).
- [2] Wzorek Z., Odzysk związków fosforu z termicznego przetworzenia odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych surowców fosforowych, Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna, Monografia 356, Politechnika Krakowska, Kraków 2008.
- [3] Zalewski A., Światowy rynek nawozów mineralnych z uwzględnieniem zmian cen bezpośrednich nośników energii oraz surowców, Instytut Ekonomiki Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2011.
- [4] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów. Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu, Komisja Europejska, Bruksela, dnia 8.7.2013 COM (2013) 517 final.
- [5] SEARS D., Opinia. Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego w sprawie komunikatu Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów, „Komunikat konsultacyjny w sprawie zrównoważonego stosowania fosforu” COM(2013) 517 final, Europejski Komitet Ekonomiczno-Społeczny, NAT/617 Zrównoważone stosowanie fosforu, Bruksela, 21 stycznia 2014 r.
- [6] Saeid A., Labuda M., Chojnacka K, Górecki H., Procesy biotechnologiczne w wytwarzaniu nawozów fosforowych, Przemysł Chemiczny 91/5 (2012), s. 952-955.
- [7] Bernacka J., Kurbiel J., Pawłowska L., Usuwanie związków biogennych ze ścieków miejskich, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa 1992.
- [8] Pell M., Microbiology and nitrogen transformations in sand-filter systems for treatment of household septic-tank effluents. Raport 48, Swedish University of Agricultural Sciences Department of Microbiology, Uppsala 1991.
- [9] Klaczyński E., Eksploatacja sieci kanalizacyjnych na terenach wiejskich w gminie Śrem, w: Eksploatacja systemów wodociągowo-kanalizacyjnych. Doświadczenia krajowe i zagraniczne, III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, PZITS Oddział w Gdańsku i Koło Zakładowe PZITS przy Saur Neptun Gdańsk S.A., Gdańsk 3-4.06.2004, s. 85-96.
- [10] Sikorski M., Gospodarka ściekami bytowymi na wsi jako czynnik ochrony środowiska, IMUZ, Falenty 1998.
- [11] Bever J., Stein A, Teichmann H., Zaawansowane metody oczyszczania ścieków, Projprzem-Eko, Bydgoszcz 1997.
- [12] Barnard J.L., Projektowanie oczyszczalni z osadem czynnym usuwających związki biogenne, w: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków, w: Materiały seminarium szkoleniowego, LEM PROJEKT s.c., Kraków 28-29.06.2000, s. 13-59.
- [13] Błażejowski R., Kanalizacja wsi, PZITS Oddział Wielkopolski w Poznaniu, Poznań.
- [14] Starckenburg W., van Rensink J.H, Rijks G.B.J., Biological P-removal: state of the art in the Netherlands, „Water Science and Technology” 1993, 5-6, s. 317-328.
- [15] Boller M., Biologische Phosphorelimination in Belebtschlammverfahren, „Gas-Wasser-Abwasser” 1998, vol. 68, 3, s. 110.
- [16] Water Environment Eesearch Foundation (WERF) 2012: Towards a Renewable Future: Assessing Resource Recovery as a Viable Treatment Alternative: State of the Science and Market.
- [17] Schuler A.J., Jenkins D., Ronen P., Microbial storage products, biomass density, and settling properties of enhanced biological phosphorus removal activated sludge, „Water Science and Technology” 2001, 43, s. 173-180.
- [18] Christensson M., Blackall L.L., Welander T., Metabolic transformations and characterization of the sludge community in an enhanced biological phosphorus removal system, „Applied Microbiology and Biotechnology” 1998, 49, s. 226-234.
- [19] Wentzel M.C., Loewenthal R.E., Ekama G.A., Marais G.v.R., Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge system, Part 1: Enhanced luture development, „Water South Africa” 1988, 14, s. 81-92.
- [20] Barnard L.J., Osadniki wtórne w biologicznym usuwaniu związków biogennych, w: Filozofia projektowania a eksploatacja oczyszczalni ścieków, w: Materiały seminarium szkoleniowego, LEM PROJEKT s.c., Kraków 28-29.06.2000, s. 171-190.
- [21] Siebielec G. 2020: Potencjał materii organicznej i składników nawozowych w osadach – praktyczne zastosowanie, 14. Konferencja Metody zagospodarowania osadów ściekowych, 22–24.09.2020, Kołobrzeg, 118-121.
- [22] Klaczyński E., Ładunek zanieczyszczeń w wodach osadowych powstających w procesach technologicznych oczyszczalni ścieków., Forum eksploatatora 6/2016.
- [23] Podewils W., Aktualny stan spalania osadów ściekowych i odzysku fosforu na terenie Niemiec. VIII Konferencja: „Suszenie i termiczne przekształcanie osadów ściekowych”. Organizator Abrys Sp. z o.o., Opole, 14-16 września 2014 r. s. 196-222.
- [24] Kahiluoto H., Kuisma M., Ketoja E., Salo T., Heikkinen J., Phosphorus in Manure and Sewage Sludge More Recyclable than in Soluble Inorganic Fertilizer, Environmental Science Technology 2015, DOI 1021/es503387y,
- [25] Pająk T., Zagospodarowanie osadów ściekowych metodami termicznymi, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu, 2013. Monografie. Politechnika Radomska im. Kazimierza Pułaskiego.
- [26] Kęps W., Pomykała R., Pietrzyk J. Właściwości popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych, Inżynieria Mineralna, styczeń-grupec 2013.
- [27] Krawczyk Ł., redakcja naukowa, Kierunki rozwoju komunalnych oczyszczalni ścieków – innowacyjne rozwiązania w obliczu gospodarki cyrkularnej, Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Wrocław 2022.

dr Eugeniusz Klaczyński

Envirotech Sp. z o.o. w Poznaniu