

Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING OF
THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 88

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Eligiusz Kowalski

Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową

ZABRZE 2018

Pracę opiniowali do druku:

Michał Bodzek, Korneliusz Miksch

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA

Archives of Environmental Protection

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska

Polskiej Akademii Nauk

ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland

Tel.: +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70

e-mail: aep@ipis.zabrze.pl;

katarzyna.panz@ipis.zabrze.pl

Redakcja i korekta: Katarzyna Panz

© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences, Zabrze, Poland 2016

PL ISSN 0208-4112

ISBN 978-83-60877-07-4



Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Katowicach

Wydanie dotowane przez Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i
Gospodarki Wodnej w Katowicach

Skład, druk i oprawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski, 01-142 Warszawa ul. Sokolska 12 A, tel./ fax: 22 631 83 52,
info@oficyna-drukarska.pl www.oficyna-drukarska.pl

Badania wykonano w ramach realizacji Projektu badawczego Nr N N 523 3741 33
Nr umowy 3741/B/T02/2007/33 Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową

Spis treści

Spis tabel	8
Spis rysunków	9
1. Wstęp	13
2. Występowanie związków azotu w ściekach	15
2.2 Odpływy z wysypisk odpadów	5
2.3 Mocz	8
2.3. Ścieki przemysłowe	20
2.4. Ścieki komunalne	22
3. Metody odzysku azotu ze ścieków	25
3.1. Metody biologiczne i biologiczno-fizyczne	25
3.2 Metody fizyko-chemiczne	28
3.2.1. Wydmuchiwanie NH_3 i wiązanie w kwaśnych płuczkach	29
3.2.2. Metody jonitowe i adsorpcyjne	31
3.2.3. Metody oparte na technikach filtracyjnych i membranowych	33
3.3. Odzysk azotu amonowego w postaci struwitu	36
4. Urządzenia do strącania struwitu	41
5. Cel pracy	42
6. Materiały i metody	43
6.1. Charakterystyka ścieków użytych do badań	43
7. Opis doświadczenia	44
7.1. Plan doświadczenia	44
8. Strącanie struwitu przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - wyniki i dyskusja	46
9. Strącanie struwitu przy zastosowaniu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 - wyniki i dyskusja	54
10. Strącanie struwitu przy zastosowaniu MgO i H_3PO_4	59
11. Korekta odczynu w procesie strącania struwitu	64
12. Dyskusja wyników badań nad zastosowaniem różnych źródeł magnezu	66
13. Wpływ temperatury na przebieg procesu odzysku azotu amonowego ze ścieków	70
14. Instalacja ułamkowo-techniczna do odzysku azotu amonowego ze ścieków	71
14.1. Konstrukcja komory reakcyjnej i zasada pracy	73
14.2. Opis doświadczenia i wyniki pracy reaktora przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

i MgO	74
14.3. Obciążenie hydrauliczne, czas retencji i recyrkulacja ścieków	79
14.4. Własności fizyko-chemiczne wytrąconego ze ścieków struwitu	82
14.4.1. Skład chemiczny	82
14.4.2. Własności fizyczne wytrąconych osadów	86
15. Podsumowanie	86
16. Literatura	98

Spis tabel:

Tabela 1. Zakres stężeń zanieczyszczeń w odciekach ze starego i nowego składowiska odpadów komunalnych. ((a) wg Tchobanoglous i in. 1993, (b) wg McBean i in. 1995, (c) wg Skalmowski i Dindorf 1995, (d) Górecka i in. 2010)

Tabela 2. Charakterystyka odcieków ze składowiska odpadów komunalnych w województwie Warmińsko-Mazurskim (Kulikowska i in. 2012)

Tabela 3. Skład moczu zbieranego w różnych systemach separacji (w ostatniej kolumnie podano skład moczu świeżego (Maurer i in. 2006)

Tabela 4. Przykładowy skład ścieków z zakładu produkcji nawozów mineralnych (El Diwania i in. 2007)

Tabela 5. Efekty odzysku azotu amonowego ze ścieków pochodzących z różnych źródeł

Tabela 6. Wyniki badań nad strącaniem struwitu w odciekach z fermentacji osadów komunalnych

Tabela 7. Wykorzystanie membranowych metod odzysku amoniaku wg Xie i in. (2016)

Tabela 8. Analiza ścieków z wirówek

Tabela 9. Stosunki molowe jonów magnezowych i fosforanowych w odniesieniu do jonu amonowego wg planu badań

Tabela 10. Wyniki strącania struwitu w reaktorze stożkowym przy zastosowaniu $MgCl_2 \cdot 6H_2O + H_3PO_4$

Tabela 11. Wyniki strącania struwitu w reaktorze stożkowym przy zastosowaniu $MgO + H_3PO_4$

Tabela 12. Zależność HRT od stopnia recyrkulacji ścieków w reaktorze stożkowym

Tabela 13. Zawartość metali ciężkich w produkcie uzyskanym ze ścieków komunalnych

Spis rysunków:

Rysunek 1. Przemiany w składowisku odpadów komunalnych (Długosz 2012 cytowane za Elling 1985)

Rysunek 2. Rozkład pierwiastków biogennych w fazie stałej i ciekłej w ściekach komunalnych (wg Fuchs i in. 2010)

Rysunek 3. Schemat mikrobiologicznego ogniwa paliwowego (FMC) do odzysku azotu (wg Yong i in. 2016)

Rysunek 5. Wpływ temperatury i odczynu na efektywność hydrolizy amoniaku

Rysunek 6. Schemat instalacji do odzysku amoniaku z ścieków w postaci siarczanu amonu ze wstępnym odpędzaniem CO₂ (Fuchs i Drosz 2010)

Rysunek 7. Formy kryształów struwitu a) romboidalna, b) igły (Suschka i in. 2005)

Rysunek 8. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl₂, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,0

Rysunek 9. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl₂, stosunki molowe Mg:N:P= 1,1 : 1 : 1,1, pH 8,5

Rysunek 10. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl₂, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 9,0

Rysunek 11. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl₂, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 9,5

Rysunek 12. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,0; źródło magnezu MgCl₂*6H₂O

Rysunek 13. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,5; źródło magnezu MgCl₂*6H₂O

Rysunek 14. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,0; źródło magnezu MgCl₂*6H₂O

Rysunek 15. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,5; źródło magnezu MgCl₂*6H₂O

Rysunek 16. Kinetyka strącania struwitu ze ścieków – etap nukleacji ; stosunki molowe 1:1:1, pH 8,5

Rysunek 17. Wpływ długości czasu prowadzenia procesu na stopień usunięcia azotu amonowego; stosunek Mg:N:P=12:1:1,2, źródło Mg - MgCl₂

Rysunek 18. Zależność ilości usuniętego N-NH₄⁺ od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P; źródło magnezu i fosforu MgCl₂ + H₃PO₄

Rysunek 19. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO₄, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,0

Rysunek 20. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO₄, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,5

Rysunek 21. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO₄, stosunki molowe Mg:N:P = 1:1:1, pH 9,0

Rysunek 22. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO₄, stosunki molowe Mg:N:P= 1:1 :1, pH 9,5

Rysunek 23. Strącanie struwitu w ściekach przy zastosowaniu MgSO₄ + H₃PO₄ – etap nukleacji

Rysunek 24. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,0, źródło magnezu MgSO₄*7H₂O

Rysunek 25. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,5; źródło magnezu MgSO₄*7H₂O

Rysunek 26. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,0, źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Rysunek 27. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,5; źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Rysunek 28. Zależność ilości usuniętego amoniaku od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P , $\text{MgSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

Rysunek 29. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 8,0, $C_{\text{ON}} = 1,418 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

Rysunek 30. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 8,5, $C_{\text{ON}} = 1,400 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

Rysunek 31. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 9,0, $C_{\text{ON}} = 1,282 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

Rysunek 32. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 9,5, $C_{\text{ON}} = 1,282 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

Rysunek 33. Zależność stopnia odzysku N-NH_4 od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P , źródło magnezu - MgO , źródło fosforu - H_3PO_4

Rysunek 34. Odzysk azotu amonowego przy zastosowaniu do strącania $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$; wpływ odczynu i stosunków molowych Mg:N:P

Rysunek 35. Zapotrzebowanie na NaOH (50%) do korekty odczynu w procesie strącania struwit, ścieki z oczyszczalni miejskiej, $C_{\text{N-NH}_4} = 1,4 \text{ g/l}$, Stosunki molowe reagentów $\text{Mg:N:P} = 1,1:1:1,1$

Rysunek 36. Zużycie MgO i NaOH (50%) w procesie strącania struwitu

Rysunek 37. Stopień odzysku azotu amonowego ze ścieków w zależności od zastosowanego związku magnezu; dla MgCl_2 i MgSO_4 stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1,1:1:1,1$; dla MgO stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1,2:1:1,2$

Rysunek 38. Stopień odzysku azotu amonowego w zależności od nadmiaru reagentów ($\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$), przy pH 8,0

Rysunek 39. Stopień odzysku azotu amonowego w zależności od nadmiaru reagentów ($\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$), przy pH 9,0

Rysunek 40. Wpływ temperatury na odzysk azotu amonowego

Rysunek 41. Schemat instalacji doświadczalnej do odzysku azotu amonowego ze ścieków

Rysunek 42. Wyniki pracy reaktora stożkowego; reagenty: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 (20% nadmiaru)

Rysunek 43. Wyniki pracy reaktora stożkowego; reagenty: MgO i H_3PO_4 (20% nadmiaru)

Rysunek 44. Stopień odzysku azotu amonowego ze ścieków w zależności od czasu zatrzymania w reaktorze fluidalnym

Rysunek 45. Wysokość warstwy fluidalnej w funkcji przepływu przez reaktor

Rysunek 46. Materiał pobrany z dna reaktora stożkowego

Rysunek 47. Analiza rentgenowska fosforanów wytrąconych ze ścieków

Rysunek 48. Udziały procentowe pierwiastków w produkcie uzyskanym w instalacji doświadczalnej na oczyszczalni ściekowe

Rysunek 49. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – powierzchnia złoża

Rysunek 50. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – środek złoża

Rysunek 51. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – dno złoża

Rysunek 52. Osad struwitu w powierzchniowej warstwie złoża fluidalnego

Rysunek 53. Aglomeraty struwitu z reaktora stożkowego – dno reaktora

Rysunek 54. Sposób tworzenia aglomeratów z pojedynczych kryształów struwitu

Rysunek 55. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w powierzchniowej warstwie fluidalnej

Rysunek 56. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w części środkowej warstwy fluidalnej

Rysunek 57. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w warstwie przydennej reaktora

Rysunek 58. Udział objętościowy (%) kryształów struwitu w zależności od wymiaru pojedynczych kryształów (Imtiaj i in. 2006- reprint)

Badania wykonano w ramach realizacji Projektu badawczego Nr N N 523 3741 33

Nr umowy 3741/B/T02/2007/33 Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową

1. Wstęp

Powszechnie uznaje się, że głównymi pierwiastkami nawozowymi w uprawie roślin są: azot, fosfor i potas (NPK). W produkcji żywności pierwiastki te nie mają żadnego zamiennika. Stosowanie nawozów mineralnych, opartych o związki tych pierwiastków, jest jednym z głównych czynników w walce z głodem na Ziemi. Aktualnie przemysł nawozów sztucznych, w szczególności nawozów fosforowych i potasowych, opiera się o zasoby mineralne tych pierwiastków, które są ograniczone. W przypadku azotu, wyczerpywanie zasobów nie gra roli, gdyż reaktywny azot pozyskuje się z atmosfery w procesie Habera-Boscha. Istnieją jednak, w tym przypadku, ograniczenia związane głównie z energochłonnością procesu i ochroną środowiska.

Odzyskiwanie składników nawozowych ze ścieków stało się jednym z priorytetów zrównoważonego rozwoju. Kierunek ten napędzany jest z jednej strony rosnącymi potrzebami żywnościowymi populacji światowej, z drugiej strony zaostrzeniem przepisów mających na celu ochronę środowiska przed zanieczyszczeniem biogenami. Związki azotu i fosforu przedostające się do środowiska wodnego są powszechnie uważane za szkodliwe, gdyż przyczyniają się do eutrofizacji wód powierzchniowych. W ostatnich latach zostały zaostrzone normy dotyczące odprowadzania do wód związków azotu i fosforu, co ma służyć ochronie przed nadmierną eutrofizacją. (Krom i in. 2014, Karunanithi i in. 2015). Wprowadzenie Dyrektywy Azotanowej na obszarze Wspólnoty Europejskiej (1991/676/EC: Nitrate Directive) świadczy natomiast o narastającym problemie skażenia wód naturalnych związkami azotu. Azot przedostaje się do środowiska przyrodniczego ze źródeł rozproszonych i punktowych. Źródła rozproszone (obszarowe) to przede wszystkim uprawy rolne i przetwórstwo rolnicze, hodowla zwierząt, opady atmosferyczne, drogi i szlaki wodne. Źródła te są okresowe i trudne do kontrolowania. Źródła punktowe są zazwyczaj ciągłe i łatwe w kontrolowaniu. Należą do nich przede wszystkim ścieki komunalne, odpływy ze składowisk odpadów, ścieki z hodowli trzody chlewnej i drobiu oraz niektóre ścieki przemysłowe.

W tradycyjnych oczyszczalniach, gdzie stosuje się biologiczne metody oczyszczania ścieków, w tym biologiczną defosfatację, powstają osady zawierające duże ilości azotu i fosforu. Beztlenowa fermentacja tych osadów, ale również innych biodegradowalnych odpadów, jest uznawana za technologię najbardziej wydajną energetycznie i przyjazną środowisku. Umożliwia, bowiem równocześnie pozyskanie energii i pierwiastków biogennych: N, P, K (Fehrenbach i in. 2013)

Bezpośrednie wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie, jako nawozu bogatego w azot i fosfor napotyka na trudności prawne, gdyż przeważnie nie spełnia on wymagań stawianych nawozom pochodzenia organicznego takim jak np. obornik. Napotyka się również trudności natury agrotechnicznej np. terminy nawożenia, ograniczony obszar użytków rolnych w pobliżu oczyszczalni, wysokie koszty transportu przefermentowanych osadów. Dlatego konieczne jest dalsze przetwarzanie produktów fermentacji w celu uzyskania bezpiecznego sanitarnie, skoncentrowanego produktu końcowego. Produktami takimi mogą być sole amonowe (np. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lub MgNH_4PO_4). Odzyskiwanie azotu i fosforu z wód osadowych po fermentacji metanowej w postaci czystych, zbywalnych na rynku związków pokonuje przeszkody prawne i technologiczne występujące w przypadku bezpośredniego stosowania osadów ściekowych w uprawach rolnych (Vaneckhaute 2017, Lemmens i in. 2007). Wysokoenergetyczne technologie oparte o procesy biologiczne (nitrifikacja - denitrifikacja) skutkują emisją do środowiska wodnego i atmosfery związków azotu bądź azotu cząsteczkowego (Lemmens E. i in. 2007). Pierwiastki biogenne mogące stanowić nawóz mineralny stają się zagrożeniem dla środowiska naturalnego. Przeniesienie nacisku z usuwania biogenów na ich odzysk wymaga wdrożenia innowacyjnych technologii oraz wdrożenia mechanizmów ekonomicznych i legislacyjnych, gwarantujących opłacalność ich zastosowania. Spośród wielu możliwych do zastosowania metod odzyskiwania azotu ze ścieków, najbardziej rozpowszechnione są metody odzysku amoniaku. W szczególności jest to metoda wydmuchiwania amoniaku i wiązania go w kwaśnych roztworach oraz metoda strącania struwitu. Te dwie technologie wymieniane są, jako najbardziej rozpowszechnione, dające zbywalny produkt końcowy (nawóz mineralny). Poza tym, powstałe produkty mogą być sklasyfikowane w prawie dotyczącym ochrony środowiska, jako odnawialne zasoby azotu i fosforu. Klasyfikacja taka, zmieniająca niebezpieczny odpad w bezpieczny i zbywalny produkt, wspiera rozwój technologii odzysku biogenów ze ścieków. Odzysk azotu jest ekonomicznie i technologicznie uzasadniony tam, gdzie występują ścieki charakteryzujące się wysokimi stężeniami tego pierwiastka. Będą to niektóre ścieki przemysłowe, odcieki z wysypisk odpadów, ścieki rolno-spożywcze oraz ścieki z odwadniania osadów ściekowych po procesie fermentacji beztlenowej.

W niniejszej pracy przedstawiono ogólnie źródła występowania bogatych w azot ścieków oraz technologie stosowane w celu odzysku azotu z tych ścieków. Zaprezentowano metody już wdrożone, ale również takie, które są na etapie badań. W części badawczej przedstawiono wyniki doświadczeń nad odzyskiem azotu amonowego metodą strącania fosforanu amonowo magnezowego (MAP, struwit). Badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych oraz

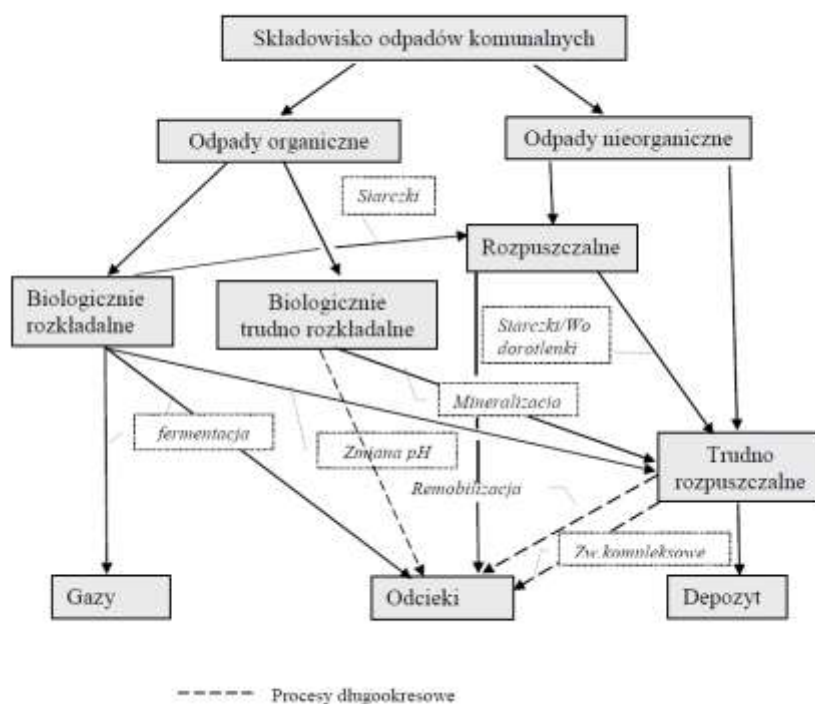
w skali ułamkowo technicznej na ściekach rzeczywistych z oczyszczalni ścieków komunalnych. Do badań w skali ułamkowo-technicznej zaprojektowano reaktor wirowy i doświadczalnie określono podstawowe parametry pracy.

2. Występowanie związków azotu w ściekach

2.1 Odpływy z wysypisk odpadów

Odpływy ze składowisk odpadów powstają w wyniku przesączania wody przez warstwę zdeponowanych odpadów. Są to więc wody infiltracyjne, w których rozpuszczone są składniki odpadów i produkty ich przemian w czasie składowania (Rosik-Dulewska 2007, Oleszkiewicz 1999). Skład odcieków zależy od rodzaju składowanych odpadów, stopnia zagęszczenia (Czop i Pieniążek 2010), klimatu i wieku składowiska (Czop i in. 2003, Żygadło 2002).

W początkowym okresie składowania w wyniku fermentacji kwaśnej uwalniane są do fazy ciekłej łatwo wymywalne kwasy lotne i alkohole. W następnym okresie zachodzą procesy hydrolizy związków organicznych i rozkładu substancji humusowych. Wydziela się metan, a degradacja związków humusowych zawierających azot organiczny w wyniku deaminacji i amonifikacji prowadzi do wzrostu stężenia azotu amonowego w odciekach. Przemiany zachodzące w wysypisku odpadów komunalnych przedstawiono na rysunku nr 1.



Rysunek 1. Przemiany w składowisku odpadów komunalnych (Długosz 2012 cytowane za Elling 1985)

Ocieki z wysypisk charakteryzują się wysokimi stężeniami azotu amonowego N-NH_4^+ , fosforanów PO_4^{3-} , związków organicznych i ksenobiotyków (Kurniawan i in. 2006, Di Iaconi i in. 2011, Huang i in. 2014), przy czym, dominacja wymienionych zanieczyszczeń zależy od wieku wysypiska (Wang i in. 2013).

Wraz z wiekiem składowiska w odciekach maleje stężenie substancji organicznych, a wzrasta stężenie ksenobiotyków i związków nieorganicznych, w tym N-NH_4^+ i P-PO_4^{3-} . Bardzo często stężenie azotu amonowego jest tak wysokie, że ujawniają się jego inhibujące właściwości przy oczyszczaniu biologicznym (Bittsánszky i in. 2015). Stężenie azotu amonowego w odciekach zmienia się w szerokim zakresie od kilku miligramów do kilku gramów w litrze (El-Fadel i in. 2002, Chen 1996). Szczególnie wysokie stężenia azotu amonowego obserwuje się w pierwszym etapie składowania, tj. na etapie fermentacji metanowej. Stężenie N-NH_4 może wtedy oscylować wokół wartości kilku g/l, ale później, gdy składowisko wchodzi w fazę ustabilizowaną maleje (tabela 1) (Kang i in. 2002, Oleszkiewicz 1999).

Tabela 1. Zakres stężeń zanieczyszczeń w odciekach ze starego i nowego składowiska odpadów komunalnych. ((a) wg Tchobanoglous i in. 1993, (b) wg McBean i in. 1995, (c) wg Skalmowski i Dindorf 1995, (d) Górecka i in. 2010)

Parametr	Składowiska odpadów komunalnych (stare)	Składowiska odpadów komunalnych (nowe)
1	2	3
Azot amonowy [mgN- NH_4^+ /dm ³]	20÷40 (a)	10÷800 (a) 1000÷2000 (b) 13000 (d)
Fosfor ogólny [mgP/dm ³]	5÷10 (a)	5÷100 (a)
BZT5 [mgO ₂ /dm ³]	100÷200 (a) 50÷100 (b)	2000÷30000 (a) 10000÷20000 (b)
ChZT [mg O ₂ /dm ³]	100÷500 (a) 500 3000 (b)	3000÷60000 (a) 20000÷40000 (b) 79900 (d)
LKT jako kwas octowy [mg/dm ³]	50÷100 (b)	9000÷25000 (b)
pH [-]	6,6÷7,5 (a) 7÷8 (b)	4,5÷7,5 (a) 6÷7 (b) 6,9÷8,9 (c)

Badania przeprowadzone w warunkach polskich (tabela 2) wskazują, że azot amonowy jest dominującą formą występowania azotu w odciekach i stanowi przeciętnie 79% azotu ogólnego w wysypiskach starszych niż 5 lat, co jest związane z deaminacją aminokwasów powstających z rozkładu związków organicznych (Kulikowska 2007, Kulikowska i in. 2012, Quant i in. 2009). Szeroki zakres zmian stężenia azotu amonowego w odciekach jest skorelowany również z porą roku. W okresach deszczowych stężenie azotu amonowego jest przeważnie niższe, niż w okresach bezdeszczowych (Kim i in. 2006).

Tabela 2. Charakterystyka odcieków ze składowiska odpadów komunalnych w województwie Warmińsko-Mazurskim (Kulikowska i in. 2012)

Wskaźnik	Wartość
BZT5 [mgO ₂ /dm ³]	51
ChZT [mg O ₂ /dm ³]	732
Azot ogólny [mgN/dm ³]	561,4
Azot amonowy [mgN-NH ₄ ⁺ /dm ³]	471,4
Fosfor ogólny [mgP/dm ³]	48,9
BZT ₅ /ChZT	0,07
BZT ₅ /N _{og.}	0,07

Z powodu specyficznego składu odcieków, tj. wysokiego stężenia azotu amonowego, niskiego stężenia przyswajalnego węgla organicznego (BZT5) oraz występowania inhibitorów procesów biologicznych, metody konwencjonalne (nitrifikacja – denitrifikacja) mają ograniczone zastosowanie do usuwania azotu. Wyniki badań wykazały, że metodą nitrifikacji –denitrifikacji można usunąć z odcieków tylko około 20% azotu amonowego (Di Iaconi i in. 2006). Poza tym, metody biologiczne w tym przypadku nie powodują odzysku pierwiastków biogenych. Niewiele badań, w przeciwieństwie do innych ścieków, dotyczy odzysku biogenów z odcieków wysypiskowych (Günay i in. 2008, Kabdasli i in. 2000, Li X.Z. i in. 1999, Zhang i in. 2009, Di Iaconi i in. 2010). Badania nad odzyskiem azotu w tych ściekach koncentrują się głównie na wydmuchiwaniu amoniaku i strącaniem struwitu. Zakres praktycznego zastosowania tych metod jest jednak ograniczony. W przypadku strącania struwitu jest to prawdopodobnie spowodowane wysokimi kosztami operacyjnymi wynikającymi z konieczności dodawania związków magnezu i fosforu. Niemniej jednak, w przypadku tych specyficznych ścieków, gdzie stężenie azotu amonowego jest bardzo

wysokie, a stosunek BZT5/ChZT niski, metoda strącania struwitu może okazać się ekonomicznie korzystna. Badania wykazały, że strącając struwit w odciekach ze składowisk odpadów można odzyskać 95% azotu, a uzyskany struwit nie zawiera jonów metali ciężkich i stanowi zbywalny na rynku nawóz mineralny (Di Iaconi i in. 2010)

2.3 Mocz

Mocz jest jednym ze składników ścieków sanitarnych oraz ścieków z hodowli zwierząt. Ogólnie rzecz biorąc, mocz zawiera około 50-70% wydalanego fosforu całkowitego, 70-90% azotu i 50-80% potasu (Jimenez i in. 2015, Heinonen-Tanski i Van Wijk-Sijbesma 2005). W ściekach komunalnych mocz ludzki stanowi zaledwie 1% objętości (Larsen i in. 2001, Vinneras i Jonsson 2002) i jest źródłem około 80% całkowitej zawartości azotu, 45% fosforu i 54-90% potasu (Fittschen i Hahn 1998, Larsen i Gujer 1996, Larsen i in. 2001, Otterpohl 2002, Rauch i in. 2003, Ronteltap i in. 2007, Wilsenach i Van Loosdrecht 2003). Zatem mocz jest istotnym, potencjalnym źródłem pierwiastków biogennych, które można by łatwo odzyskiwać, gdyby nie był on rozcieńczany wodą. Historia rozwoju sanitacji miast związana jest z wykorzystaniem wody jako medium do transportu zanieczyszczeń, co powoduje ich rozcieńczanie, a to nigdy nie jest rozwiązaniem problemu. Technologia separacji zanieczyszczeń u źródła, postrzegana jest obecnie jako koncepcja mogąca spowodować przełom w oczyszczaniu ścieków. W przypadku moczu względy technologiczne i ekonomiczne przemawiają za separacją od pozostałych ścieków gospodarczych. Ten pomysł został wykorzystany już przez rzymskiego cesarza Tytusa Flawiusa Vepasianusa (69-79 AD), który wprowadził system zbierania moczu w celu wykorzystania jego składników. Skład moczu podawany w literaturze medycznej różni się od składu moczu wydzielonego w systemach separacji, gdyż jest uśredniony w czasie i pochodzi od różnych grup użytkowników. Poza tym jest rozcieńczany wodą płuczącą. Przykładowy skład moczu wydzielony w systemach separacji podano w tabeli 3.

Tabela 3. Skład moczu zbieranego w różnych systemach separacji (w ostatniej kolumnie podano skład moczu świeżego (Maurer i in. 2006)

Parametr	Jed.	Stężenie						
		Gosp. domowe (Kirchmann i Pettersson 1995)	Szkoła (Kirchmann i Pettersson 1995)	Miejsce pracy Szwajcaria, (Udert i in. 2003a)	Miejsce pracy Szwajcaria (Ronteltap i in. 2003)	Gosp. domowe Szwecja, (Jonsson i in. 1997)	Miejsce pracy Szwajcaria, (Udert i in. 2003)	Świeży mocz (Ciba-Geigy 1977)
Rozciencz.	-	0,33	0,33	0,26	-	0,75	1	1
pH	-	9,0	8,9	9,0	9,0	9,1	9,1	6,2
N _{całkowity}	g/m ³	1795	2610	1793	-	3631	9200	8830
NH ₄ ⁺	g _N /m ³	1691	2499	1720	4347	3576	8100	463
NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	g _N /m ³	0,06	0,07	-	-	<0,1	0	-
P _{całkowity}	g _P /m ³	210	200	76	154	313	540	800-2000
COD	gO ₂ /m ³			1650	6000		10000	-
K		875	1150	770	3287	1000	2200	2737
S	g/m ³	225	175	98	273	331	505	1315
Na	g/m ³	982	938	837	1495	1210	2600	3450
Cl	g/m ³	2500	2235	1400	2112	1768	3800	4970
Ca	g/m ³	15,75	13,34	28	-	18	0	233
Mg	g/m ³	1,63	1,50	1,0	-	11,1	0	119
Mn	g/m ³	0	0	-	-	0,037	-	0,019
B	g/m ³	0,435	0,440		-		-	0,97

Azot w świeżym moczu występuje w postaci mocznika (Hotta i Funamizu 2008). Po rozłożeniu mocznika na drodze biologicznej można zastosować jedną z metod odzysku azotu amonowego. Obecnie najbardziej obiecującą metodą jest wydmuchiwanie lub krystalizacja struwitu (MAP, MgNH₄PO₄·6H₂O) (Liu i in. 2011b, Liu i in 2013). Prowadzone są też badania nad metodami skojarzonymi, tj. strącaniem i adsorpcją na naturalnych zeolitach, uzyskując skuteczność odzysku azotu amonowego na poziomie 65-70% (Lind i in.2000). Stosując adsorpcję na naturalnych zeolitach przeważnie nie prowadzi się desorpcji, a zużyte zeolity wykorzystuje się jako nawóz azotowy. Natomiast w procesie strącania struwitu wymagany jest przeważnie dodatek związków fosforu i magnezu (Krähenbühl i in. 2016), co podraża koszty procesowe. Z moczu można oprócz azotu, odzyskiwać również inne pierwiastki biogenne: P i K (Liu i in. 2013, Le Corre i in. 2009, Wilsenach i in. 2007)

Mocz oddziela się od reszty ścieków poprzez zastosowanie specjalnych przyborów sanitarnych o konstrukcji umożliwiającej separację (NoMix toilets, urine diversion toilet UDT) (Rossi i in. 2009). Mocz nie jest odprowadzany do kanalizacji ściekowej, a odzysk azotu amonowego realizowany jest w pobliżu miejsca powstawania ścieków. Takie podejście do problemu odprowadzania ścieków pozwala na radykalne zmniejszenie ładunku azotu w dopływach do zbiorczych oczyszczalni. Separację moczu można też prowadzić w przypadku przemysłowej hodowli bydła. W tym przypadku separacja jest łatwiejsza technicznie, a

badania wykazały, że z 1 litra bydlęcego moczu można uzyskać 41g struwitu (Meghanath i Srikanth 2014).

2.3. Ścieki przemysłowe

Wraz z rozwojem przemysłu wzrosła ilość ścieków przemysłowych zawierających duże ilości azotu amonowego. Wysokie stężenia azotu amonowego (powyżej 500 mg/l) występują w ściekach przemysłowych z produkcji nawozów sztucznych, produkcji szkła, hut żelaza, koksowni, rafinerii oleju (Tabassum i in. 2018). Ścieki bogate w azot amonowy powstają również w przemyśle produkcji półprzewodników, materiałów wybuchowych i tworzyw sztucznych. Oczywiście cała gałąź przemysłu rolno-spożywczego, tj. hodowla, uprawa i przetwórstwo, jest odpowiedzialna za emisję do środowiska wodnego dużych ładunków związków azotowych.

W odróżnieniu od ścieków komunalnych i z produkcji rolno-spożywczej, ścieki przemysłowe są specyficzne w aspekcie stosowania biologicznych metod usuwania bądź odzysku azotu i fosforu. Ścieki te charakteryzują się przeważnie brakiem dostatecznej ilości węgla organicznego koniecznego dla stosowania takich procesów, jak denitryfikacja i defosfatacja. Poza tym, w ściekach przemysłowych często występują związki toksyczne uniemożliwiające stosowanie procesów biologicznych.

Przykładem mogą być ścieki koksownicze, w których występują bardzo duże ilości azotu amonowego i niewielkie ilości węgla organicznego oraz toksyczne fenole i cyjanki. (Kumar i in. 2011, Kumar i Pal 2013, Zhao i Liu 2016). Stężenia azotu amonowego i fenoli w tych ściekach wynoszą odpowiednio 3-9 i 4,5 – 7,5 g/dm³ (Gai i in. 2008). Biorąc pod uwagę olbrzymią ilość wytwarzanych ścieków, procesy biologiczne, takie jak osad czynny, nitryfikacja i denitryfikacja często nie są skuteczne z wyżej wymienionych powodów. (Kumar i Pal 2015, Wang Wei 2017, Zhang i in. 2014) Wykazano natomiast, że strącanie struwitu w ściekach przemysłowych jest możliwą do zastosowania metodą odzysku NH₄⁺-N (Kumar i Pal 2012, Tunay i in. 1997)

Ścieki z produkcji półprzewodników, podobnie jak ścieki koksownicze, charakteryzują się wysokimi stężeniami amoniaku, są ubogie w węgiel organiczny i zawierają inhibitory reakcji biologicznych (Lin i Kiang 2003, Daekeun i in. 2008). W przypadku tych ścieków, alternatywą dla biologicznych procesów usuwania azotu jest odzysk N-NH₄⁺ w postaci struwitu. Potwierdziły to liczne badania (Kabdasli i in. 2000, Kim i in. 2007, Nelson i

in. 2003, Ryu i in. 2008, Warmadewanthi i in. 2009). Badania Ryu i in. (2008) wykazały, że strącając struwit można odzyskać ze ścieków 72% azotu amonowego i 83% fosforu przy początkowych stężeniach 144 mgP/l i 143 mgN/l.

Kolejnym źródłem dla odzysku reaktywnego azotu są ścieki z produkcji nawozów mineralnych. W procesach produkcji nawozów mineralnych powstają ścieki, w których stężenia azotu amonowego dochodzą do kilku gramów, a fosforu do kilkuset mg w litrze. W tabeli 4 przedstawiono skład ścieków z zakładu produkcji nawozów mineralnych, które wykorzystano do badań nad odzyskiem azotu amonowego z wykorzystaniem odsolin wody morskiej jako źródła magnezu. W badaniach tych uzyskano 47,52 g struwitu z litra ścieków.

Tabela 4. Przykładowy skład ścieków z zakładu produkcji nawozów mineralnych (El Diwania i in. 2007)

Skład ścieków	Stężenie (mg/dm ³)
Mg ²⁺	5.48
NH ₄ ⁺	2651.5
PO ₄ ⁺	577.72
Ca ²⁺	33.20
Cl ⁻	170
Na	70.5
K	97.9
SO ₄ ²⁻	115.68
Przewodność	194 μS/cm
Mętność	1.78
pH	8.09

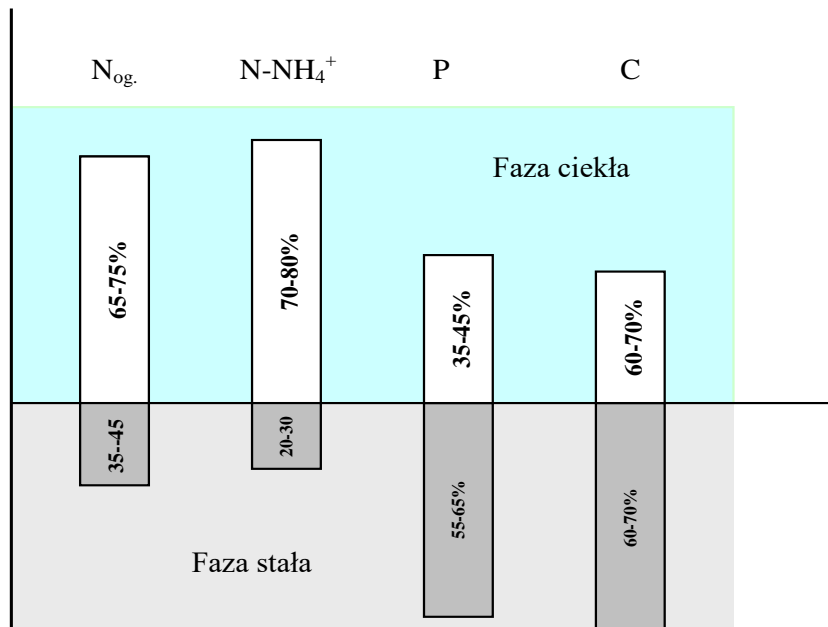
Potencjalnymi źródłami reaktywnego azotu, głównie azotu amonowego, mogą też być ścieki z garbarni, metalurgii żelaza, przetwórstwa chemicznego, energetyki węglowej i przemysłu farmaceutycznego (Kumar i in. 2013, Zengin i in. 2002). Tabela 5 przedstawia różne typy ścieków przemysłowych, z których można odzyskiwać azot amonowy.

Tabela 5. Efekty odzysku azotu amonowego ze ścieków pochodzących z różnych źródeł

Źródło ścieków	Odzyskiwane pierwiastki	Stosunki molowe pierwiastków	Stopień odzysku %	Literatura
Hodowla trzody chlewnej	N, P	1:1:1.2 (P/Mg/N)	96 % (P) 87 % (N)	Zhang i in. 2012
Hodowla trzody chlewnej	N	1:1:1 (Mg/N/P)	85.4 % (N)	Yetilmezsoy i Sapci-Zengin 2009
Hodowla trzody chlewnej	N, P	08:1 (Mg/P)	65 % (P) 67 % (N)	Liu i in. 2011a, b
Hodowla trzody chlewnej	N, P	2,5:25:1 (Mg/N/P)	80% (N) z 985mg/l 96% (P) z 161mg/l	Huang i in.2011
Hodowla trzody chlewnej	N, P	napowietrzanie		Suzuki i in. 2005
Hodowla trzody chlewnej	N, P		79 % (P) 53 % (N)	Liu i in. 2011a, b
Ścieki z produkcji nawozów mineralnych	N	1:1:1 (Mg/N/P)	96 % (N)	El Diwani i in. 2007
Ścieki przemysłowe z produkcji drożdży	N, P	1.5:1:1 (Mg/N/P)	95 % (P) 89 % (N)	Uysal i in.. 2014
Gnojowica bydłęca	N	1:1:1 (Mg/N/P)	95 % (N)	Uludag-Demirer i in. 2005
Ścieki bydłowe	N	1:1:1 (Mg/N/P)	82 % (N)	Tunay i in. 1997
Fermentacja osadów, odcieki	N, P	1:1.3 (Mg/P)	94 % (P) 6 % (N)	Munch i Barr 2001
Produkcja opiumatów	N	1:1:1 (Mg/N/P)	65 % (N)	Altinbas i in. 2002a
Ścieki gosp. + odcieki z wysypisk odpadów komunalnych	N	1:1:1 (Mg/N/P)	77 % (N)	Altinbas et al. 2002b
Ścieki z odwadniania przefermentowanych osadów	N	1:1:1 (Mg/N/P)	92 % (N)	Turker i Celen 2007
Odcieki z wysypisk odpadów komunalnych	N	-	-	Di Iaconi i in. 2011
Odcieki z odwadniania osadów ściekowych	N	1.2:3:1 (Mg/N/P)	-	Wang i in. 2007
Ścieki z hodowli drobiu	N, P	1.5:1:1 (Mg/N/P)	97.4 (N) i 99.6 % (P)	Yilmazel i Demirer 2011
Przetwórstwo ziemniaków	N, P		91% (N) 76% (P)	Abma 2010
Produkcja półprzewodników	N, P	1:1:1 (Mg/N/P)	72% (N) 83% (P)	Ryu i in.,2008
Produkcja mrożonek rybnych	P	12:1:1 (Mg/N/P)	57-60% (P)	Crutchik i Garrido 2011

2.4. Ścieki komunalne

Odzysk biogenów, w tym azotu, ze ścieków komunalnych jest historycznie najstarszą technologią gospodarczego wykorzystania ścieków. Przywołane we wstępie rolnicze wykorzystanie ścieków gospodarczych i osadów ściekowych było praktykowane z powodzeniem przez wiele lat. Jednak z czasem industrializacja oraz rozwój nowych technologii spowodowały takie zmiany w składzie ścieków, że nawet ścieki dobrze oczyszczone, a szczególnie osady ściekowe, nie spełniają wymogów dopuszczenia do zastosowania w rolnictwie. W ściekach komunalnych większość pierwiastków biogennych w tym azotu znajduje się w fazie ciekłej. Na rysunku 2 przedstawiono udział procentowy pierwiastków biogennych w fazie ciekłej i stałej ścieków komunalnych.



Rysunek 2. Rozkład pierwiastków biogennych w fazie stałej i ciekłej w ściekach komunalnych (wg Fuchs i in. 2010)

Wyraźnie widać, że w fazie ciekłej ścieków komunalnych kumuluje się większość pierwiastków biogennych, ale stężenia ich są zbyt niskie, aby je odzyskiwać ze ścieków surowych w sposób ekonomicznie uzasadniony.

W ściekach komunalnych stosunek molowy azotu do fosforu oscyluje wokół wartości $N:P = 8:1$. Zaawansowane procesy biologicznego oczyszczania ścieków polegają na usuwaniu związków organicznych z równoczesnym usuwaniem związków azotu i fosforu. Powoduje to powstawanie osadów, których skład jest inny niż przy stosowaniu konwencjonalnych metod ukierunkowanych tylko na usuwanie węgla organicznego. Różnica polega głównie na zwiększeniu w osadach zawartości fosforu.

Osady ściekowe (osad wstępny i nadmierny) najczęściej poddawane są procesowi fermentacji metanowej. W wyniku fermentacji beztlenowej wiele zanieczyszczeń związanych wcześniej w fazie stałej przechodzi do fazy ciekłej, gdzie osiągają wysokie stężenia. Wynikiem fermentacji metanowej jest między innymi przejście azotu organicznego do jonu amonowego rozpuszczonego w cieczy. Odwadnianie przefermentowanych osadów generuje strumień ścieków o bardzo wysokich stężeniach $N-NH_4$ dochodzących niekiedy do kilku gramów w litrze. Do cieczy przechodzi też fosfor skumulowany w komórkach bakteryjnych. Ilość fosforu w odciekach z odwadniania osadów jest szczególnie duża, gdy wcześniej stosowano biologiczną defosfatację (Bi i in. 2014). Zakłada się, że ok. 50% zatrzymanego fosforu może być uwalnianie do wody nadosadowej w procesie fermentacji. Jest to oczywiście uproszczone założenie, ponieważ własne doświadczenia oraz literatura podają szeroki zakres (wg danych literaturowych od 6 do 90 %) uwalnianego fosforu. Efektywność procesu uwalniania azotu zależy od obciążenia komory fermentacyjnej oraz temperatury. Według

danych z literatury (Kowal 1997, Boruszko i Wierzbicki 1997) w trakcie fermentacji około 55÷56% azotu ogólnego może przechodzić do cieczy nadosadowej w formie azotu amonowego, a stężenie azotu ogólnego w cieczy nadosadowej może dochodzić do 2000 mgN/l, w tym azotu amonowego 1000mg N/l (Bień i in. 2001, Urbaniak i in. 1997). Wynikiem tego jest uzyskanie roztworów, w których stężenie fosforu jest około dziesięciokrotnie większe niż w ściekach dopływających do oczyszczalni, a stężenie azotu amonowego około dwudziestokrotnie. Dopiero z tak „zatrężonych” ścieków odzysk azotu amonowego w postaci struwitu jest uzasadniony. Doniesienia literaturowe na temat udziału azotu zawracanego z procesu odwadniania przefermentowanych osadów różnią się, i jest to prawdopodobnie wynikiem sporządzania bilansu azotu w technologicznie różniących się oczyszczalniach. Przykładowo w oczyszczalni Fort Worth w Teksasie ilość azotu w cieczy nadosadowej stanowi 70% azotu doprowadzonego do komory fermentacyjnej. W oczyszczalniach amerykańskich Archibald i Hamilton w Ohio stwierdzono, że udział azotu w odciekach z odwadniania stanowi odpowiednio 41% i 39% azotu w stosunku do ładunku dopływającego do oczyszczalni. W większości przypadków ocieki z odwadniania osadów zawracane są na wejście do oczyszczalni zwiększając obciążenie procesu defosfatacji oraz nitryfikacji i denitryfikacji. Zwiększa to również koszty całkowite oczyszczania ścieków (Battistoni i in. 2001). W warunkach polskich udział cieczy nadosadowej w ilości oczyszczanych ścieków wynosi od 0,02 do 0,052% (średnio 0,03%) (Bernacka i Pawłowska 1994). Biorąc do obliczeń te wartości i przyjmując że stężenie azotu amonowego w cieczy nadosadowej wynosi średnio 1400 mg/l, jak to było w prezentowanych tu badaniach, można obliczyć, że stężenie azotu w dopływie do oczyszczalni wzrośnie o 4,2 mg N/l, co daje wzrost ładunku o około 10%. Oznacza to zwiększenie kosztów oczyszczania ścieków, a więc stanowi dodatkowy argument za wdrożeniem odzysku azotu ze ścieków powstających w procesie odwadniania osadów.

W Europie oprócz osadów ściekowych tradycyjnymi substratami w procesie fermentacji są produkty uboczne pochodzenia rolniczego takie jak: gnojowica, obornik, rośliny energetyczne, odpady z rzeźni, odpady browarnicze, a ostatnio odpady z produkcji bioetanolu i biodiesla.

Odzysk azotu amonowego z odcieków po procesie fermentacji może być realizowany metodami biologicznymi, fizyko-chemicznymi lub jako kombinacja obu tych metod. W większości przypadków, odzysk azotu i fosforu może być symultaniczny i wtedy stosowana jest metoda strącania struwitu. W tabeli 6 zaprezentowano wyniki badań nad strącaniem struwitu w odciekach z odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych. Jak wynika z

tej tabeli, średnie stężenie azotu amonowego w ściekach wynosi około 700, a fosforu 114 mg/l. W tej sytuacji, aby był możliwy odzysk całego azotu amonowego, konieczny jest dodatek związków magnezu.

Tabela 6. Wyniki badań nad strącaniem struwitu w odciekach z fermentacji osadów komunalnych

Autor badań	Użyte chemikalia	Stosunki molowe Mg:N:P	Stężenie w ściekach [mg/l]		Odzysk [%]	
			P-PO ₄	N-NH ₄	P	N
Lahav i in. 2013	Odsoliny z nanofiltracji wody morskiej	1:10:1	300	600	90	
Pastor i in., 2010	MgCl ₂ x 6H ₂ O	1.1:10.5:1	127	640	95	
Quintana i in. 2008	Produkt uboczny- tlenek magnezu (68% MgO)	1,6:26:1	64	322	83	
Türker i in., 2007	MgCl ₂ x 6H ₂ O	1,2:1:1,2	24	1400		92
Quintana i in. 2005	Odpad MgO 68% MgO	1,5:58:1	54	630	76	63
		1,5:58:1			93	82

3. Metody odzysku azotu ze ścieków

3.1. Metody biologiczne i biologiczno-fizyczne

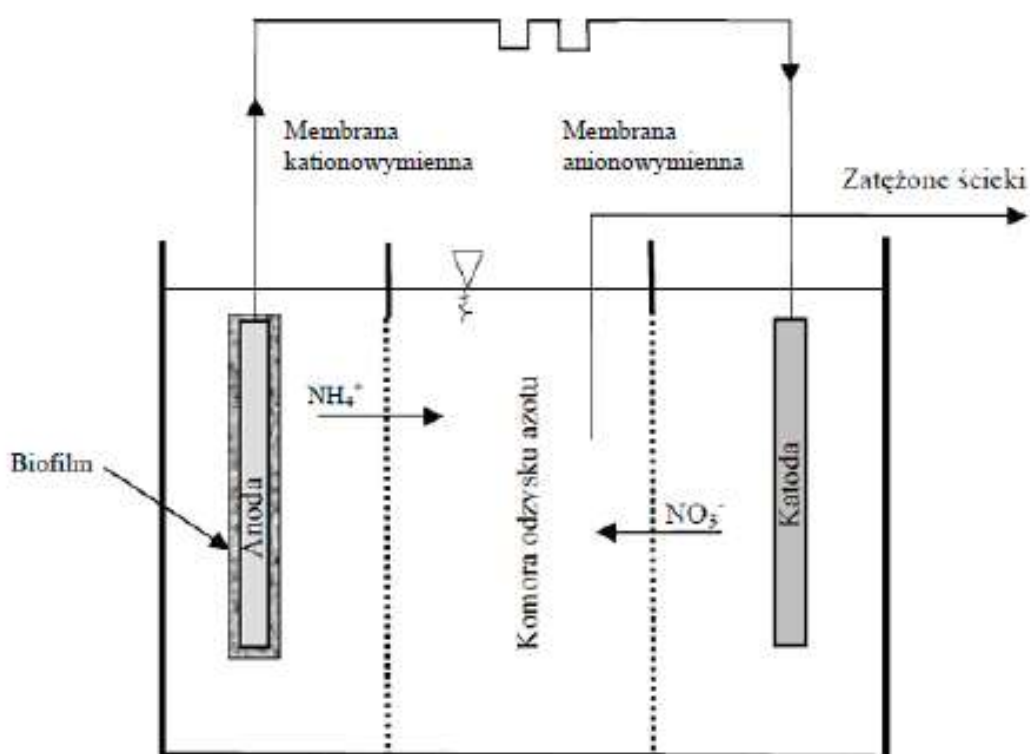
Biologiczne metody eliminacji azotu ze ścieków gospodarczych oparte są głównie na procesach amonifikacji, nitryfikacji i denitryfikacji (Kuenen i Robertson 1994, Van Loosdrecht i Jetten 1998). W tradycyjnym procesie jon amonowy najpierw zostaje utleniony na drodze biologicznej w dwóch etapach do azotanów(III) i następnie azotanów(V) (nitryfikacja). Następnie azotany(V) są redukowane przez bakterie denitryfikacyjne do azotu gazowego (denitryfikacja). W metodzie nitryfikacja-denitryfikacja azot nie jest odzyskiwany, a etapy utleniania jonu amonowego do azotanów(V), a następnie redukcja azotanów(V) do azotu cząsteczkowego wymagają nadmiaru tlenu (nitryfikacja) i dodatkowego węgla organicznego jako donora elektronów (denitryfikacja) (Van der Star i in. 2007, Tang i in. 2011).

Obiecującą metodą usuwania azotu ze ścieków bogatych w amoniak jest metoda ANAMMOX (Van der Star i in. 2007, Joss i in. 2009). W metodzie tej unika się wysokich

kosztów natleniania ścieków i stosowania dodatkowego źródła węgla organicznego. Ponadto metoda ANAMMOX oferuje kilka zalet w porównaniu do konwencjonalnych systemów nitryfikacji i denitryfikacji, w tym wyższą wydajność usuwania azotu i niższe koszty operacyjne (Van der Star i in. 2007, Joss i in. 2009).

Metody biologiczne polegające na transformacji organicznych i nieorganicznych związków azotu do tlenków azotu i/lub azotu cząsteczkowego to tylko metody usuwania azotu ze ścieków, a nie odzysk reaktywnego azotu. Spośród metod biologicznych tylko rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych spełnia kryterium odzysku. Natomiast metody biologiczne w połączeniu z metodami fizykochemicznymi pozwalają na pozyskiwanie reaktywnych związków azotu ze ścieków. Odkryto, że niektóre szczepy bakterii z rodzaju *Myxococcus xanthus*, *Bacillus pumilus*, *Halobacterium salinarum* i *Brevibacterium antiquum* powodują strącanie struwitu w trakcie fermentacji i odwadniania osadów ściekowych (Soares i in. 2013). Przy pomocy tych bakterii można odzyskiwać azot amonowy w postaci struwitu bez konieczności dozowania chemikaliów przy stosunkowo niskim stężeniu fosforanów.

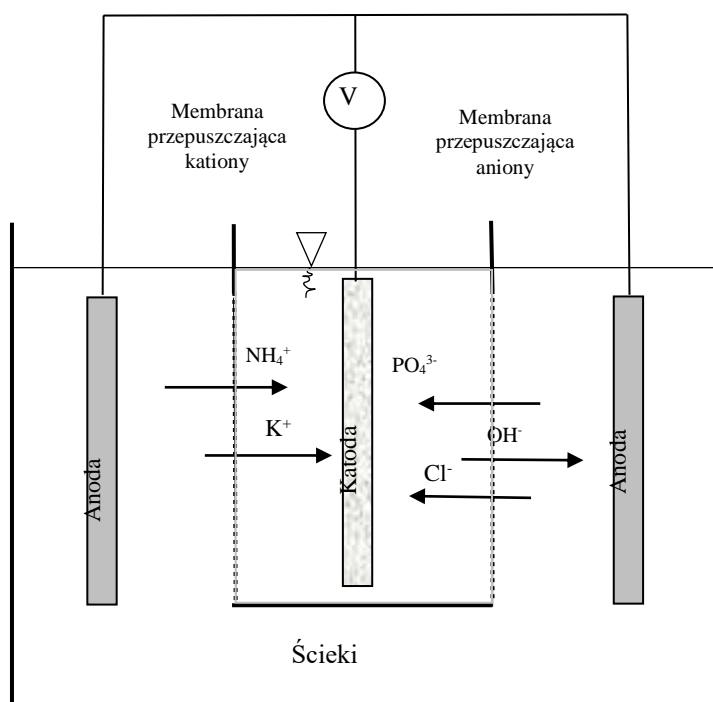
Inną obiecującą metodą biofizyczną jest zastosowanie mikrobiologicznych ogniw paliwowych (MFC). W metodzie tej można pozyskiwać bezpośrednio energię elektryczną w procesie mikrobiologicznego rozkładu związków organicznych odzyskując równocześnie niektóre produkty tego rozkładu (Logan i in. 2008, Dewan i in. 2010, Cheng i in. 2014). W trójkomorowym ogniwie paliwowym można odzyskiwać azot amonowy i azotanowy (Yong i in. 2016). W komorze anodowej znajdują się wówczas żywe mikroorganizmy, a w komorze katodowej żelazocyjanek potasu. Przy napięciu wyjściowym 600-700 mV i obciążeniu zewnętrznym 500Ω odzyskano 47% NH_4^+ w komorze anodowej i 83% NO_3^- w komorze katodowej. Na rysunku 3 przedstawiono schemat ogniwa umożliwiającego odzysk jonów azotanowych i amonowych.



Rysunek 3. Schemat mikrobiologicznego ogniwa paliwowego (FMC) do odzysku azotu (wg Yong i in. 2016)

W technologii anaerobowo jonowymiennej (AN-IX) w jednym urządzeniu połączony jest proces fermentacji beztlenowej z sorpcją azotu amonowego na granulowanych naturalnych zeolitach (Smith i Smith 2015). Badania w skali ułamkowo technicznej wykazały skuteczność odzysku azotu ze ścieków gospodarczych około 96% przez pierwsze 160 dni, a oczyszczone ścieki spełniały normę na zawartość azotu przez 300 dni pracy reaktora. Pojemność amoniową zeolitu oszacowano na 13,5 mg N-NH₄⁺/g suchej masy.

W systemie bioelektrochemicznym R-BES można zatężyć jony amonowe i fosforanowe w obszarze katody wykorzystując jako źródło prądu ogniwo paliwowe oparte na utlenianiu węgla organicznego (Zhang i in. 2014). Efektywność można zwiększyć wykorzystując dodatkowe źródło napięcia. Schemat działania R2-BRS pokazano na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat działania rektora bioelektrochemicznego R-BES (wg. Zhang i in. 2014)

W przestrzeni katodowej uzyskano stężenie jonów amonowych na poziomie około 350 mgN/l i stężenie P-PO₄ na poziomie około 302,5 mgP/l, podczas gdy w ściekach stężenia te wynosiły około 28,5 mgN/l i 52,0 mgP/l. Tak zatężone ścieki mogą być wykorzystane do symultanicznego odzysku azotu i fosforu w postaci struwitu.

3.2 Metody fizyko-chemiczne

Alternatywą dla metod biologicznych odzysku azotu ze ścieków jest stosowanie technologii pozwalających uzyskać produkt w formie możliwej do bezpośredniego wykorzystania lub też użycia jako półprodukt w przemyśle chemicznym.

Do odzysku azotu amonowego ze stężonych ścieków najczęściej stosowane metody fizykochemiczne polegają na:

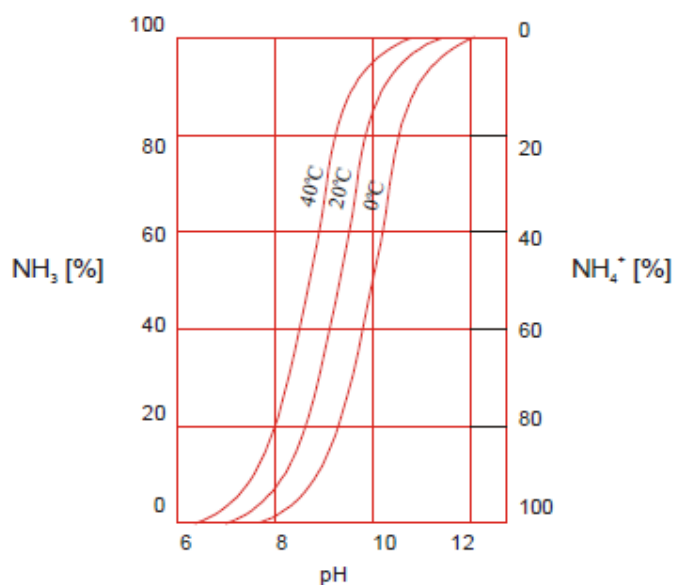
- wydmuchiwanie amoniaku w wieży strippingowej i wiązaniu w roztworze kwasu siarkowego,
- wymianie jonowej,
- strącaniu.

3.2.1. Wydmuchiwanie NH_3

Metoda stryppingu polega na przeprowadzeniu jonu amonowego w środowisku alkalicznym do amoniaku gazowego i usunięciu go metodą wydmuchiwania zgodnie z reakcją (Gustin i Marinsek-Logarb 2011)



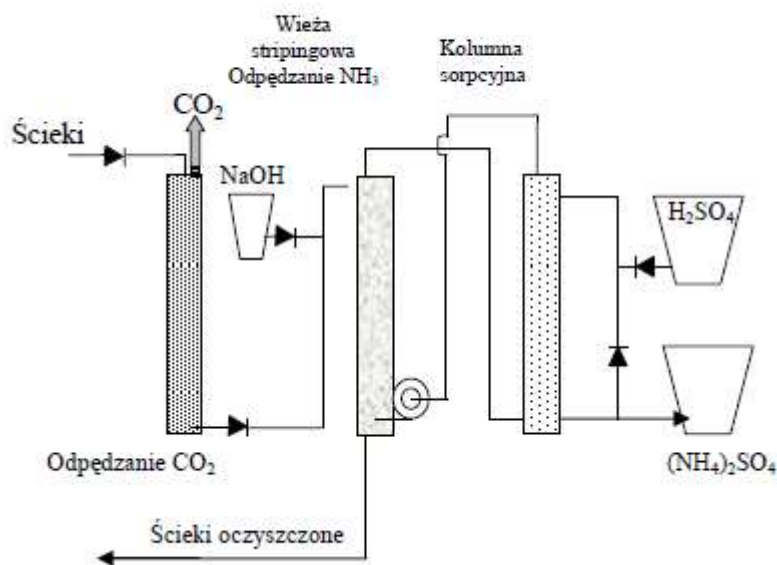
Przesunięcie równowagi reakcji w prawo następuje poprzez alkalizację środowiska reakcji oraz wzrost temperatury, co pokazano na rysunku 5.



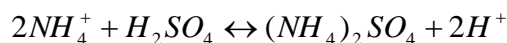
Rysunek 5. Wpływ temperatury i odczynu na efektywność hydrolizy amoniaku

Na proces wpływają różne czynniki, takie jak stężenie amonu w ściekach, obciążenie hydrauliczne, natężenie przepływu powietrza, wypełnienie skrubera itp., ale najważniejsze to odczyn i temperatura. Badania sugerują pH 11-12 jako wartości optymalne dla ekonomicznie uzasadnionego procesu odzysku amoniaku (Quan i in. 2009, Norddahl i in. 2006). Guo i in. (2010) uzyskali 12 % wzrost odzysku amoniaku przy wzroście odczynu z pH 8 do pH 11. Aby uzyskać 100% przejście jonu amonowego w postać gazowego amoniaku należy doprowadzić ścieki do pH 11 w temperaturze 20°C lub pH 10,5 w temperaturze 40°C. Bonmati i Flotats (2003) donoszą, że w temperaturze powyżej 80°C ilość wydmuchiwanego amoniaku nie zależy od odczynu. Nieco niższa temperatura (75°C), powyżej której stripping amoniaku nie zależy od pH, była obserwowana przez Katehis i in. (1998). Przy tej metodzie odzysku amoniaku można wykorzystać ciepło odpadowe z komór fermentacyjnych, a odczyn podnieść poprzez usunięcie CO_2 lub dodatek związków alkalicznych. Do odpędzania

Na rysunku 6 przedstawiono schemat instalacji do odzysku amoniaku z odcieków z komór fermentacyjnych metodą wydmuchiwania.



Odpędzanie amoniaku prowadzi się w specjalnie upakowanych wieżach (wieżach strippingowych) zapewniających dużą powierzchnię wymiany masy. Strumień odpędzonego (wydmuchanego) gazu jest kierowany do płuczek z roztworem kwasu siarkowego lub do skruberów wypełnionych pierścieniami raschiga, w których w warunkach przeciwprądowych następuje związanie amoniaku w postać soli siarczanowej według następującej reakcji:



30

z parą. Uzyskuje się wtedy wodę amoniakalną o stężeniu 25–35%. Zastosowanie wieży strippingowej do wydmuchiwania amoniaku wiąże się z wieloma problemami eksploatacyjnymi. Najważniejsze z nich to pogorszenie efektów procesu ze spadkiem temperatury zimą (wymagane są wtedy większe dawki alkaliów) oraz skażenie atmosfery amoniakiem. Poza tym, w przypadku oczyszczania ścieków, wieże strippingowe narażone są na zanieczyszczenie (Norddahl i in. 2006). Kolejnym problem w odpędzaniu amoniaku jest zapotrzebowanie na alkalia i kwasy. Alkalia potrzebne są do regulacji odczynu przed podaniem ścieków na wieżę strippingową, a kwasy do obniżenia odczynu w odpływie z wieży strippingowej. Alkalizację najczęściej prowadzi się przy pomocy NaOH, wapna lub za pomocą odpędzania CO₂ (Rysunek 6). Mimo tych trudności, metoda strippingu jest stosowana w pełnej skali technologicznej do odzysku azotu ze ścieków. Dostępne technologie wykorzystujące metodę wydmuchiwania amoniaku jako sposób odzysku azotu to między innymi: Anaergia (Sustainable Development Technology Canada), Branch Environmental Corp (www.branchenv.com/air_strippers/air_strippers.html), Europe Environnement (Francja), i RVT Process Equipment (Niemcy). Teoretycznie stosując tą technologię można odzyskać 98% NH₃, ale praktycznie, dla zmniejszenia kosztów operacyjnych zadawalającym wynikiem jest 80-90% . Koszty odpędzania amoniaku zależą głównie od sposobu alkalizacji ścieków. Można to realizować, jak wcześniej wspomniano, poprzez dozowanie alkaliów, głównie NaOH (Branch Environmental Corp, Europe Environnement; RVT Process Equipment), lub jak to jest w technologii Anaergia i Colsen za pomocą odpędzania CO₂.

3.2.2. Metody jonitowe i adsorpcyjne

Metody jonitowe znalazły ograniczone zastosowanie w odzysku azotu amonowego ze ścieków komunalnych. Ścieki stanowią tak zróżnicowaną mieszaninę anionów i kationów, że trudno jest wytypować jonit o dużej względnej selektywności w stosunku do jonu amonowego. Poza tym ciecz podawana na kolumnę jonitową musi być całkowicie pozbawiona zawiesiny, a tego nie można uzyskać w procesie odwadniania osadów ściekowych (Drosg i in. 2015). Koszty operacyjne związane z regeneracją jonitów są też wysokie w porównaniu z innymi metodami odzyskiwania azotu ze ścieków.

Spośród wielu typów jonitów i sorbentów największe zastosowanie mają zeolity, które charakteryzują się dużą selektywnością do jonu amonowego (Widiastuti i in. 2011, Karapinar 2009, Sarioglu 2005). Zeolity są naturalnymi tanimi minerałami o znacznej pojemności kationowymiennej i są dostępne na całym świecie (Mumpton 1999). Istnieje ponad 50

rodzajów naturalnych zeolitów (Tsitsishvili 1992) i w zależności od miejsca występowania różnią się właściwościami (Leyva-Ramos i in. 2010). Zeolity to glinokrzemiany szkieletowe zbudowane z $[\text{AlO}_4]^{5-}$ i $[\text{SiO}_4]^{4-}$ w których kationy Ca^+ , Na^+ , a także Ba^+ , K^+ i niekiedy Mg^{2+} zajmujące miejsca na powierzchni tworzą uporządkowaną sieć krystalograficzną. Atomy glinu i krzemu są powiązane kowalencyjnie wspólnymi atomami tlenu (Du i in. 2005), natomiast słabo związane kationy: Na^+ , Ca^+ , K^+ , Mg^{2+} mogą być wymieniane na kation amonowy. Skuteczność wymiany (wiązaną jonu amonowego) zależy od wielkości ziaren, odczynu, obciążenia i stężenia N-NH_4^+ , temperatury, siły jonowej roztworu, czasu retencji i konkurencyjności innych kationów (Widiastuti i in. 2011, Sarioglu 2005, Alshameri i in. 2014). Z uwagi na dostępność, niską cenę, i dobre własności sorpcyjne zeolity znalazły wiele zastosowań w inżynierii sanitarnej (Wang i Peng 2010, Li i in. 2011). Spośród zeolitów największe zastosowanie znalazł klinoptylolit $\text{R}(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Badania nad zastosowaniem naturalnych klinoptylolitów do odzysku azotu amonowego ze ścieków miejskich wykonał Koon i Kaufman (1975). Również Booker i in. (1996) badali własności naturalnego klinoptylolitu z Australii w kontekście wykorzystania ich do usuwania azotu amonowego ze ścieków. Właściwości jonowymienne klinoptylolitu były też przedmiotem badań Gottardi i Galli (1985) oraz Tomazovic i in. (1996). Aby zwiększyć zdolności jonowymienne, zeolity można poddać modyfikacji. W tym celu stosuje się takie działania jak: kalcynacja, oddziaływanie mikrofal, traktowanie kwasami, zasadami i solami metali (Li i in. 2011, Huang i in. 2014a). Wpływ modyfikacji klinoptylolitu na sprawność usuwania amoniaku ze ścieków badali Klieve i Semmens (1980). Wykazano, że modyfikacja zeolitu MgCl_2 umożliwia symultaniczne odzyskiwanie jonów amonowych i fosforanowych w postaci struwitu ze ścieków z hodowli trzody chlewnej (Huang i in. 2014). Lind i in. (2000) stosując klinoptylolit do adsorpcji amoniaku wydzielonego z moczu uzyskała około 45% redukcję amoniaku. Yuqiu i in. (2006) badali możliwość usuwania azotu amonowego z roztworów mianowanych i z odcieków z wysypiska przy pomocy klinoptylolitu. Stwierdzili, że przy początkowym stężeniu azotu amonowego na poziomie 119,48 mgN/l adsorpcja amoniaku wynosiła 1,74 mgN/g zeolitu i malała z malejącym stężeniem początkowym jonu amonowego.

Regeneracja zeolitów najczęściej polega na przemywaniu roztworami NaCl . Uzyskuje się wtedy stężony roztwór NH_4Cl (Widiastuti i in. 2011, Malovanyy i in. 2013, Sarioglu 2005, Leyva-Ramos i in. 2010). Inne metody regeneracji to: regeneracja termiczna (Li i in. 2011), regeneracja biologiczna (Green i in. 1966), regeneracja kwasem (Malovanyy 2013). Zeolity modyfikowane dwutlenkiem manganu regenerowane są roztworem H_2O_2 i KMnO_4 . Naturalne

zeolity po zaadsorbowaniu azotu amonowego mogą być również bezpośrednio wykorzystane w rolnictwie, jako specyfik poprawiający strukturę gleby i jednocześnie nawóz mineralny (Karapınar 2009, Alshameri i in. 2014).

Oprócz naturalnych zeolitów do adsorpcji azotu amonowego można wykorzystać również inne naturalne materiały, takie jak: słoma zbożowa, trociny, tuf wulkaniczny (Maranon i in. 2006). Zdolność sorpcyjna słomy pszennej wynosi 148,7 mg N-NH₄/g (Ma i in. 2011, Liu i in. 2013).

3.2.3. Metody oparte na technikach filtracyjnych i membranowych

Procesy membranowe wykorzystywane do odzysku azotu amonowego to: mikrofiltracja (MF), ultrafiltracja (UF), nanofiltracja (NF), naturalna osmoza (FO), odwrócona osmoza (RO), destylacja membranowa (MD) i elektrodializa (ED). Technologie te mogą być wykorzystywane, jako główne narzędzie bądź jako operacje wspomagające technologię strącania struwitu. Kombinacje filtracji membranowej ze strącaniem struwitu stosuje się najczęściej w odniesieniu do strumieni ścieków o niskich stężeniach jonu amonowego.

Podstawą procesu RO jest zjawisko osmozy naturalnej (FO), które polega na samorzutnym przenikaniu rozpuszczalnika przez półprzepuszczalną membranę w kierunku od stężenia niższego do wyższego (Bodzek i Konieczny 2005). Siłą napędową FO jest różnica ciśnienia osmotycznego po obu stronach membrany wymuszona w sposób sztuczny np. poprzez różnicę ciśnień hydrostatycznych. Jeśli po stronie roztworu o wyższym stężeniu, wytworzy się ciśnienie hydrostatyczne przewyższające ciśnienie osmotyczne, wtedy rozpuszczalnik będzie przenikał z roztworu bardziej stężonego do rozcieńczonego, czyli odwrotnie niż w przypadku osmozy naturalnej. Taki proces to odwrócona osmoza RO. Różnica ciśnień po obu stronach membrany w procesie RO wynosi od 1,5 do 10 MPa i jest wyższa niż w procesach UF i MF. Błony stosowane w procesach odwróconej osmozy są bardziej podatne na zanieczyszczenie niż w bezciśnieniowym procesie osmozy naturalnej (Lee i in. 2010, Mi i Elimelech 2010). Bezciśnieniowa osmoza naturalna (FO) znalazła zastosowanie w procesach zateżniania azotu amonowego w ścieków surowych (Cath i in. 2005, Xue i in. 2015), odciekach z wydzielonych komór fermentacyjnych (WKF) (Holloway i in. 2008), ściekach oczyszczanych osadem czynnym (Achilli i in. 2009, Cornelissen i in. 2007).

W destylacji membranowej (MD) wykorzystane jest zjawisko przenikania przez hydrofobową mikroporowatą błonę par wody (rozpuszczalnika), podczas gdy ciecz nie

przenika przez hydrofobową membranę. Siłą napędową procesu jest różnica prężności par wody po obu stronach membrany. Podnosząc temperaturę po jednej stronie membrany osiąga się stan nasycenia parą, która przenika przez membranę na drugą stronę, gdzie panuje niższa temperatura, a więc niższa prężność pary. Ten wyjątkowy mechanizm transportu, pozwala na odzysk z roztworu cennych składników. W zależności od ich własności mogą one ulegać zatężeniu w strumieniu zasilającym bądź w permeacie. W odniesieniu do odzysku biogenów, nielotne jony fosforanowe i potasowe będą zatężane w strumieniu zasilającym, a bardziej lotny od wody amoniak będzie zatężany w permeacie. Zatężone roztwory fosforanów i amoniaku można z powodzeniem wykorzystać do strącania struwitu (Martinetti i in. 2009) Przegląd literatury (tab.7) ukazuje możliwość odzysku azotu amonowego powyżej 99%.

Elektrodializa (ED) jako siłę napędową wykorzystuje pole elektryczne, które powoduje przepływ jonów przez membranę jonowymienną. Rozdział anionów i kationów następuje na membranach kationo-selektywnych, aniono-selektywnych lub bipolarnych.

Integracja procesów membranowych z klasycznymi procesami wytrącania biogenów może wpłynąć na zwiększenie wydajności ich odzysku. Przykładowo można połączyć moduł ED do zatężania amoniaku i następnie strącać struwit w układzie recyrkulacji ścieków między ED i komorą strącania (Zhang i in. 2013). Skuteczność odzysku azotu można zwiększyć również stosując układy hybrydowe łącząc kilka rodzajów procesów membranowych. Można połączyć ED z membranami bipolarnymi do zatężania amoniaku, a następnie odpędzać amoniak w procesie MD. Skuteczność odzysku biogenów poprawia też układ połączony ED-RO umożliwiający uzyskanie roztworu amoniaku o stężeniu 13g/l (Mondor i in. 2008).

Procesy membranowe charakteryzują się wyraźnymi zaletami, ponieważ odzyskiwanie amoniaku jest niezależne od natężenia przepływu cieczy, braku zanieczyszczeń w odzyskanym amoniaku, a stężenie amoniaku w nadawie nie wpływa na wydajność odzysku

Wykorzystanie technik filtracyjnych i membranowych w odzysku azotu amonowego ze ścieków przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wykorzystanie membranowych metod odzysku amoniaku wg Xie i in. (2016)

Rodzaj ścieków	Siła napędowa procesu	Rodzaj procesu membranowego	Wydajność odzysku Azotu amonowego: [%]	Uwagi	Źródło
Mocz	Ciśnienie hydrostatyczne	RO	70% przy stopniu zateżenia 5	Ciśnienie 50 bar	Maurer i in. 2006
Mocz syntetyczny	Ciśnienie hydrostatyczne	NF	55	Ciśnienie 20 bar	Pronk i in. 2006a
Mocz	Ciśnienie osmotyczne	FO	50 - 80	-	Zhang i in. 2014
Osad czynny	Ciśnienie osmotyczne	FO	> 96	-	Nguyen i in. 2013
Osad czynny	Ciśnienie osmotyczne	FO + NF	> 97	NF – 80 psi	Hau i in. 2014
Osad czynny	Ciśnienie osmotyczne	FO + RO	> 92,5	4 KWh/m ³	Holloway i in. 2007
Ścieki surowe	Ciśnienie osmotyczne	FO +MD	Nog.>99		Xie i in. 2013
Przefermentowany osad	Ciśnienie osmotyczne	FO + MD	> 90%	Temp. 40°C	Xie i in. 2014
Mocz	Temperatura	MD próżniowo	41 - 75	Podciśnienie 9,5 kPa	Zhao i in. 2013
Ścieki syntetyczne	Temperatura + Przepływ gazu	MD	> 96	Przepływ gazu 3l/min, temp zasilania. 65°C	Xie i in. 2009
Ścieki syntetyczne	Temperatura + Podciśnienie	MD próżniowo	> 90%	Temp. Zasilania 50°C, Próżnia 6,3kPa	El-Bourawi i in. 2007
Ścieki syntetyczne	Temperatura	MD , kontakt bezpośredni	>92%	Temp. zasilania 35°C, NH ₃ pochłaniany w roztworze H ₂ SO ₄	Ahn i in. 2011
Ścieki z chlewni	Temperatura	MD, kontakt bezpośredni	> 99%	Temp. zasilania 40°C, NH ₃ pochłaniany w roztworze H ₂ SO ₄	Zarebska A. i in. 2014
Ścieki z chlewni	Temperatura	MD, kontakt bezpośredni	> 98%	Temp. zasilania 35°C, NH ₃ pochłaniany w roztworze H ₂ SO ₄	Thygesen i in. 2014
Mocz	Przepływ prądu	ED + membrana jonowymienna	Współczynnik. zateżenia amoniaku 2,9	Gęstość prądu 22.5 mA/cm ²	Pronk i in. 2006a
Ścieki z chlewni	Przepływ prądu	ED + membrana jonowymienna	Współczynnik. zateżenia amoniaku 5,3	Gęstość prądu 2.7 mA/cm	Mondor i in. 2008, Mondor i in. 2009

3.3. Odzysk azotu amonowego w postaci struwitu

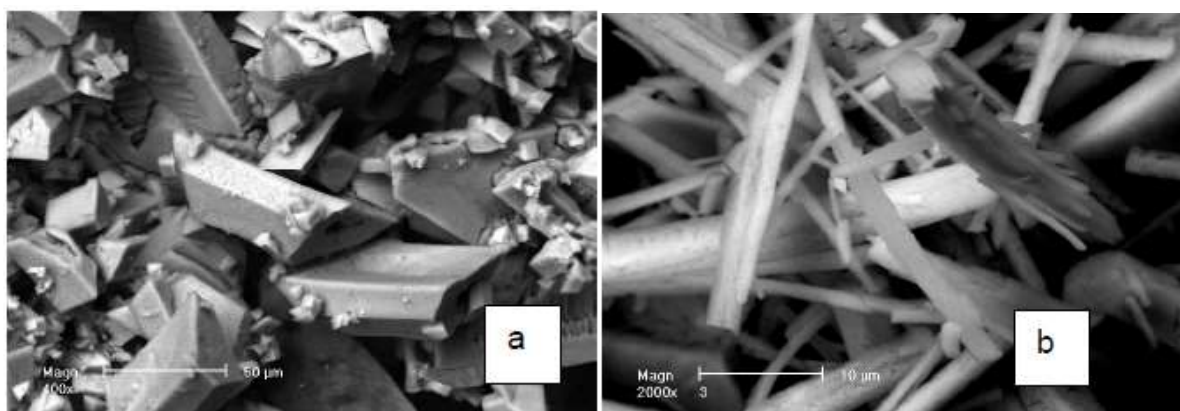
Spośród metod strąceniowych stosowanych do odzysku azotu największe zainteresowanie wzbudza metoda, w której uzyskuje się struwit (fosforan amonowo magnezowy). Krystalizacja struwitu z powodu jego niskiej rozpuszczalności (0,0023 g na 100 ml H₂O), została uznana za skuteczną metodę usuwania amoniaku ze względu na dużą szybkość reakcji i niskie stężenie końcowe azotu amonowego (Li i in. 1999). Poza tym, metoda ta nie generuje mocno zasolonych odpadów, tak jak to jest przy wydmuchiwaniu i metodach jonitowych.

Struwit to nazwa minerału, który został odkryty w 1846 roku. Jest to związek o wzorze chemicznym:



w którym są równomolowe ilości azotu, fosforu i magnezu. W środowisku naturalnym struwit jest często znajdowany w złożach guana i nagromadzonych odchodach zwierzęcych. Obecność kryształów struwitu odkryto też w osadach dennych zanieczyszczonych zbiorników wodnych. Problemy związane z samorzutnym wytrącaniem struwitu pojawiają w oczyszczalniach ścieków, ale również w medycynie i weterynarii. Struwit krystalizuje bowiem w układzie moczowym ludzi i zwierząt powodując kamicę moczową.

Struwit krystalizuje, w zależności od parametrów środowiska reakcji, w postaci różnych form: ortorombowych, trapezowych, graniasto-pryzmatycznych rurowych, czy też igłowych (Perez i in. 1992, 1994). Na rysunku 7 pokazano różne formy kryształów struwitu.



Rysunek 7. Formy kryształów struwitu a) romboidalna, b) igły (Suschka i in. 2005)

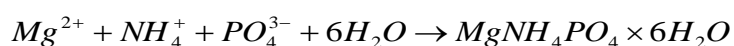
Wielkość kryształów zależy głównie od szybkości zarodkowania. Przy wysokim poziomie nasycenia roztworu szybkość zarodkowania jest duża (5 sek.) i powstają małe

kryształy (0,05 µm). Przy niskich stężeniach reagentów proces krystalizacji przebiega wolniej i powstają większe kryształy, które mogą rosnąć gdyż stężenie reagentów nie spada tak szybko jak w pierwszym przypadku (Seckler i in. 1996). Wielkość kryształów maleje ze wzrostem obciążenia reaktora fluidalnego i rośnie z czasem zatrzymania kryształów w reaktorze. Gęstość kryształów struwitu wynosi 1,7 g/cm³, co pozwala na stosunkowo łatwe wydzielenie ich z roztworów wodnych poprzez sedimentację.

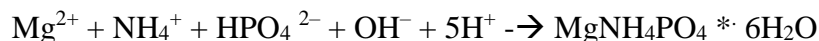
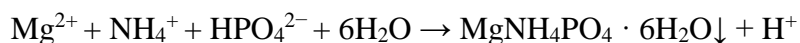
Początkowe badania nad strącaniem struwitu dotyczyły bardziej problemu prewencyjnego strącania, ewentualnie zapobiegania strącaniu, niż odzysku azotu i fosforu (Booram i in. 1975, Westerman i in. 1985). Stwierdzono, że strącaniu się struwitu w rurociągach i instalacjach oczyszczalni ścieków sprzyjają: szorstkie powierzchnie rurociągów, duży stosunek powierzchni ścian rurociągu do jego objętości, wibracje rurociągów oraz spadki ciśnienia w kompensatorach i na łukach powodujące uwalnianie CO₂, a tym samym wzrost pH (Borgerding 1972). Poza tym w rurociągach występują wysokie stężenia azotu amonowego, polifosforanów i jonu magnezowego oraz alkaliczny odczyn (pH około 8). W tych warunkach następowało samorzutne wytrącanie struwitu powodując awarie związane z zarastaniem (zatykaniem) rurociągów ściekowych (Parsons i Doyle 2004). Czasami gwałtowne strącanie struwitu było indukowane odgazowaniem ścieków w obiegu fermentacji metanowej. Uwolnienie CO₂ tak skutecznie podnosiło odczyn, że następowała krystalizacja struwitu. Obserwacje te przyczyniły się do rozwoju badań nad chemiczną krystalizacją struwitu w celu odzysku azotu i fosforu ze ścieków bez dodawania chemikaliów tylko poprzez wydmuchiwanie dwutlenku węgla (Battistoni i in. 1997).

Kinetyka i mechanizm krystalizacji struwitu są ściśle uzależnione od wielu czynników, z których najważniejsze to: stężenia jonów biorących udział w reakcji, stężenia innych jonów obecnych w cieczy, odczyn, obecność zarodków krystalizacji i ich rodzaj oraz warunki prowadzenia procesu, tj. rodzaj krystalizatora, sposób mieszania, czas retencji stosowanie flotacji, itp.

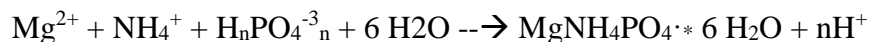
Reakcję wytrącania struwitu można zapisać w następujący sposób (Nelson i in. 2003) :



Niektóre badania (Celen i Turker 2001) nad strącaniem struwitu wykazały, że w trakcie krystalizacji następuje obniżenie odczynu, co sugeruje że w reakcji bierze udział jon HPO₄²⁻ a nie PO₄³⁻. Wtedy przebieg reakcji można zapisać w następujący sposób:



lub sumarycznie



Wytrącanie struwitu może nastąpić wówczas, gdy zostanie przekroczony iloczyn rozpuszczalności K_{sp} związków biorących udział w reakcji zdefiniowany jako:

$$K_{so} = \gamma_{Mg} [\text{Mg}^{2+}] \gamma_{NH} [\text{NH}_4^+] \gamma_{PO} [\text{PO}_4^{3-}]$$

gdzie γ są współczynnikami aktywności.

Zależność K_{so} od odczynu osiąga minimum wyznaczając optymalny zakres wartości pH dla odzysku azotu amonowego w postaci struwitu. Opublikowane w literaturze wartości pK_{sp} ($-\log K_{so}$) dla struwitu mieszczą się w granicach 12,6–13,15 (Gorazda i in. 2004). Eksperymentalnie wyznaczona przez Ohlingera (2000) wartość K_{sp} wynosi 13,26 i odbiega od wartości uzyskanych przez innych badaczy. Wartość iloczynu rozpuszczalności K_{sp} jest wartością stałą i nie uwzględnia wpływu odczynu na proces krystalizacji i rozpuszczalność struwitu. Wprowadzenie warunkowego iloczynu rozpuszczalności K_{so} pozwoliło na praktyczne wyznaczenie stężeń, przy jakich następuje wytrącanie produktu oraz na określenie stężenia fosforanów w roztworze w stanie równowagi. Prace Ohlingera (2000) pozwoliły na wyjaśnienie różnic pomiędzy obliczeniowymi, a eksperymentalnymi wartościami równowagowych stężeń fosforanów. Różnice te spowodowane są zmianami wartości siły jonowej roztworu i wartości współczynników aktywności jonów. W literaturze pojawiły się doniesienia, że wytrącanie struwitu pogarsza się w roztworach zawierających węglany i octany (Ohlinger 2000). Związki te powodują wzrost rozpuszczalności struwitu. Tak więc strącając struwit, ilość pozostającego w cieczy azotu amonowego określona jest iloczynem rozpuszczalności struwitu, który zależy od chemicznych uwarunkowań środowiska reakcji. Wartości iloczynu rozpuszczalności uzyskane w badaniach na roztworach o znanym składzie nie zawsze mogą być transformowane do ścieków (Parsons 2001), gdyż skład ścieków z natury rzeczy nie jest do końca znany.

Proces strącania struwitu można kontrolować i optymalizować pod kątem uzyskania najniższych stężeń azotu i fosforu w odpływie z reaktora.

Do parametrów, przy pomocy których można sterować wydajnością i szybkością procesu zalicza się (Warmadewanthi i in. 2009):

- odczyn środowiska reakcji,
- stężenie jonów Mg^{2+} , PO_4^{3-} i NH_4^+ ,
- stosunki molowe reagentów biorących udział w reakcji chemicznego strącania,
- temperaturę prowadzenia procesu,
- rodzaj użytych do reakcji związków magnezu i fosforu,
- rodzaj użytych do korekty odczynu zasad,
- obecność innych jonów stanowiących zanieczyszczenia np. Ca^{2+} , Na^+ ,
- rodzaj reaktora i warunki fizyczne w reaktorze (sposób i intensywność mieszania, czas zatrzymania, sposób oddzielania kryształów struwitu i inne).

Najważniejsze z tych parametrów to odczyn oraz stężenie jonów magnezowych i fosforanowych. Parametry te są nawzajem zależne, bowiem stężenie jonu magnezowego, amonowego i fosforanowego w roztworach wodnych jest silnie uzależnione od odczynu. Również rozpuszczalność struwitu bardzo silnie zależy od pH. Nelson (1991) zauważył, że w zakresie zmian pH od 7 do 9, stężenie amoniaku w postaci jonowej spada do 64 % wagowych, wzrasta natomiast stężenie trójwartościowych obojętnych jonów fosforanowych. Wpływ odczynu na przebieg procesu strącania struwitu jest opisany w wielu publikacjach. Badania były prowadzone na roztworach mianowanych jak i ściekach rzeczywistych. Fujimoto i in. (1991) wykazali, że strącanie struwitu uwarunkowane jest odczynem, który powinien być wyższy od pH 8,3. W innych badaniach (Salutsky i in. 1970) wykazano, że zwiększenie pH powyżej 7,0 indukuje strącanie struwitu, ale optymalny odczyn wynosi 9,0 do 9,5 pH. Generalnie wzrost odczynu sprzyja strącaniu struwitu, ponieważ ortofosforany konieczne do jego strącania są nieobecne w kwaśnym środowisku. Z drugiej strony, przy nadmiernym wzroście odczynu ($pH > 9,5$), maleje stężenie jonu amonowego, który przechodzi do gazowego amoniaku. Górny zakres odczynu, przy którym prowadzi się krystalizację struwitu w celu odzysku fosforu jest mniej istotny niż, gdy celem procesu jest odzysk całego azotu amonowego. Liczne badania wykazały, że zbyt wysoki odczyn ($pH > 9,5$) niekorzystnie wpływa na efektywność procesu odzysku azotu amonowego. Zatem, jeżeli celem strącania struwitu jest odzysk azotu, to pH musi być znacznie precyzyjniej ustalone niż gdy celem jest odzysk tylko fosforu. Pogorszenie efektów odzysku azotu amonowego przy wysokim pH jest związane z wytrącaniem się innych fosforanów magnezu niż fosforan amonowo-magnezowy. Dochodzi zatem do nieuzasadnionych strat dozowanych związków magnezu i fosforu.

Opierając się o informacje w opublikowanych pracach można dojść do wniosku, że brak jest jednoznacznej wartości pH, przy którym krystalizacja struwitu zachodzi najlepiej z

punktu widzenia technologii oczyszczania ścieków. Operuje się tu raczej zakresem odczynu. Zakres odczynu, w którym można strącać struwitu jest szeroki (od pH 5,5 do pH 11,0) przy czym najczęściej rekomendowany jest 8,0- 10,7 pH, a optymalny to 8,9 (Ohlinger i in. 1998, Stratful i in.2001).

Analizując doniesienia literaturowe można również wysnuć wniosek, że większe rozbieżności w badaniach optymalnego odczynu występowały, gdy używano ścieków, a nie roztworów mianowanych. Ocena technologiczna procesu uzależniona jest od założonego celu. Celem tym może być:

- uzyskanie najniższych stężeń zanieczyszczeń w odpływie z reaktora (oczyszczanie ścieków),
- uzyskanie największej masy struwitu w akceptowalnym czasie prowadzenia procesu (odzysk pierwiastków),
- minimalizacja kosztów procesu poprzez użycie tanich reagentów.

Na proces, oprócz pH, wpływają również stosunki molowe Mg:N:P (Münch i Barr 2001). W większości przypadków, w celu odzysku całego fosforu ze ścieków, należy uzupełnić niedobór magnezu, a w przypadku odzysku całego azotu amonowego oprócz magnezu należy dozować również fosfor (Siegrist 1996). Badania wykazały, że stosowanie nadmiaru magnezu i fosforu korzystnie wpływa na wiązanie azotu amonowego w struwicie (Huang i in. 2009, Warmadewanthi 2009). Sibbel i Maazuza (2009) prowadząc badania na wodach nadosadowych stwierdzili, że nadmiar magnezu ma większy wpływ niż nadmiar fosforu. Zalecany nadmiar fosforu i magnezu jest przeważnie na poziomie 20%. Należy jednak nadmienić, że bez nadmiaru jonów magnezowych i fosforowych (stosunek molowy Mg:N:P=1:1:1), ale przy optymalnym dla danych ścieków odczynie, proces przebiega z dużą sprawnością dochodzącą do 95%. Dwudziestoprocentowy nadmiar P i Mg pozwala poprawić sprawność procesu tylko o około 3 – 4 %, a więc odzyskuje się około 98% azotu amonowego. W rozważaniach aplikacyjnych należy ten fakt brać pod uwagę przy szacowaniu kosztów procesu.

Jako źródło magnezu powszechnie są stosowane $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$ i $MgCl_2$. W porównaniu z wodorotlenkiem magnezu, chlorek magnezu jest częściej stosowany z uwagi na lepszą rozpuszczalność w wodzie, co korzystnie wpływa na szybkość krystalizacji struwitu. W celu obniżenia kosztów procesu stosuje się również inne związki magnezu, najczęściej odpady chemiczne bogate w magnez. Przykładem może tu być wykorzystanie bogatych w magnez pozostałości po odsoleniu wody morskiej (Lee i in. 2003). Są też próby

wykorzystania samej wody morskiej jako taniego źródła magnezu (Kumashiro i in. 2001). Jako źródło fosforu przy odzysku azotu amonowego metodą strącania struwitu najczęściej stosuje się H_3PO_4 lub Na_2HPO_4 . Oprócz magnezu i fosforu przy odzysku azotu używa się alkaliów. Jeśli nie można zwiększyć alkaliczności do wymaganej, poprzez wydmuchiwanie dwutlenku węgla, stosuje się najczęściej dodatek $NaOH$ lub $Mg(OH)_2$. Badania przeprowadzone przez Fujimoto N. i in. (1991) wykazały, że $NaOH$ jest bardziej skuteczne niż $Mg(OH)_2$. Wynika to z mniejszej rozpuszczalności wodorotlenku magnezu w stosunku do ługu sodowego i w konsekwencji spowolnieniu krystalizacji struwitu. Stosowanie wodorotlenku magnezu mimo spowolnienia procesu jest jednak w niektórych przypadkach uzasadnione, gdyż wodorotlenek ten oprócz alkalizacji jest także źródłem magnezu.

Badania nad zastosowaniem chemicznej krystalizacji struwitu do odzysku azotu amonowego koncentrują się, jak wcześniej wspomniano, na ściekach stężonych, takich jak: ścieki z odwadniania przefermentowanych osadów (Pastor i in. 2008, Marti i in. 2008a,b), odpady z hodowli świń (Burns i in. 2001, Jaffer i in. 2001, Celen i Turker 2001), ścieki z produkcji drożdży (Altinbas in. 2002a), z produkcji melasy (Turker i Celen 2007), z przefermentowanej gnojowicy (Uludag-Demirer i in. 2005) i moczu ludzkiego (Ganrot i in. 2007). Stopień odzysku azotu amonowego z tych stężonych ścieków był podobny we wszystkich badaniach i wynosił około 90–95%. Uludag-Demirer (2005) i in. stosując $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ lub MgO uzyskali w obu przypadkach 95% odzysku azotu amonowego, przy czym MgO był gorszym źródłem magnezu, gdyż proces przebiegał wolniej i wymagana była większa dawka magnezu. W ostatnich latach duża grupa badań koncentruje się na odciekach z wysypisk odpadów komunalnych, w których stężenie azotu amonowego dochodzi do kilku gramów na litr (Ozturk i in. 2003, Calli i in. 2005, Kima i in. 2007). Metodą strącania struwitu uzyskano redukcję azotu amonowego w odciekach z wysypiska z 5,618 g/l N do 0,122 g/l w ciągu 15 minut przy zastosowaniu stosunków molowych $Mg:N:P=1:1:1$ (Li i Zhao 2003).

4. Urządzenia do strącania struwitu

Typowymi urządzeniami do strącania struwitu są reaktory z warstwą fluidalną FBR (Fluidised Bed Reactor) lub tzw. pellet reaktory, w których produkt strącania jest uzyskiwany w postaci małych aglomeratów wielkości 0,5 do 1,5 mm. Na świecie pracuje kilka przemysłowych instalacji do krystalizacji struwitu ze ścieków, największe z nich znajduje się w Japonii: 500m³/d, 170m³/d i 266m³/d. Struwit strąca się tam tlenkiem lub chlorkiem magnezu. Struwit jest wydzielany ze ścieków w postaci granulek wielkości 0,5–1 mm. Mieszanie zawartości reaktora realizowane jest sprężonym powietrzem lub pompą

recykulacyjną. Uzyskiwany produkt zbywany jest jako dobrej jakości nawóz sztuczny w cenie około 200\$ za tonę (Parsons 2001). Instalacja przemysłowa pracuje również we Włoszech w Treviso na oczyszczalni ścieków komunalnych. Reaktorem do strącania fosforanów jest również FBR. W instalacji tej odzyskuje się 85% fosforu zawartego w ściekach (Battistoni i in. 2000). Średnia cena struwitu pozyskanego ze ścieków wynosi w Europie około 146-1195 UK£ w przeliczeniu na tonę P_2O_5 . Dla porównania superfosfat kosztuje 190-200 UK£, a fosforan amonu 227-238 UK£ (Gaterell i in. 2001). Przytoczone ceny są cenami z przed kilku lat, ale w porównaniu z cenami powszechnie używanych nawozów azotowych i fosforowych dają wyobrażenie o możliwościach zbytu odzyskanego ze ścieków struwitu.

5. Cel pracy

Dążenie do uzyskania maksymalnie niskiego stężenia azotu w oczyszczonych ściekach odprowadzanych do wód powierzchniowych nie budzi wątpliwości. Powszechnie w technologii oczyszczania ścieków metody biologiczne nie są wystarczające dla zapewnienia coraz bardziej rygorystycznych wymogów prawnych. Powoduje to konieczność poszukiwania nowych metod eliminacji azotu ze ścieków. W przypadku ścieków o wysokim stężeniu azotu amonowego metody biologiczne nie prowadzą do uzyskania zadawalających wyników i z tego powodu, tam gdzie na oczyszczalni pojawia się strumień ścieków stężonych, należy stosować metody fizykochemiczne. Należy również dążyć, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, do połączenia oczyszczania ścieków z odzyskiem pierwiastków, w tym przypadku odzyskiem azotu. Jedną z najbardziej obiecujących metod odzysku azotu jest wydzielanie go ze strumienia ścieków poprzez chemiczną krystalizację fosforanu amonowo magnezowego ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Związek ten, znany pod nazwą struwit, stanowi gotowy użytkowy produkt – jest to nawóz mineralny. Dodatkowym atutem przemawiającym za odzyskiwaniem azotu w postaci struwitu jest eliminacja ze ścieków, a właściwie odzysk również fosforu. Warunki wytrącania struwitu ze ścieków były i są nadal przedmiotem wielu badań, najpierw w aspekcie uniknięcia strącania w instalacjach oczyszczalni potem w celu odzysku fosforu, a ostatnio w celu odzysku azotu z wysoko stężonych ścieków, głównie wód nadosadowych, odcieków z wysypisk odpadów, ścieków rolniczych i przemysłowych.

Ogólnym celem projektu było uzyskanie informacji na temat optymalnych warunków strącania struwitu w ściekach, w celu wydzielenia azotu amonowego.

Cele szczegółowe projektu obejmowały:

- Zbadanie wpływu różnych związków magnezu na przebieg procesu krystalizacji struwitu w aspekcie odzysku azotu amonowego ze stężonych ścieków,
- Określenie wpływu odczynu i stosunków molowych reagentów na proces odzysku azotu,
- Zaprojektowanie i wyznaczenie parametrów pracy instalacji ułamkowo technicznej do odzysku azotu amonowego w zaprojektowanym reaktorze stożkowym .

6. Materiały i metody

6.1. Charakterystyka ścieków użytych do badań

Do badań użyto wód osadowych pochodzących z oczyszczalni komunalnej o przepustowości około 33500 m³/d. W oczyszczalni tej stosowana jest technologia osadu czynnego z defosfatacją, nityfikacją i denityfikacją. Usuwanie azotu ze ścieków realizowane jest na drodze biologicznej (nityfikacja, denityfikacja), natomiast usuwanie fosforu odbywa się na drodze biologicznej (biologiczna defosfatacja) i chemicznej przy zastosowaniu soli żelaza i glinu. Osady ściekowe poddawane są procesowi fermentacji metanowej, a następnie odwadnianiu na wirówkach. Odcieki z odwadniania kierowane są do strumienia ścieków po osadnikach wstępnych. W oparciu o przeprowadzone badania oraz analizy kontrolne ustalono, że największe stężenia azotu amonowego występują w strumieniu ścieków z wirówek odwadniających przefermentowane osady. Odcieki te wytypowano do badań nad odzyskiem azotu amonowego. Skład odcieków z wirówek przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Analiza ścieków z wirówek

Oznaczenie	Jednostki	Obserwowany zakres stężeń	Stężenie średnie
N-NH ₄	mg N/l	800 - 1750	1275
P-PO ₄ / P	mg P/l	180 - 480	330
Mg	mg/l	8 - 32	20
K	mg/l	330 - 360	345
Ca	mg/l	17 - 92	54
SO ₄	mg/l	130 - 650	396
ChZT _{Cr}	mgO ₂ /l	56 - 88	72
Zawiesina całkowita	mg/l	60 - 70	65
Odczyn	pH	6,8 – 8,6	-
Sucha poz. sącz. nie sącz.	mg/l	2,96 3,454	
Str. po praż. sącz. nie sącz.	mg/l	1,09 1,52	

Analizy składu chemicznego odcieków wykazała, że w celu strącenia fosforanu amonowo magnezowego niezbędny jest dodatek związków fosforu i magnezu. Jako źródło fosforu wytypowano kwas fosforowy H₃PO₄. Podstawą wyboru kwasu fosforowego była

analiza ekonomiczna, tj. porównanie z cenami innych związków fosforu, które mogą być przydatne przy strącaniu struwitu. Alternatywnymi źródłami fosforu może być również Na_2HPO_4 oraz niektóre odpady przemysłowe, ale w opisywanych badaniach nie zostały one uwzględnione. Źródłem jonów magnezowych może być wiele związków chemicznych, jak również ubocznych produktów różnych procesów technologicznych. Najczęściej używanymi w tym celu związkami magnezu są: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgO , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W prezentowanych badaniach testowano trzy związki magnezu: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i MgO . Doświadczenia laboratoryjne wykonywano na związkach o klasie czystości cz.d.a., natomiast do strącania struwitu w ściekach rzeczywistych (w reaktorze stożkowym) używano H_3PO_4 cz.d.a. i $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ technicznego.

7. Opis doświadczenia

Badania nad strącaniem struwitu prowadzono w reaktorach periodycznych o pojemności 2 litrów. Reaktory były termostatowane i zaopatrzone w mieszadła. Reakcję strącania struwitu prowadzono w temperaturze 20-22°C. Ścieki użyte w doświadczeniach analizowano chemicznie na zawartość magnezu, fosforanów i azotu amonowego. W zależności od wyników analiz i planu doświadczenia dodawano do ścieków odpowiednią ilość kwasu fosforowego i odpowiedniego związku magnezu.

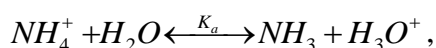
Zawartość reaktora była mieszana przy pomocy mieszadła mechanicznego z prędkością 80 obr./min w początkowej fazie reakcji (3 min.), a potem z prędkością 50 obr./min do zakończenia doświadczenia. Odczyn korygowano 50% ługiem sodowym przy pomocy pompy perystaltycznej sprzężonej z pehametrem.

W trakcie mieszania pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej do analizy chemicznej. Próbki były filtrowane przez filtry membranowe 0,45 μm . Odciek poddawano analizie chemicznej. Częstotliwość poboru prób wynosiła przez pierwsze 10 minut 60 sek. Następnie, po upływie 10 min, próby pobierano co kilkanaście minut. Ostatnie dwie próby pobrane były po 4 godz. i 24godz. W przesączu oznaczano stężenie jonów: PO_4^{3-} , NH_4 i Mg^{2+} . Wytrącone osady pobierano po 24 godz. i poddawano analizie chemicznej. Osady były poddane obserwacji mikroskopowej i mikroanalizie rentgenowskiej EDX.

7.1. Plan doświadczenia

Zakres pH dla chemicznego strącania struwitu wg literatury i badań własnych (Kowalski i Mazierski 2007) jest w granicach od 7,0 do 10,7. Przy pH 7,0 i poniżej proces zachodzi bardzo wolno. Optymalny zakres odczynu dla strącania struwitu to pH 8-9 (Ohlinger

i in.1998, Stratful i in. 2001). Wybór odczynu dla reakcji strącania struwitu jest jednym z najważniejszych elementów projektowania procesu, gdyż związany jest ze stężeniem jonów PO_4^{3-} oraz obecnością w roztworze amoniaku w formie jonowej. Ze wzrostem odczynu maleje stężenie jonów Mg^{2+} i NH_4^+ . Jest to rezultat tworzenia się różnych wodorotlenków magnezu (MgOH^+ , $\text{Mg}(\text{OH})_3^-$) i przechodzeniu jonu amonowego w amoniak gazowy. W przypadku strącania struwitu istotne jest, aby azot występował w formie jonowej, a nie gazowej, gdyż w reakcji strącania biorą udział jony. W roztworach wodnych równowaga między NH_3 a NH_4^+ opisana jest równaniem:



gdzie stała równowagi K_a jest zdefiniowana następująco (Stamm and Morgan 1996)

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,7 * 10^{-10}.$$

Zgodnie z powyższymi równaniami stała równowagi między jonową, a gazową formą amoniaku zależna jest od stężenia jonów H_3O^+ i rośnie wraz ze wzrostem odczynu. Przy wysokim odczynie ($\text{pH} > 9$) duża część azotu amonowego występująca w postaci amoniaku może być usuwana (wydmuchiwana) do atmosfery. Amoniak usunięty do powietrza, mimo że obniża stężenie azotu w ściekach, w aspekcie jego odzysku traktowany jest jako strata i jest jednocześnie źródłem zanieczyszczenia atmosfery.

Kierując się przesłankami literaturowymi wykonano doświadczenia strącania struwitu ze ścieków rzeczywistych przy odczynie w zakresie od pH 8,0 do pH 9,5 i równomolowych ilościach reagentów. Wykonano również badania z 10% i 20% nadmiarem jonów magnezowych i fosforanowych w stosunku do jonu amonowego. Jako źródło magnezu do badań użyto trzy związki: MgCl_2 , MgSO_4 i MgO . We wszystkich doświadczeniach, jako źródło fosforu używano kwas ortofosforowy, gdyż jest to najtańsze źródło fosforu (pomijając zastosowanie odpadów fosforanowych). Do korekty odczynu używano roztworu ługu sodowego.

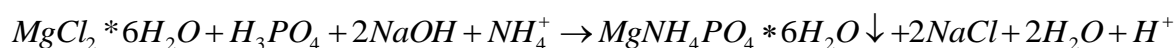
Przeprowadzono następujące doświadczenia

- Strącanie struwitu przy zastosowaniu MgCl_2 , pH 8,0, 8,5, 9,0 i 9,5 oraz stosunkach molowych: $\text{Mg:N:P}=1:1:1$, $\text{Mg:N:P}=1,1:1:1,1$, $\text{Mg:N:P}=1,2:1:1,2$, $\text{Mg:N:P}=1,2:1:1$, $\text{Mg:N:P}=1:1:1,2$
- Strącanie struwitu przy zastosowaniu MgSO_4 , pH 8,0, 8,5, 9,0 i 9, oraz stosunkach molowych: $\text{Mg:N:P}=1:1:1$, $\text{Mg:N:P}=1,1:1:1,1$, $\text{Mg:N:P}=1,2:1:1,2$, $\text{Mg:N:P}=1,2:1:1$, $\text{Mg:N:P}=1:1:1,2$

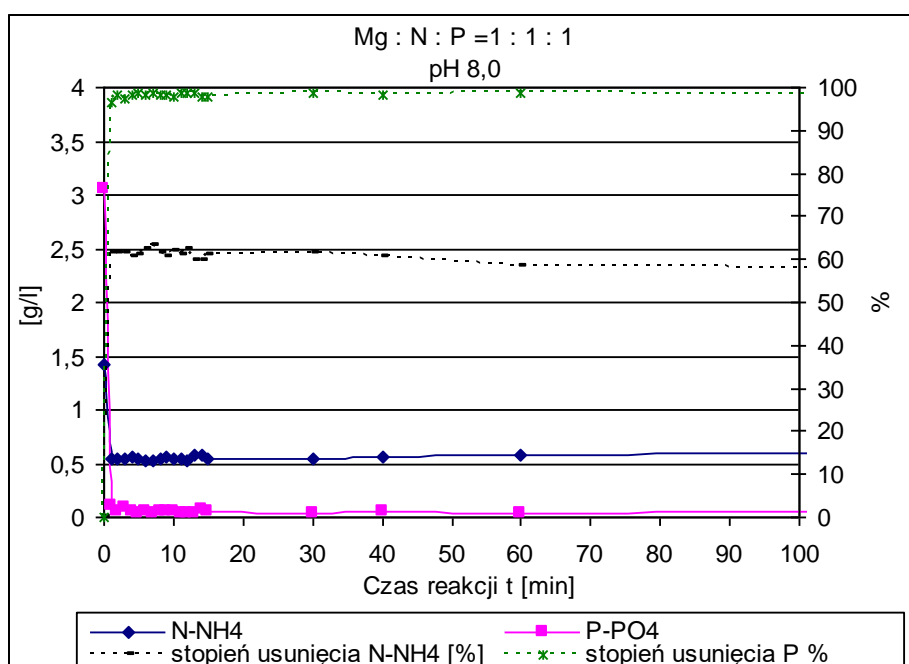
- Strącanie struwitu przy zastosowaniu MgO, pH 8,0, 8,5, 9,0 i 9, oraz stosunkach molowych: Mg:N:P=1:1:1, Mg:N:P=1,1:1:1,1, Mg:N:P=1,2:1:1,2, Mg:N:P=1,2:1:1, Mg:N:P=1:1:1,2

8. Strącanie struwitu przy zastosowaniu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - wyniki i dyskusja

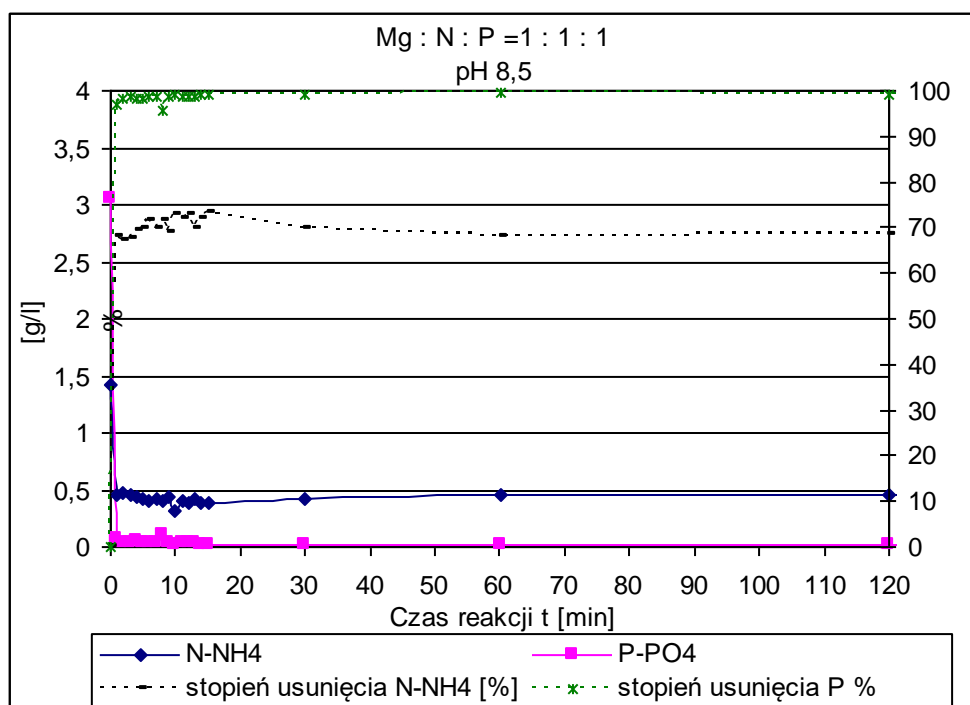
Reakcja strącania struwitu przy użyciu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ i H_3PO_4 oraz zastosowaniu do korekty odczynu NaOH przebiega następująco:



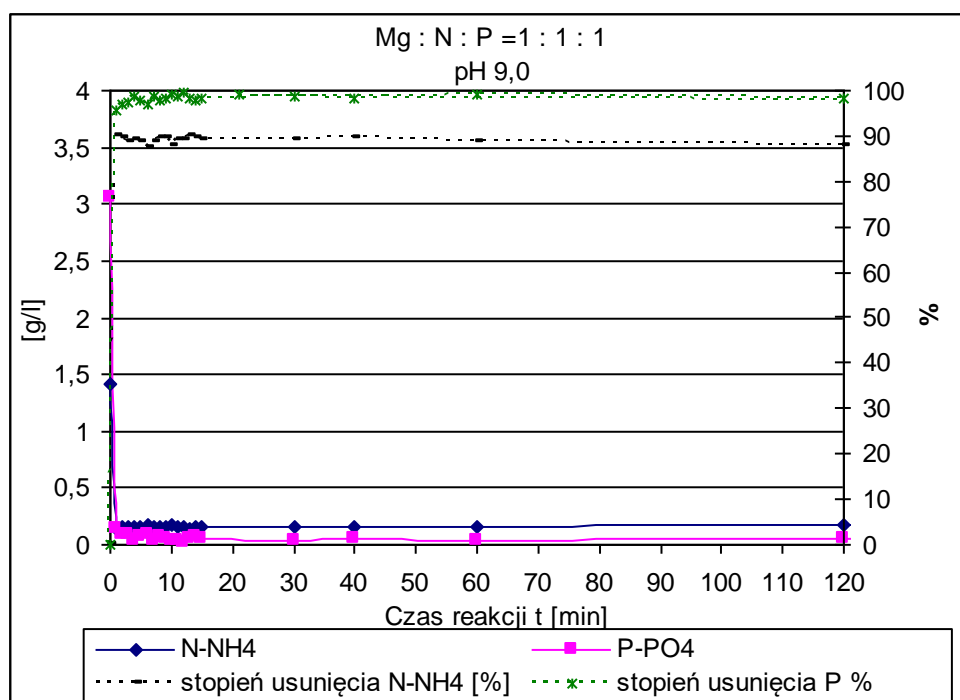
Kinetykę chemicznej krystalizacji struwitu ze ścieków przy użyciu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ pokazano na przykładzie strącania w warunkach równomolowego stężenia jonów biorących udział w reakcji i zakresie odczynu od pH 8 do pH 9,5 (Rysunek 8–11)



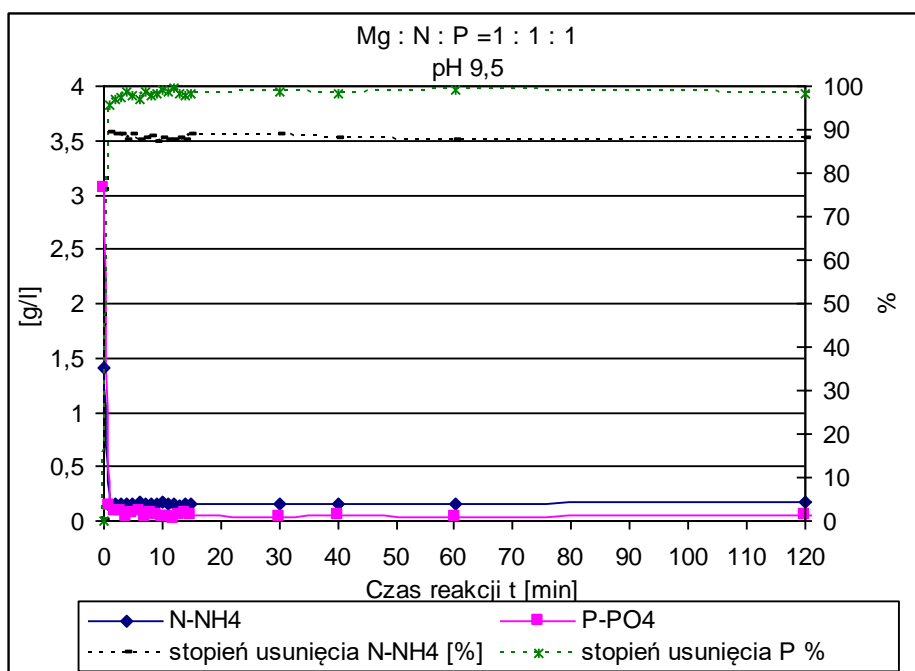
Rysunek 8. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $MgCl_2$, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,0



Rysunek 9. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl_2 , stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1,1 : 1 : 1,1$, pH 8,5

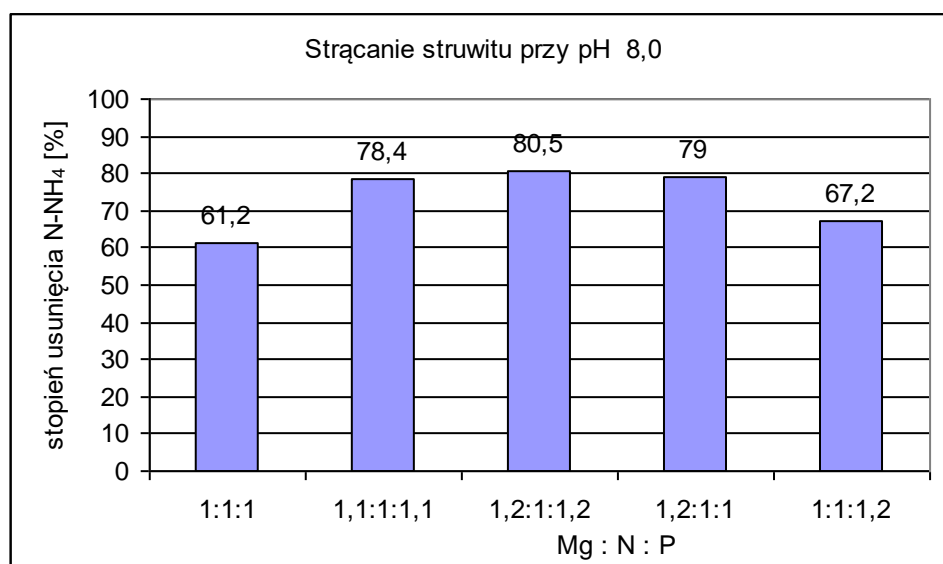


Rysunek 10. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgCl_2 , stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1 : 1 : 1$, pH 9,0

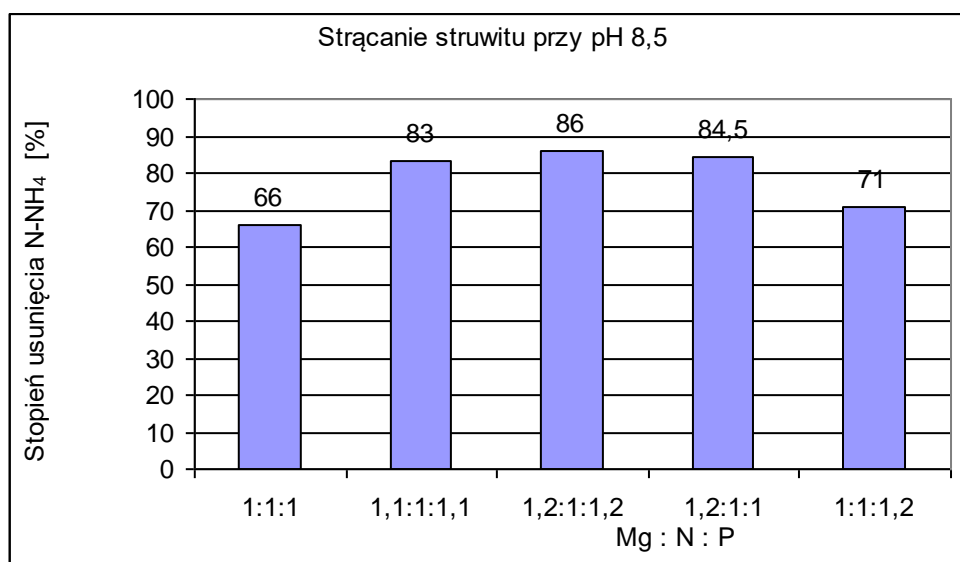


Rysunek 11. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $MgCl_2$, stosunki molowe $Mg:N:P = 1 : 1 : 1$, pH 9,5

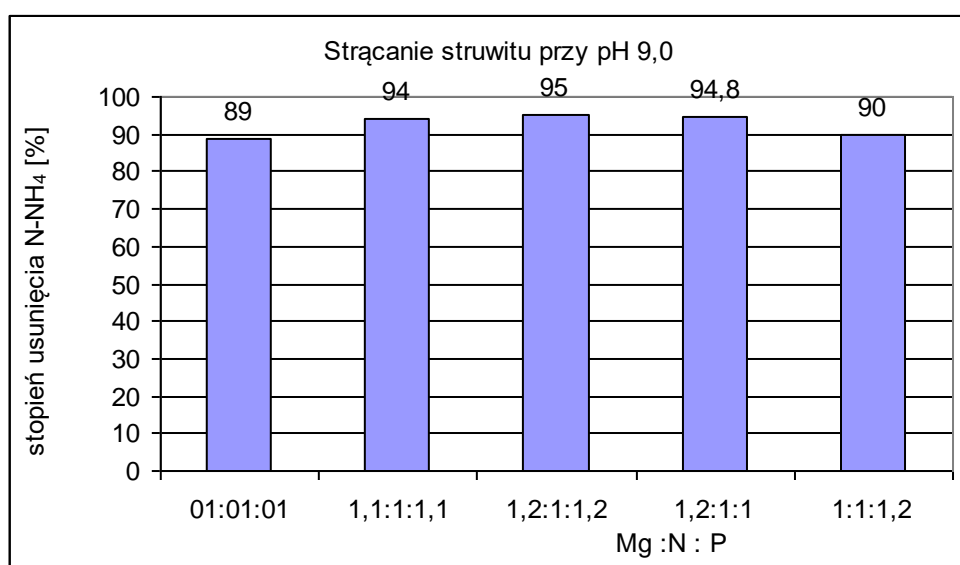
Wpływ nadmiaru jonów magnezowych i fosforanowych na stopień usunięcia amoniaku przedstawiono na rysunkach (Rysunek 12–15). Gdy stosowano nadmiar jonów magnezowych i fosforowych kształt krzywych obrazujących kinetykę strącania struwitu był podobny do wyżej prezentowanych (Rysunek 8-11). Różnice były tylko w maksymalnym poziomie odzyskanego azotu.



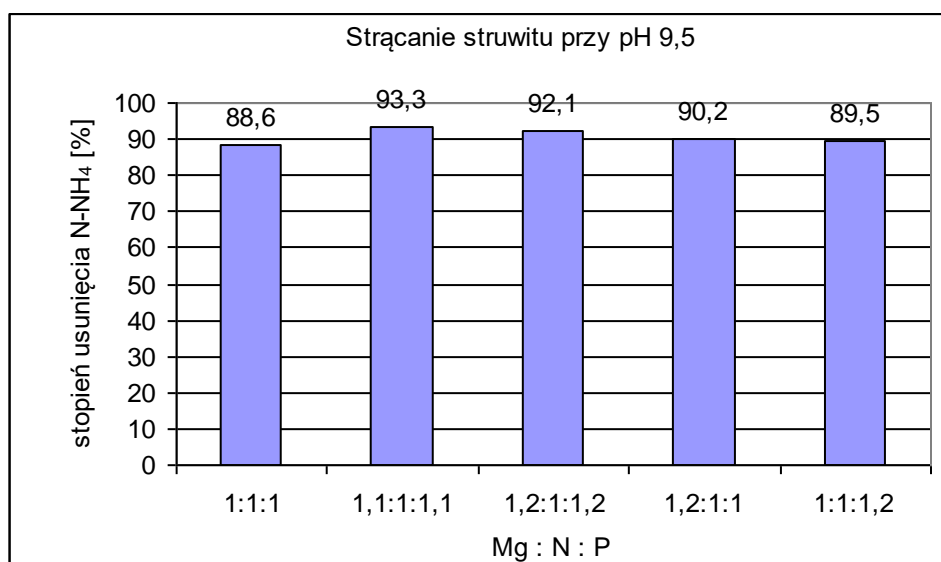
Rysunek 12. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,0; źródło magnezu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$



Rysunek 13. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,5; źródło magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

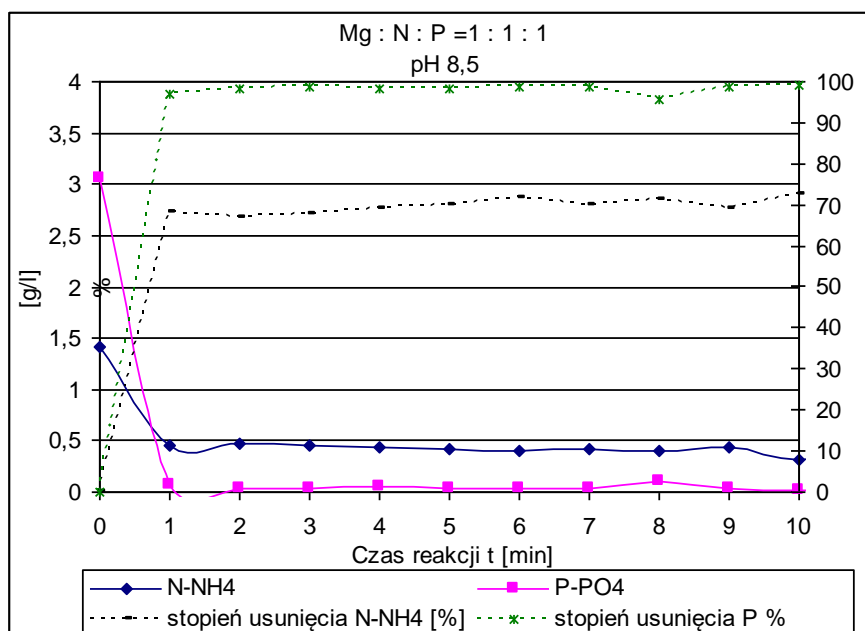


Rysunek 14. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,0; źródło magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Rysunek 15. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,5; źródło magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

W każdym przypadku proces strącania przy użyciu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przebiegał bardzo szybko i po około 2 minutach uzyskiwano około 95% maksymalnego usunięcia jonu amonowego (Rysunek 10-11). Reakcję strącania struwitu można podzielić na dwa etapy. Pierwszy etap to bardzo szybki proces nukleacji, który kończył się po 2 minutach. Rysunek 16 pokazuje etap nukleacji przy stosunkach molowych jonów 1:1:1 i pH 8,5.

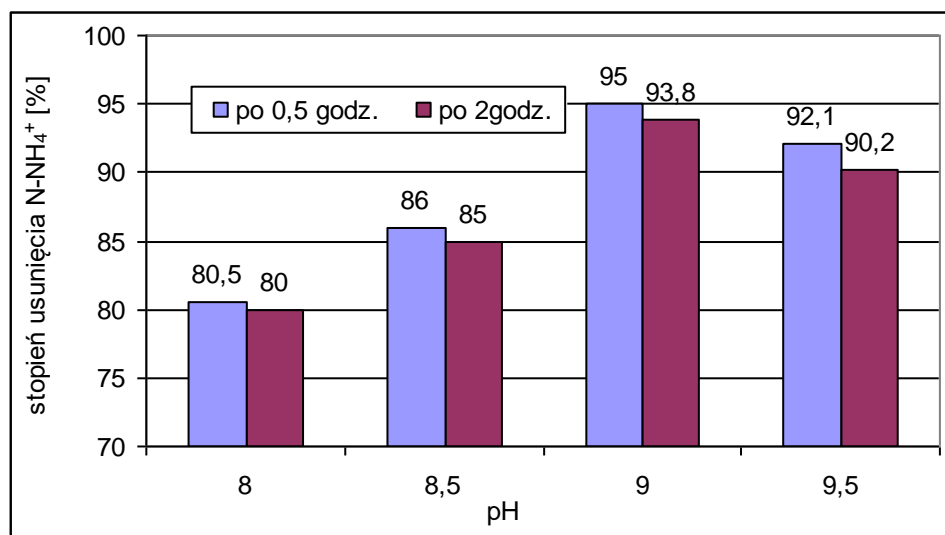


Rysunek 16. Kinetyka strącania struwitu ze ścieków – etap nukleacji ; stosunki molowe 1:1:1, pH 8,5

Badanie kinetyki procesu nukleacji jest bardzo utrudnione ze względu na szybkość procesu. Podjęte próby zbadania tego etapu strącania struwitu nie powiodły się, gdyż reakcja nukleacji przebiegała w ciągu około 2 minut, a oddzielenie zawiesiny kryształów struwitu od cieczy i analiza stężenia jonu amonowego trwa kilkanaście minut. Opublikowane badania (Türker i Celen 2007) nad kinetyką tego etapu strącania struwitu prowadzone były w oparciu o analizę spadku stężenia jonów Mg w reaktorze, gdyż wykonanie tej analizy jest znacznie krótsze od analizy N-NH_4^+ . Wykazano, że proces nukleacji osadów struwitu zachodzi według reakcji drugiego rzędu ze stałą szybkości $17,76 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}\cdot\text{h}$. Należy zaznaczyć, że stała szybkości reakcji nukleacji wyliczona w oparciu o zmiany stężenia magnezu nie jest miarodajna w przypadku prowadzenia reakcji w środowisku silnie alkalicznym ($\text{pH} > 9,5$), gdyż strącają się wtedy oprócz struwitu inne formy fosforanów. Można wtedy mówić o stałej szybkości strącania mieszaniny fosforanów magnezu, a nie struwitu. Z technologicznego punktu widzenia etap nukleacji jest mało istotny, gdyż uzyskane na tym etapie kryształy struwitu są bardzo drobne i trudne do oddzielenia od cieczy.

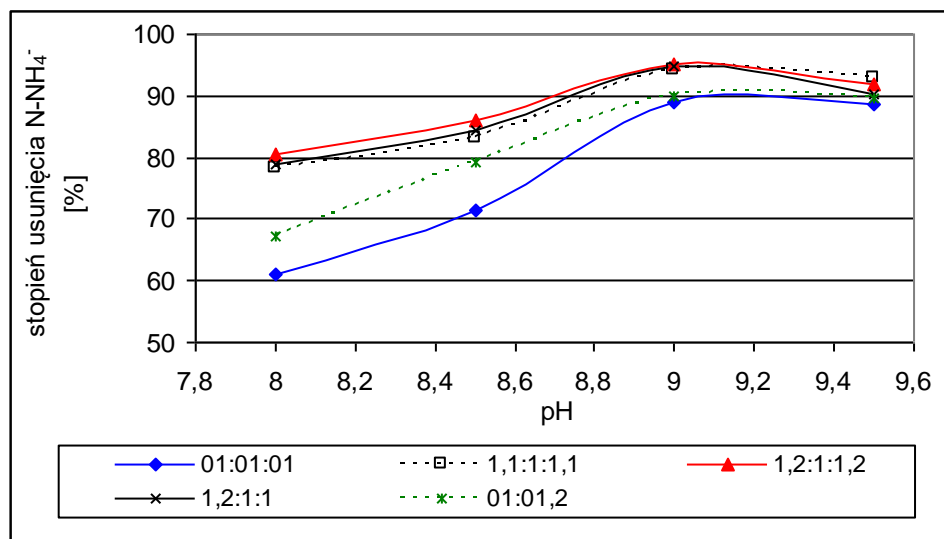
Po etapie nukleacji następuje znacznie wolniejszy proces wzrostu kryształów struwitu. W czasie wzrostu kryształów ubytek stężenia N-NH_4^+ w cieczy jest już niewielki (rysunek 17).

Ważnym parametrem strącania struwitu okazała się również długość prowadzenia procesu. W przypadku strącania struwitu w ściekach z oczyszczalni komunalnej, najwyższy procent odzyskanego azotu amonowego uzyskiwano po około 30 minutach.



Rysunek 17. Wpływ długości czasu prowadzenia procesu na stopień usunięcia azotu amonowego; stosunek $\text{Mg:N:P}=12:1:1,2$, źródło Mg - MgCl_2

Zaobserwowano, że przedłużanie czasu prowadzenia procesu skutkowało wzrostem stężenia jonów amonowych w cieczy (Rysunek 18), co świadczy o dekompozycji wcześniej wytrąconego struwitu. Ten spadek efektywności odzysku azotu może być wynikiem obniżania się odczynu środowiska reakcji zgodnie reakcjami przedstawionymi w rozdziale 3.3. Należałoby więc w sposób ciągły korygować odczyn środowiska reakcji. Drugą przyczyną wzrostu stężenia rozpuszczonego azotu w układzie ciecz-struwit może być powolna transformacja struwitu w MgHPO_4 . Zjawisko takiej powolnej transformacji obserwowane jest np. w osadach dennych zanieczyszczonych zbiorników wodnych. Uzyskane wyniki są zbieżne z wynikami innych prac (Ptak i Miksch 2007), gdzie maksymalny efekt usunięcia azotu amonowego z wód osadowych obserwowano po czasie 60 minut. We wszystkich doświadczeniach z zastosowaniem różnych nadmiarów jonów fosforanowych i magnezowych w stosunku do jonu amonowego, proces przebiegał najefektywniej przy pH 9,0, co uwidoczniło na rysunku 18. Na uwagę zasługuje pogorszenie efektów odzysku azotu amonowego przy $\text{pH} > 9,0$. Może to być wynikiem, z jednej strony strącania się przy tym pH obok struwitu innych fosforanów magnezu, z drugiej strony wzrostem rozpuszczalności struwitu. Strącanie innych fosforanów magnezu niż struwit powoduje konieczność zastosowania nadmiaru jonów magnezowych w celu maksymalnego odzysku azotu amonowego.



Rysunek 18. Zależność ilości usuniętego N-NH_4^+ od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P ; źródło magnezu i fosforu $\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$

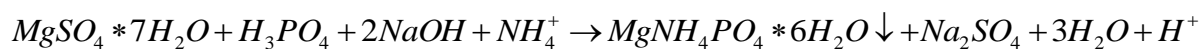
Wraz ze wzrostem nadmiaru magnezu i fosforu o 10% i 20% w zakresie pH 8,0 do 9,0 wzrastał stopień odzysku azotu amonowego. Zauważono również, że ze wzrostem odczynu wpływ nadmiaru reagentów był coraz mniejszy. Przy optymalnym pH 9,0 wpływ stosunków molowych reagentów był już niewielki. Stopień odzysku azotu wzrósł wtedy tylko z 89% do 94%, gdy był 10% nadmiar Mg i P oraz do 95%, gdy był 20% nadmiar jonów fosforanowych i magnezowych. Zatem stosowanie większego niż 10% nadmiaru reagentów jest nieuzasadnione ze względów ekonomicznych. Przy niższym pH wpływ nadmiaru reagentów był bardziej widoczny (Rysunek 18). Szczególnie duże różnice w stopniu usunięcia jonu amonowego widoczne są przy pH 8,0 i 8,5. Stosując 10% i 20% nadmiar jonów magnezowych i fosforanowych przy pH 8,0 i pH 8,5 uzyskano zwiększenie efektu usunięcia N-NH_4 odpowiednio o 17% i 20%. Dokonując ekonomicznej optymalizacji procesu należy uwzględnić powyższe wyniki doświadczalne i rozważyć co jest bardziej korzystne: stosowanie stechiometrycznych ilości magnezu i fosforu (lub niewielkiego nadmiaru) i podniesienie pH do 9,0, czy też stosowanie 20% nadmiaru reagentów przy pH 8,0.

Badania przeprowadzone na ściekach rzeczywistych wykazały, że stosując do odzysku azotu amonowego $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 najkorzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie 10% nadmiaru Mg^+ i PO_4^{3-} w stosunku do N-NH_4 i odczyn pH 9,0. Należy zaznaczyć, że przy projektowaniu procesu za każdym razem powinno się uwzględnić indywidualne właściwości ścieków, aby określić ilość zużywanych alkaliów dla uzyskania wymaganego odczynu. Badania wykazały również, że nieuzasadnione jest prowadzenie procesu przy pH >9, gdyż spada wtedy stopień odzysku azotu amonowego. Niezależnie od stosunków molowych reagentów, najkorzystniejszym odczynem dla strącania struwitu było pH 9,0. Uzyskiwano wtedy stopień odzysku w granicach 90% do 95%. Podobne wyniki uzyskali inni badacze (Warmadewanthi i in. 2009), którzy przy pH 9,0 odzyskali 92,5% jonu amonowego uzyskując duży stopień czystości struwitu. Badając produkt uzyskany w przy pH >10,0 stwierdzili oni, że oprócz struwitu występował także 8 hydrat ortofosforanu magnezu (bobieryt) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

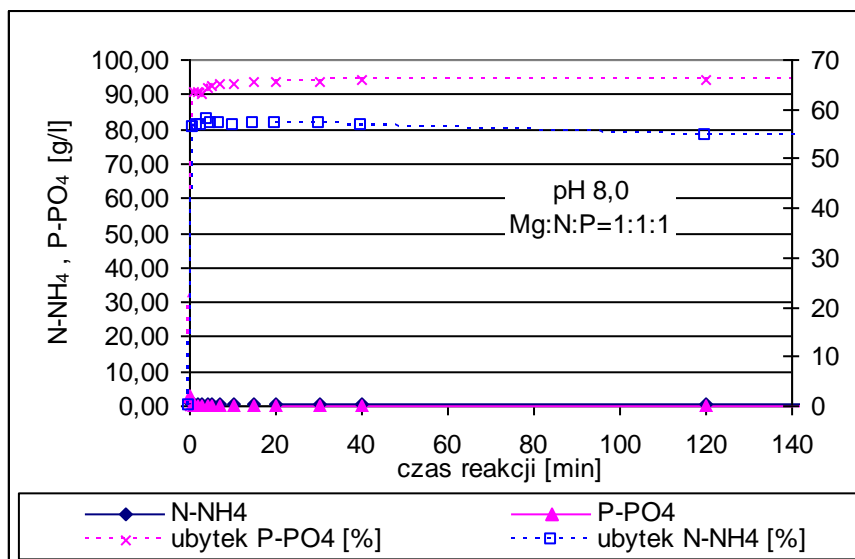
9. Strącanie struwitu przy zastosowaniu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 - wyniki i dyskusja

Badania prowadzono w warunkach analogicznych jak przy użyciu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Również zastosowany nadmiar jonów Mg^{2+} i PO_4^{3-} był identyczny. Strącanie struwitu przy

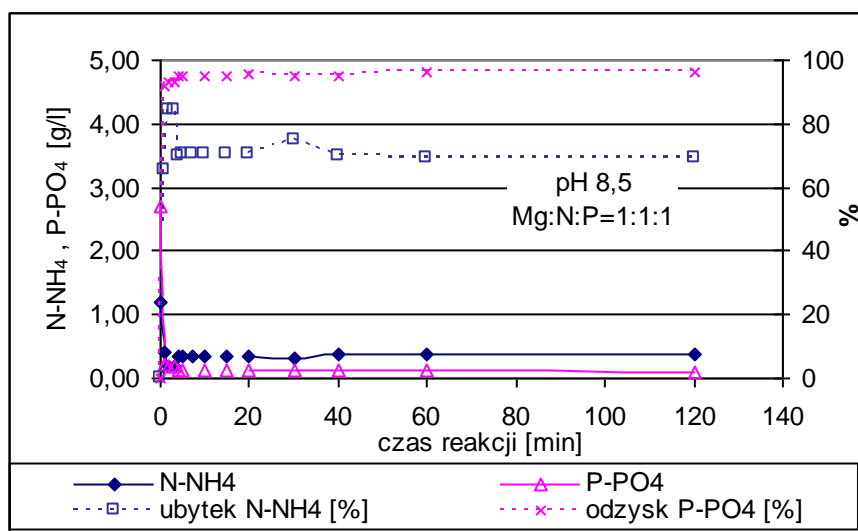
użyciu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ i H_3PO_4 oraz zastosowaniu do korekty odczynu NaOH można opisać następującą reakcją:



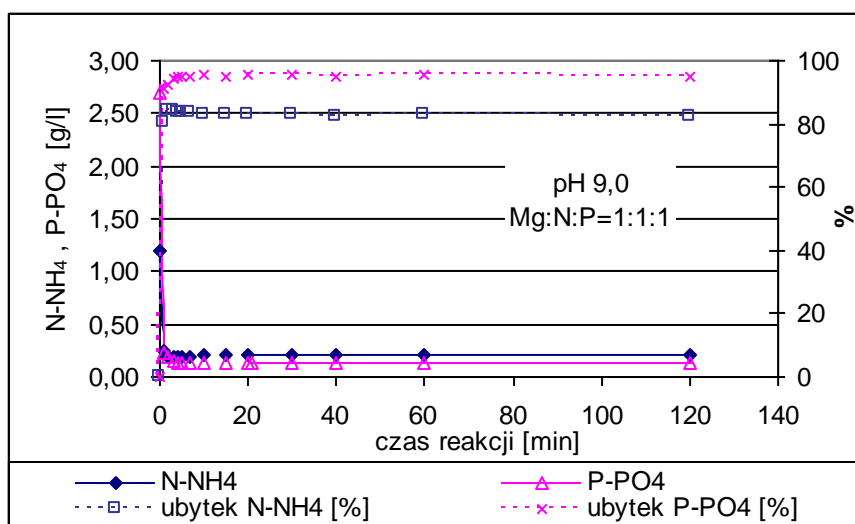
Wyniki strącania struwitu przy użyciu $MgSO_4$ pokazano na rysunkach 19-22.



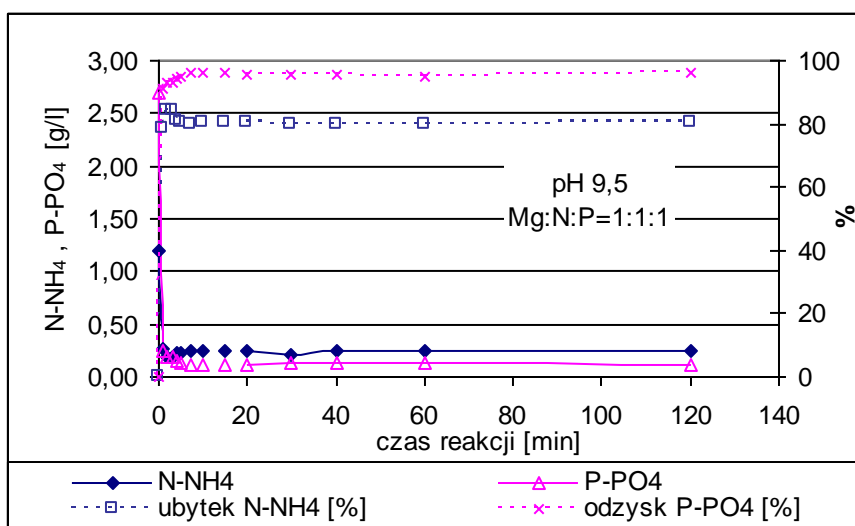
Rysunek 19. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $MgSO_4$, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,0



Rysunek 20. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $MgSO_4$, stosunki molowe Mg:N:P= 1 : 1 : 1, pH 8,5

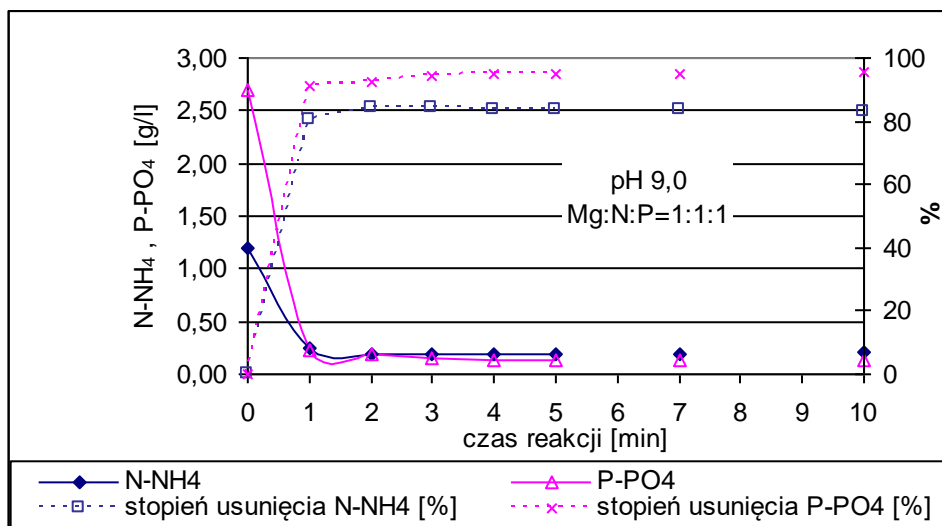


Rysunek 21. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO_4 , stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 9,0



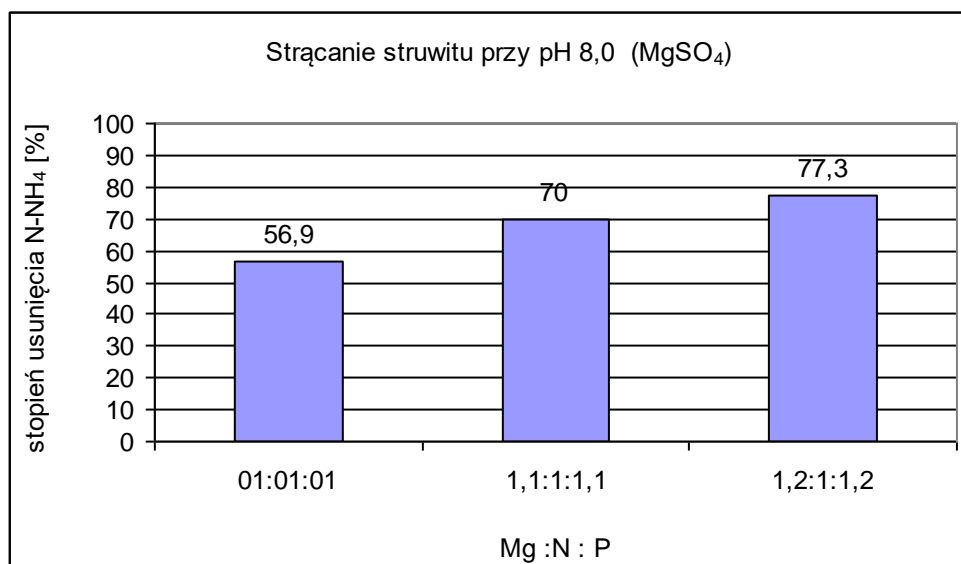
Rysunek 22. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgSO_4 , stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 9,5

Kinetyka strącania struwitu przy pomocy MgSO_4 była podobna jak przy zastosowaniu MgCl_2 . Proces przebiegał bardzo szybko niezależnie od odczynu i stosunków molowych. Już po około 2 minutach uzyskiwano 90 % maksymalnego usunięcia azotu amonowego (Rysunek 23).

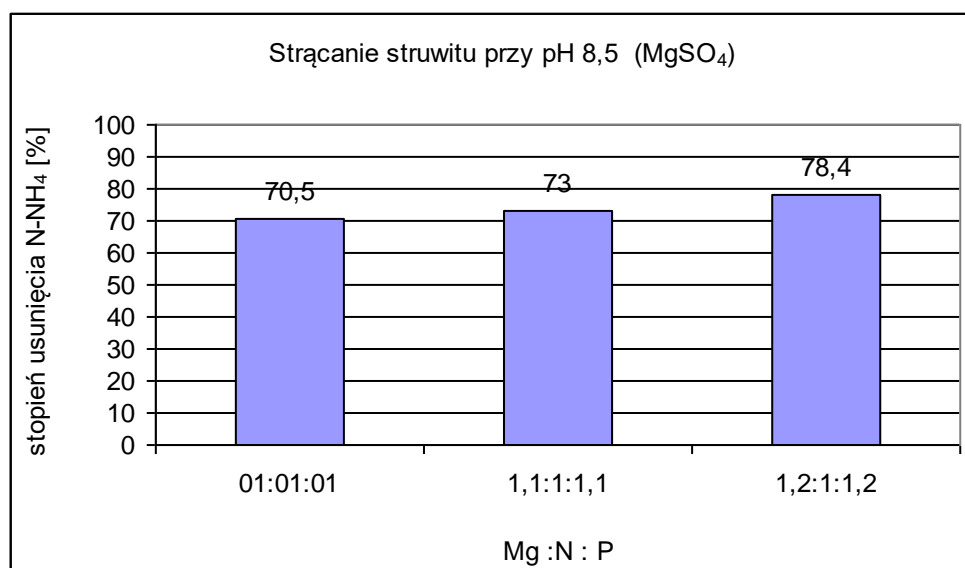


Rysunek 23. Strącanie struwitu w ściekach przy zastosowaniu $\text{MgSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ – etap nukleacji

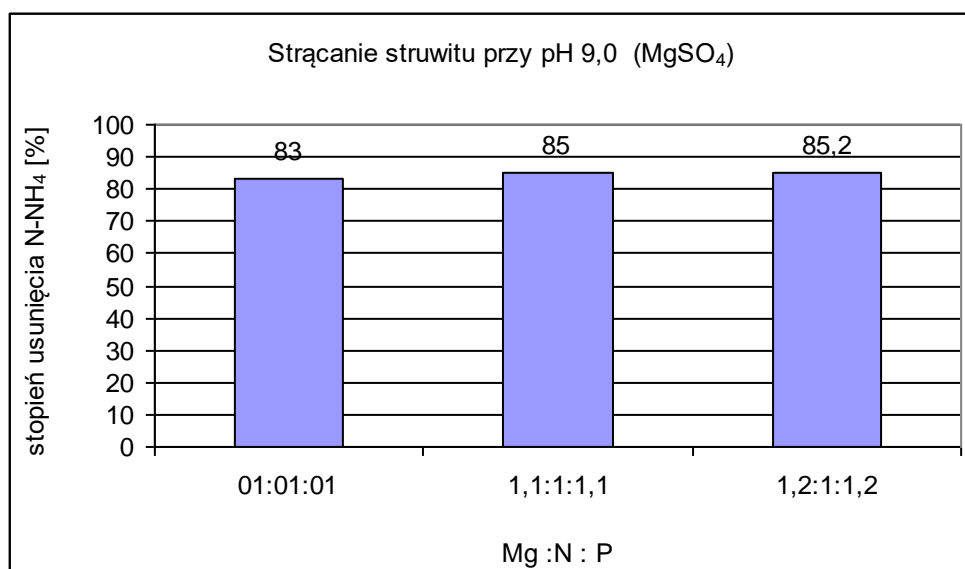
W celu uzyskania wytycznych do projektowania procesu strącania struwitu przy pomocy MgSO_4 przeprowadzono również badania nad wpływem nadmiaru dozowanych reagentów w korelacji z pH środowiska reakcji. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunkach od 24 do 27.



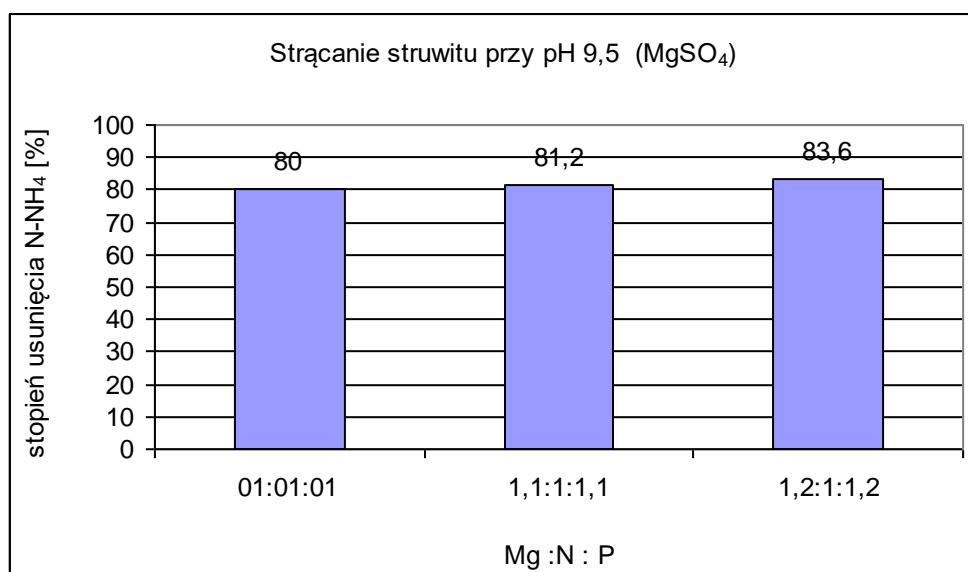
Rysunek 24. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,0, źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Rysunek 25. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 8,5; źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

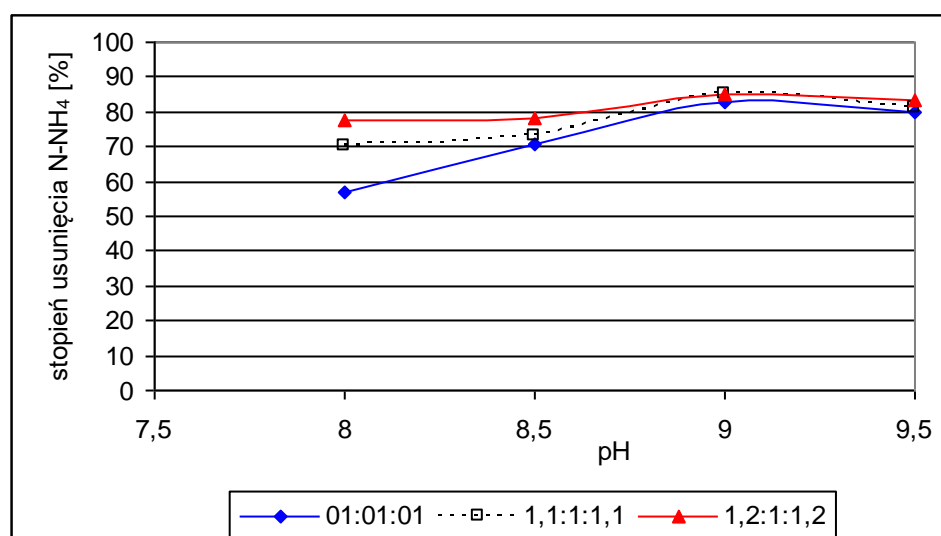


Rysunek 26. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,0, źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Rysunek 27. Stopień usunięcia amoniaku w zależności od nadmiaru reagentów przy pH 9,5; źródło magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Zaobserwowano, że w miarę wzrostu pH od 8 do 9 wzrastała ilość związanego w struwicie azotu amonowego. Dalsze podnoszenie odczynu powyżej pH 9 nie powodowało już zwiększenia efektywności procesu, a wręcz przeciwnie, obniżało nieznacznie stopień odzysku azotu amonowego. Przy stechiometrycznych ilościach reagentów, jak również przy nadmiarze jonów PO_4^{3-} i Mg^{2+} najlepsze wyniki strącania uzyskano przy pH 9, co wyraźnie widać na rysunku 28.



Rysunek 28. Zależność ilości usuniętego amoniaku od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P, $\text{MgSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$

Nadmiar jonów Mg^{2+} i PO_4^{3-} wpływał korzystnie na stopień odzysku, przy czym wpływ ten malał w miarę wzrostu pH. Praktycznie przy pH 9 stopień odzysku azotu amonowego był w przybliżeniu jednakowy, niezależnie od tego, czy występował nadmiar fosforu i magnezu, czy też nie. Przy pH 8, 10% nadmiar fosforu i magnezu zwiększał stopień odzysku azotu o 13,1%, a przy nadmiarze 20% wzrost wynosił 20,4%. Natomiast przy pH 9,0 przy tym samym nadmiarze magnezu i fosforu stopień odzysku zwiększył się tylko o 1,2 i 3,6%. Pojawia się więc pytanie o celowość stosowania nadmiaru dozowanych chemikaliów przy pH 9,0 jeżeli uzyskuje się tak niewielki wzrost stopnia odzysku azotu (około 3%). Należy zaznaczyć, że wyniki uzyskane w tych badaniach odnoszą się do konkretnych ścieków i nie powinny być bezpośrednio transformowane do innych. Może okazać się, że inne ścieki będą miały takie właściwości, iż bardziej opłacalne będzie zwiększenie ilości dozowanych chemikaliów niż podnoszenie pH do 9,0, co przy dużej buforowości może być niekorzystne ekonomicznie. Podsumowując: najlepsze efekty odzysku azotu z konkretnych ścieków użytych w tych badaniach uzyskano przy pH 9,0 i niewielkim nadmiarze reagentów (10%).

10. Strącanie struwitu przy zastosowaniu MgO i H_3PO_4

Wykorzystanie tlenku magnezu do strącania struwitu, w stosunku do innych związków magnezu, niesie wiele korzyści. Tlenek magnezu ma minimalny wpływ na środowisko, gdyż nie powoduje wzrostu zasolenia oczyszczanych ścieków (jak to jest w przypadku zastosowania $MgCl_2$). MgO ma niską rozpuszczalność oraz wysoką alkaliczność. Niska rozpuszczalność MgO może spowalniać szybkość strącania struwitu. Z drugiej strony zastosowanie MgO sprzyja procesowi tworzenia się dużych kryształów, które łatwo oddzielić od cieczy. Zawiesina MgO w cieczy stanowi bowiem zarodki krystalizacji struwitu. Wysoka alkaliczność tlenku magnezu sprawia, że zmniejsza się ilość alkaliów używanych do korekty odczynu. Z drugiej strony, użycie MgO może sprzyjać wzmożonemu wytrącaniu ze ścieków metali ciężkich. Ze względu na możliwość wykorzystania struwitu uzyskanego ze ścieków jako nawozu mineralnego należy zawsze wykonać analizę na zawartość metali ciężkich.

Strącanie struwitu w ściekach poprzez dodatek MgO i H_3PO_4 można opisać następującą reakcją:



Jako źródło magnezu zastosowano produkt handlowy tzw. magnez paszowy o zawartości 89% MgO . Źródłem fosforu był, tak jak w poprzednich doświadczeniach, 85%

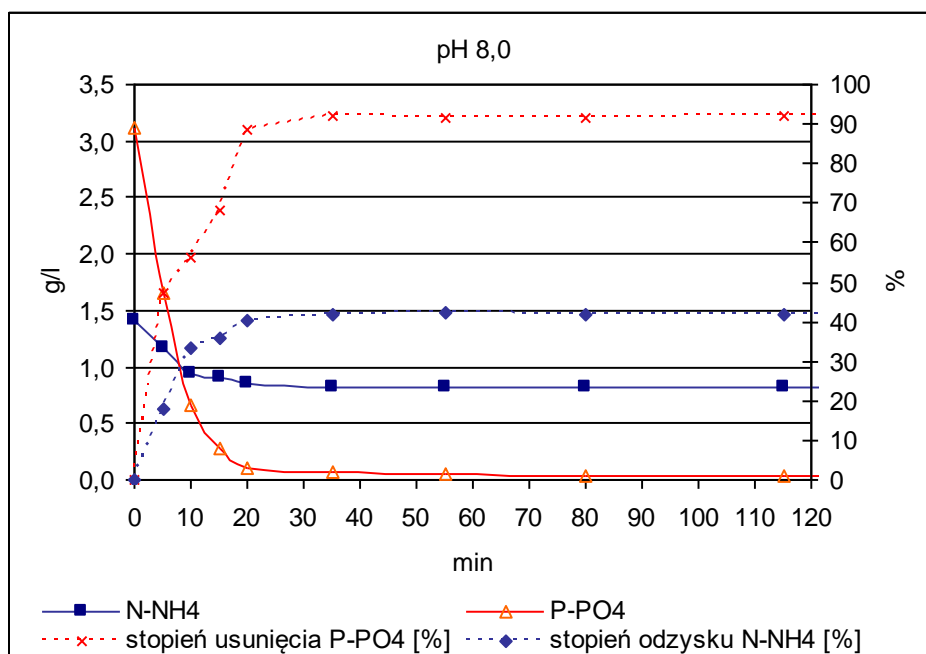
H₃PO₄. Na podstawie rozeznania literaturowego za celowe uznano ograniczenie badań do stosunków molowych przedstawionych w tabeli 9.

Tabela 9. Stosunki molowe jonów magnezowych i fosforanowych w odniesieniu do jonu amonowego wg planu badań

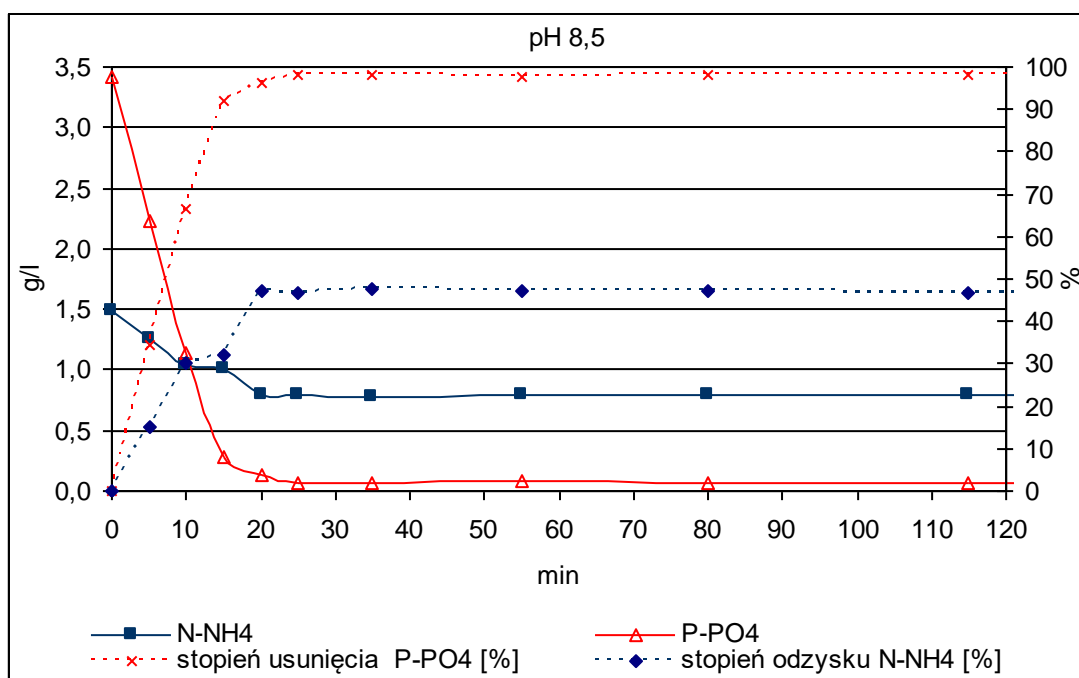
	Stosunki molowe przy strącaniu struwitu MgO i H ₃ PO ₄				
Mg+	1,0	1,1	1,2	1,0	1,2
N-NH ₄ -	1	1	1	1	1
P-PO ₄ -	1,0	1,1	1,2	1,2	1,0

W pierwszej kolejności do reaktora dodawano MgO, co powodowało wzrost odczynu do pH około 9,8. Po ustabilizowaniu się odczynu wprowadzano, przewidzianą planem doświadczenia, ilość 85% H₃PO₄, a następnie korygowano odczyn przy użyciu 50% NaOH. Przeprowadzono doświadczenia strącania struwitu przy następujących odczynach: pH 8, pH 8,5, pH 9,0 i pH 9,5 .

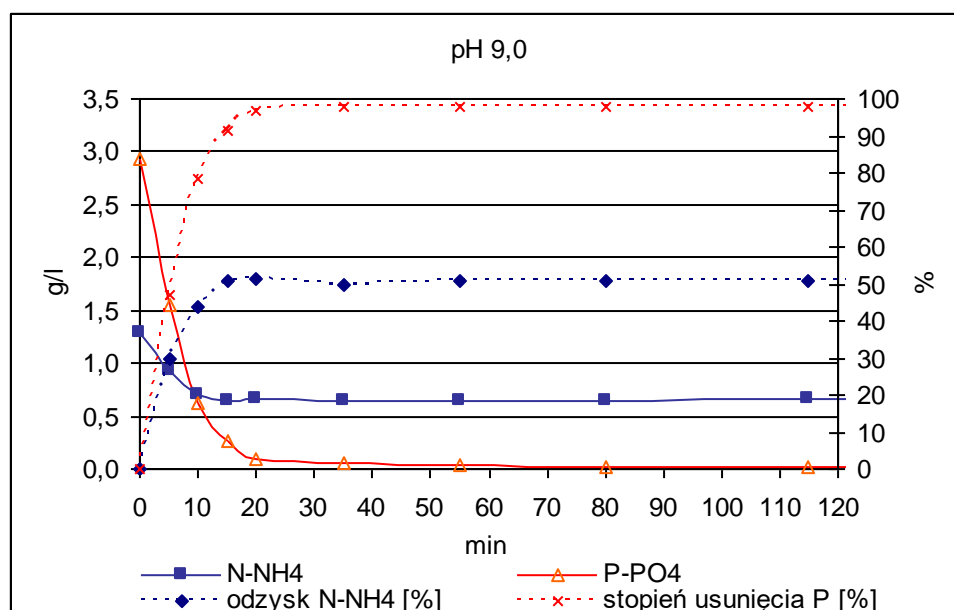
Kinetykę strącania struwitu przy zastosowaniu MgO+H₃PO₄ pokazano na przykładzie strącania przy stosunkach molowych 1:1:1 i odczynie od pH 8,0 do pH 9,5. Wyniki badań przedstawiono na rysunkach od 29–32.



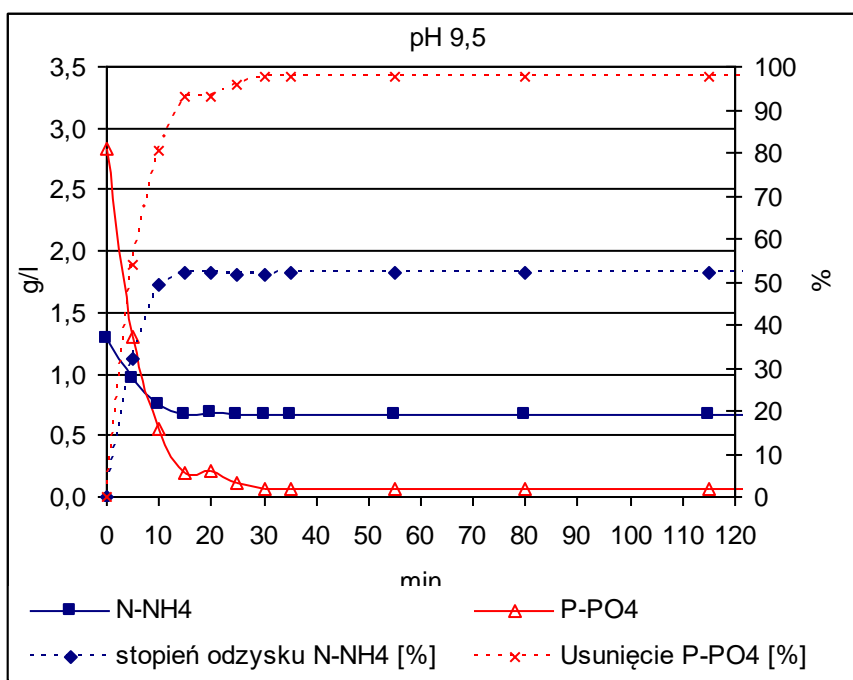
Rysunek 29. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu MgO + H₃PO₄, stosunki molowe Mg:N:P= 1:1:1, pH 8,0, C_{0N} = 1,418 g/dm³ N-NH₄



Rysunek 30. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 8,5, $C_{\text{ON}} = 1,400 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

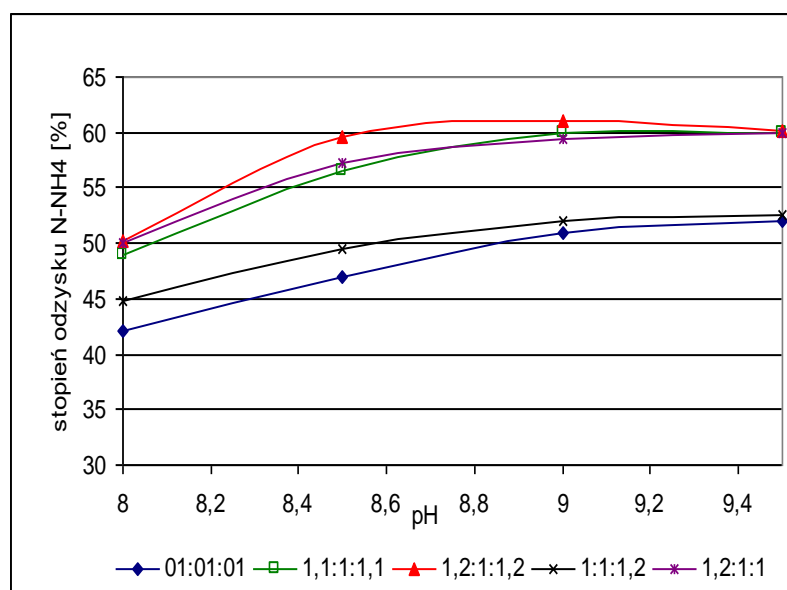


Rysunek 31. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, pH 9,0, $C_{\text{ON}} = 1,282 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$



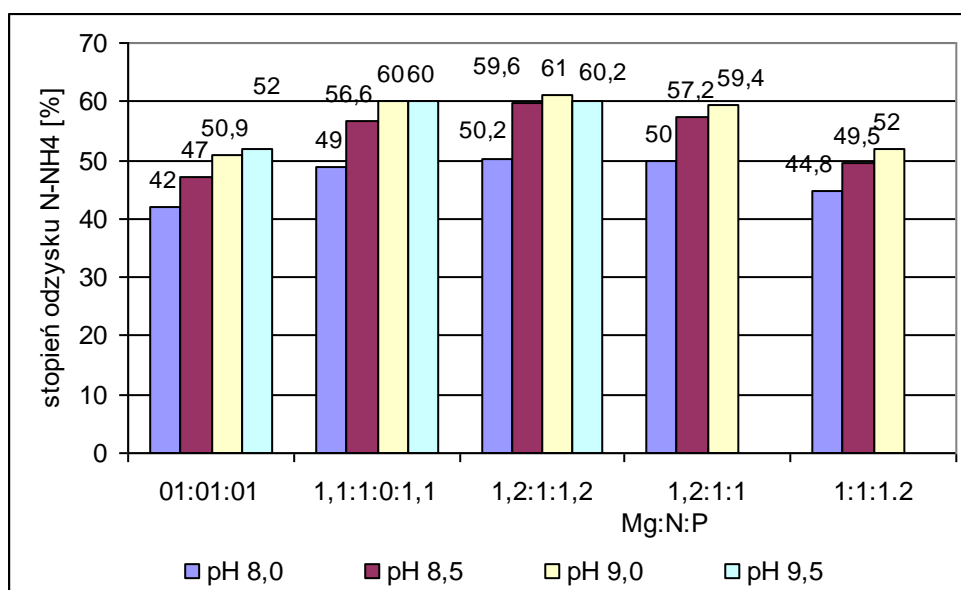
Rysunek 32. Przebieg procesu strącania struwitu ze ścieków przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$, stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1:1:1$, $\text{pH } 9,5$, $C_{\text{ON}} = 1,282 \text{ g/dm}^3 \text{ N-NH}_4$

Przebieg strącania struwitu przy zastosowaniu MgO różnił się od tego, który obserwowano stosując MgCl_2 lub MgSO_4 . Szczególnie różnice te widać w pierwszej fazie procesu strącania. Pierwszy etap strącania jest znacznie wolniejszy niż gdy stosowano inne sole magnezu. Stosując MgO do strącania struwitu uzyskano też niższy procent odzysku azotu amonowego niż w przypadku zastosowania MgCl_2 , jak i MgSO_4 . Również szybkość strącania struwitu była niższa niż gdy stosowano inne sole magnezu (MgCl_2 lub MgSO_4). Czas, po którym uzyskiwano równowagę i stabilizowało się stężenie N-NH_4 w ściekach, wynosił około 30 minut (w przypadku MgCl_2 i MgSO_4 były to 2 minuty). Czas, po którym osiągnano stan równowagi, był niezależny od odczynu i stosunków molowych reagentów. Zatem minimalny czas przebywania ścieków w reaktorze w przypadku zastosowania MgO musi być dłuższy, niż gdy stosuje się MgCl_2 . Czas ten oszacowano na 30 minut, podczas gdy przy zastosowaniu MgCl_2 wystarczy około 5-10 minut. Zwiększając odczyn środowiska reakcji uzyskano wzrost stopnia odzysku azotu, przy czym tendencja ta najbardziej była widoczna przy ekwiwalentnych ilościach reagentów (Rysunek 33).



Rysunek 33. Zależność stopnia odzysku N-NH₄ od odczynu i stosunków molowych Mg:N:P, źródło magnezu - MgO, źródło fosforu - H₃PO₄

W miarę zwiększania nadmiaru jonów magnezowych i fosforanowych zwiększał się stopień odzysku azotu amonowego tylko w zakresie pH od 8,0 do 9,0. W tym zakresie pH przy 10% nadmiarze reagentów (P i Mg) odzysk jonu amonowego wzrastał o 11%, a przy 20% nadmiarze o 10,8%. Dalsze podnoszenie odczynu (pH>9) nie skutkowało już zwiększeniem stopnia odzysku N-NH₄⁺. Badania wykazały również, że stosowanie nadmiaru jonów magnezowych wpływa bardziej na stopień odzysku azotu amonowego niż stosowanie nadmiaru jonów fosforanowych. Z technologicznego punktu widzenia, optymalnym odczynem dla strącania struwitu przy pomocy MgO okazało się pH 9 i stosunki molowe Mg:N:P = 1,2:1:1,2. Stopień odzysku azotu przy różnych kombinacjach odczynu i stosunków molowych pokazano na rysunku 34. Jednoznaczny wybór optymalnych parametrów procesu przy zastosowaniu MgO + H₃PO₄ jest utrudniony i powinien być zawsze poprzedzony badaniami własności konkretnych ścieków.



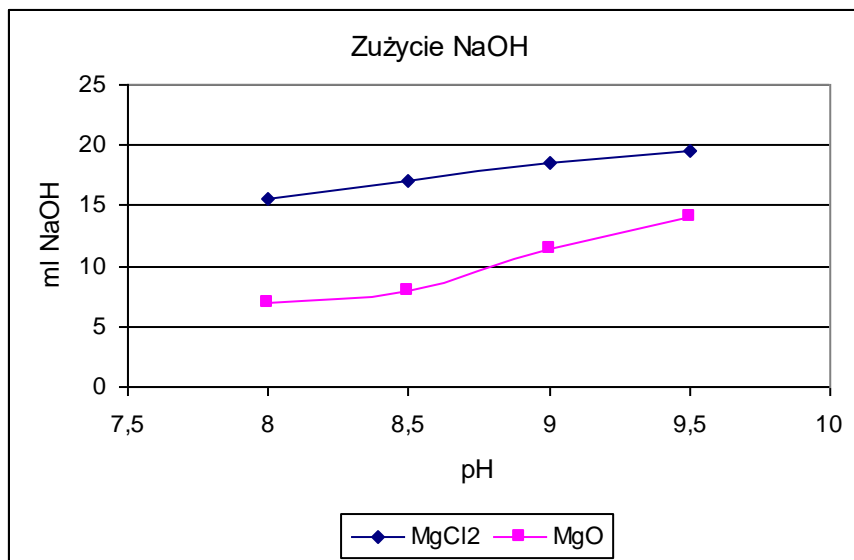
Rysunek 34. Odzysk azotu amonowego przy zastosowaniu do strącania $MgO+H_3PO_4$; wpływ odczynu i stosunków molowych Mg:N:P

11. Korekta odczynu w procesie strącania struwitu

Jak wcześniej wykazano, odczyn jest jednym z głównych parametrów sterowania procesem chemicznej krystalizacji struwitu. W zasadzie technologiczna optymalizacja procesu strącania struwitu opiera się o optymalizację odczynu i ilości dozowanych do reaktora reagentów. Czas zatrzymania w reaktorze (HRT) ma praktyczne znaczenie w przypadku dążenia do uzyskania produktu o dużej granulacji strąconych osadów. W reaktorach z warstwą fluidalną, przy długich czasach zatrzymania rzędu kilku godzin, można uzyskać aglomeraty wielkości 5mm.

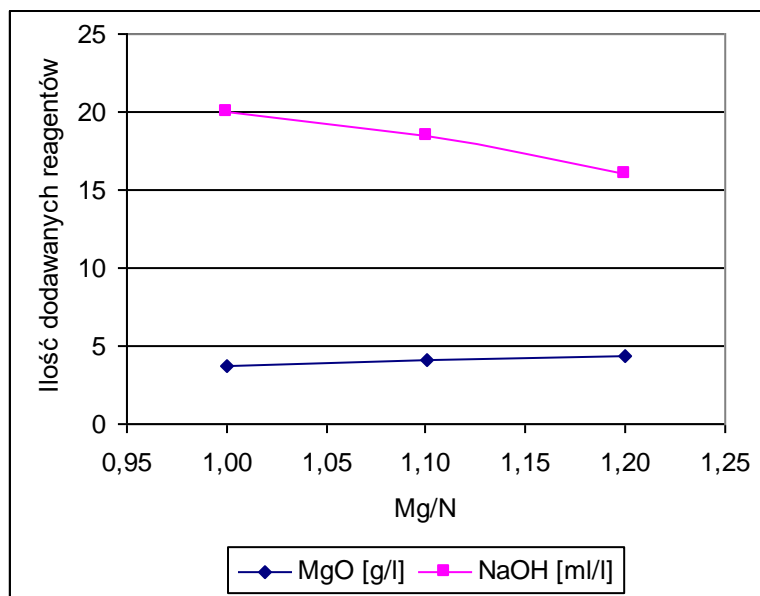
Optymalnym odczynem chemicznej krystalizacji struwitu wg licznych badań jest pH 8,5-10,0. Nasze badania na ściekach rzeczywistych z oczyszczalni komunalnej wykazały, że optymalnym odczynem jest pH 9,0. W większości przypadków, przy odzysku azotu amonowego ze ścieków komunalnych, rolniczych i odcieków ze składowisk odpadów komunalnych wymagana jest alkalizacja. Do korekty odczynu w procesie strącania struwitu używa się różnych związków, ale ze względów ekonomicznych i łatwości dozowania najczęściej jest to NaOH. Ług sodowy jest stosunkowo tani i ma silne własności alkalizujące. Wymagana ilość NaOH zależy od składu i własności ścieków (pH, zasadowość, buforowość), ale również od zastosowanych do strącania chemikaliów. Należy nadmienić, że ilość użytego NaOH znacząco rzutuje na globalne koszty procesu. Strącanie struwitu przy zastosowaniu

$\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ wymaga dozowania znacznie większej ilości NaOH niż w przypadku $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Na rysunku 35 pokazano różnice w ilości zużytego NaOH na 1 litr ścieków w zależności od tego, jaki związek magnezu zastosowano do strącania struwitu.



Rysunek 35. Zapotrzebowanie na NaOH (50%) do korekty odczynu w procesie strącania struwit, ścieki z oczyszczalni miejskiej, $C_{\text{N-NH}_4} = 1,4 \text{ g/l}$, Stosunki molowe reagentów $\text{Mg:N:P} = 1,1:1:1,1$

Jak widać na powyższym wykresie stosując MgO , zużywa się od 28% do 55% (w zależności od pH) mniej NaOH niż gdy stosuje się MgCl_2 . Zapotrzebowanie na NaOH jest ściśle powiązane nie tylko z zastosowanym związkiem magnezu, ale również z nadmiarem użytych reagentów. Zwiększając nadmiar MgO uzyskuje się prawie odwrotnie proporcjonalne zużycie NaOH. Pokazano to na rysunku 36.



Rysunek 36. Zużycie MgO i NaOH (50%) w procesie strącania struwitu

Tlenek magnezu w środowisku wodnym ulega dwustopniowej hydrolizie, w której uwalniane są jony OH^- i w związku z tym jest mniejsze zapotrzebowanie na alkalia do korekty odczynu.



Reakcja hydrolizy MgO jest wolniejsza od reakcji krystalizacji struwitu, a więc jest etapem kontrolującym szybkość całego procesu odzysku azotu i z tego powodu proces strącania przebiega wolniej niż gdy stosuje się MgCl_2 . W oparciu o powyższą reakcję można wnioskować, że wzrost odczynu po wprowadzeniu do reaktora MgO będzie większy na granicy faz ciecz-MgO↓ niż zmierzony w cieczy. Zawiesina MgO na powierzchni której jest wysokie pH sprzyja nukleacji kryształów struwitu. Stosowanie MgO jest korzystniejsze dla środowiska naturalnego, gdyż odprowadzane po procesie odzysku azotu amonowego ścieki mają znacznie mniejsze zasolenie niż gdyby użyto MgCl_2 .

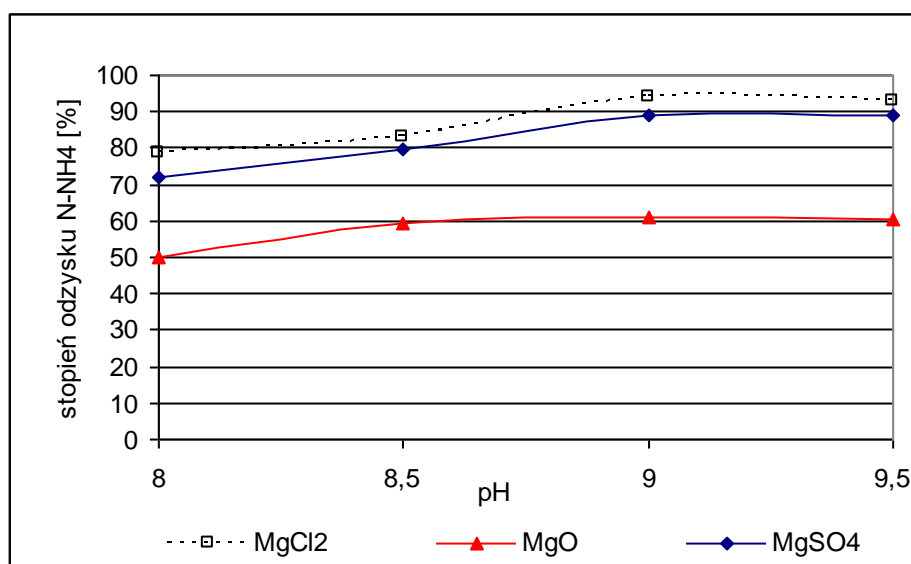
12. Dyskusja wyników badań nad zastosowaniem różnych źródeł magnezu

Celem tego etapu prac było udzielenie odpowiedzi na pytanie o optymalne źródło magnezu w procesie odzysku azotu amonowego. Wskazanie optymalnego związku magnezu to nie tylko wybór tego, który daje najwyższy stopień odzysku azotu, ale jednocześnie tego który jest relatywnie tani. Stąd wiele prac i poszukiwań tanich źródeł magnezu, które można wykorzystać do syntezy struwitu. Oprócz najczęściej używanego MgCl_2 wykorzystuje się MgSO_4 , MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oraz różne odpady przemysłowe bogate w magnez. Spośród

związków odpadowych na uwagę zasługują odsoliny z procesów odsalania wody morskiej (Diwani i in. 2007) lub też sama woda morska.

W projekcie wykorzystano trzy związki magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i MgO .

Badania nad zastosowaniem różnych związków magnezu do strącania struwitu przedstawiono graficznie na rysunku 37.

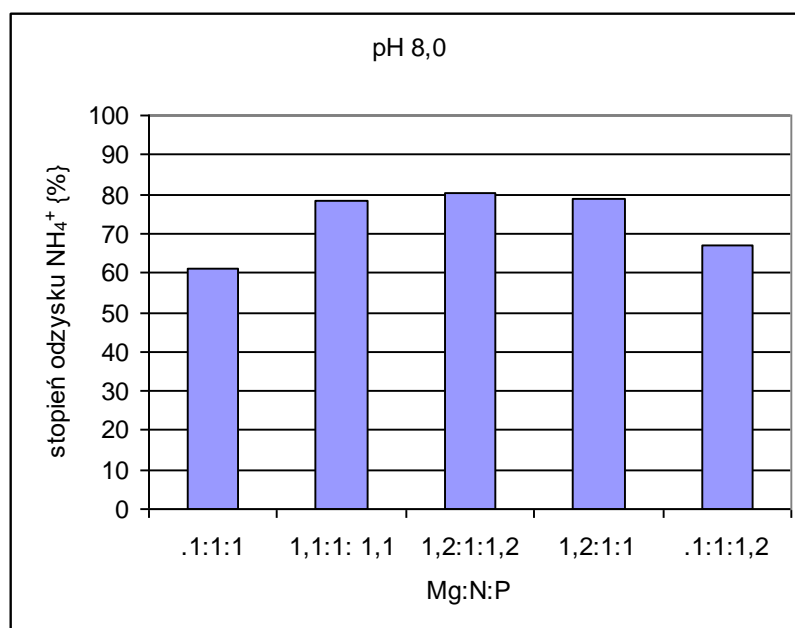


Rysunek 37. Stopień odzysku azotu amonowego ze ścieków w zależności od zastosowanego związku magnezu; dla MgCl_2 i MgSO_4 stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1,1:1:1,1$; dla MgO stosunki molowe $\text{Mg:N:P} = 1,2:1:1,2$

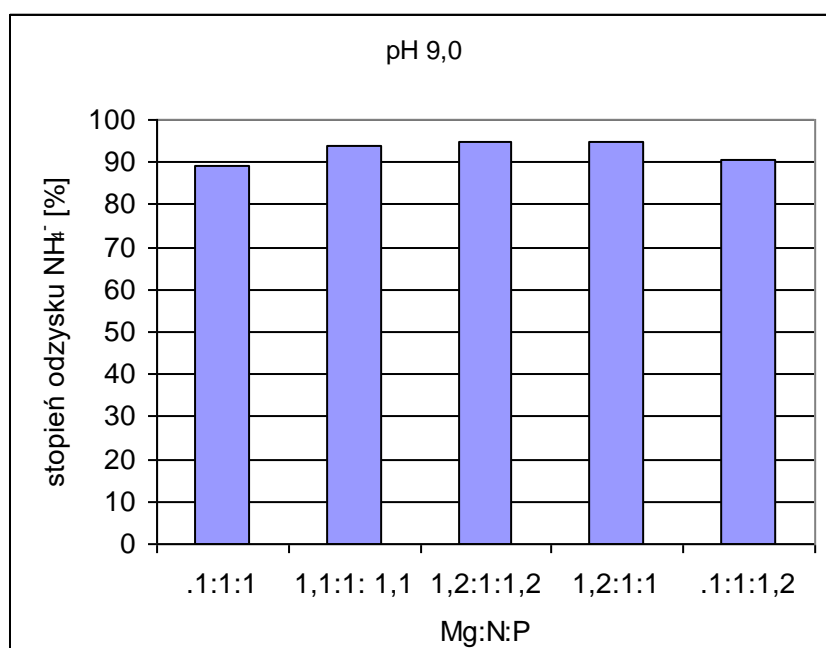
Najlepsze wyniki uzyskano, gdy struwit strącano przy pH 9 dodając $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 . Odzyskano wtedy 94% azotu amonowego. Gdy stosowano do strącania $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ wynik był nieco gorszy i wynosił 89%. Gdy do strącania struwitu zastosowano 85% tlenek magnezu odzyskano maksymalnie 61% azotu amonowego przy pH 9 i 20% przy nadmiarze jonów Mg^{2+} i PO_4^{3-} . Jest to wynik gorszy o 33% od tego, który uzyskano stosując $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i o 28% od tego, gdy zastosowano $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Lepsze wyniki uzyskali Iaconi i in. (2010) odzyskując azot amonowy z odcieków z wysypiska odpadów komunalnych. Uzyskali oni 67% redukcji NH_4^+ przy ekwiwalentnych stosunkach molowych i 95%, gdy zastosowano 100% nadmiar MgO . W innych badaniach (Li i Zhao. 1999, 2003) przeprowadzonych również na odciekach z wysypiska odpadów uzyskano znacznie gorsze wyniki - tylko około 38% odzysku NH_4^+ , tłumacząc ten wynik bardzo małą rozpuszczalnością MgO . Kolejne doniesienia literaturowe (Yetilmezsoy i Sapci-Zengin 2009) mówią o 25,7% odzysku NH_4^+ przy pH 9,0 i równomolowych stosunkach reagentów. Jak widać wyniki badań własnych oraz doniesienia literaturowe nie wskazują jednoznacznie na określony liczbowy

efekt odzysku NH_4^+ z zastosowaniem MgO . Rozbieżności w stopniu odzysku azotu amonowego mogą wynikać z zastosowania różnego gatunkowo tlenku magnezu oraz indywidualnych cech oczyszczanych ścieków. Szczególnie istotna jest tu granulacja tlenku magnezu. Chimenos i in. (2003) stwierdzili, że używając czystego chemicznie MgO o granulacji $1\text{ }\mu\text{m}$ uzyskuje się dwa do trzech razy szybszą reakcję strącania, niż gdy stosuje się produkt techniczny o zawartości 70% czystego MgO i granulacji $8\text{ }\mu\text{m}$.

Niezależnie od użytego do strącania struwitu związku magnezu, obserwowano wzrost stopnia odzysku NH_4^+ ze wzrostem odczynu środowiska reakcji. W przypadku $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ optymalnym odczynem było pH 9,0. Gdy używano do strącania MgO , optymalnym odczynem było pH 8,5. Różnice te mogą wynikać z dwustopniowej hydrolizy tlenku magnezu w środowisku wodnym. Na granicy faz $\text{MgO} \downarrow$ - ciecz jest znacznie wyższy odczyn (około pH 10) niż mierzony w cieczy. Gdy stosowano do strącania MgO , proces przebiegał znacznie wolniej, niż gdy stosowano $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Spowodowane jest to tym, że hydroliza MgO jest reakcją wolniejszą niż reakcja syntezy struwitu, jest więc etapem kontrolującym całkowitą szybkość procesu odzysku azotu amonowego. Minimalny czas, po którym uzyskiwano równowagę stężeń reagentów w przypadku $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wynosił 2-5 minut, a przy zastosowaniu MgO 20 minut. Badania nad wpływem ilości dodawanych związków magnezu i fosforu wykazały, że wraz ze wzrostem nadmiaru jonów Mg^{2+} i PO_4^{3-} zwiększa się efekt odzysku jonu amonowego. Stwierdzono również, że większy wpływ na stopień odzysku azotu amonowego ma nadmiar jonu magnezowego niż fosforanowego. Jednak w miarę wzrostu odczynu maleje wpływ nadmiaru reagentów. Maksymalna różnica w odzysku azotu amonowego przy różnych stosunkach molowych reagentów i pH 8,0 wynosiła 19,3% (rysunek 38), a przy pH 9,0 tylko 6% (rysunek 39).



Rysunek 38. Stopień odzysku azotu amonowego w zależności od nadmiaru reagentów ($\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$), przy pH 8,0



Rysunek 39. Stopień odzysku azotu amonowego w zależności od nadmiaru reagentów ($\text{MgCl}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$), przy pH 9,0

Zatem projektując proces odzysku azotu ze ścieków należy przeprowadzić analizę ekonomiczną uwzględniającą koszty alkaliów zużytych na podniesienie odczynu i koszty nadmiaru reagentów.

13. Wpływ temperatury na przebieg procesu odzysku azotu amonowego ze ścieków

Zależność stałej szybkości reakcji, k od temperatury bezwzględnej T , jest podana za pomocą równania Arrheniusa:

$$\frac{d \ln(k)}{dt} = \frac{E}{RT^2},$$

gdzie E jest energią aktywacji dla danej reakcji. Można wykazać, że:

$$E = \left(\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right).$$

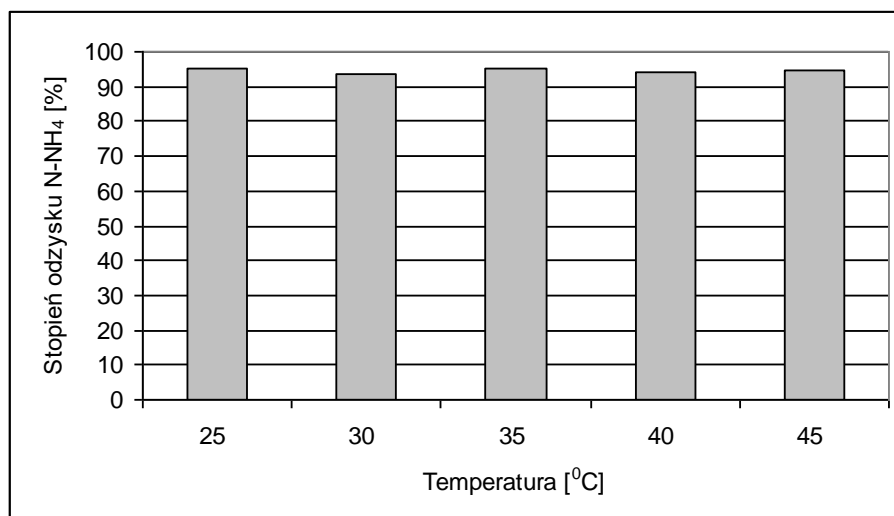
Równania te mogą być stosowane w badaniach procesów dyfuzji, rozpuszczania lub krystalizacji. Krystalizacja chemiczna jest kontrolowana dwoma podstawowymi procesami:

- a) transportem masy z roztworu do powierzchni kryształu poprzez dyfuzję, konwekcję lub ich kombinację,
- b) wbudowywaniem jonów w strukturę kryształów (reakcja powierzchniowa tworzenia kryształów) (Jones i in. 2000).

Energia aktywacji dla procesów dyfuzji wynosi zwykle 10–20 kJ/mol, a dla procesów reakcji powierzchniowej około 40–60 kJ/mol. Na oba te procesy (dyfuzyjny transport i reakcję powierzchniową) ma wpływ temperatura. Ponieważ wielkość kryształów rośnie szybciej z temperaturą niż stopień dyfuzji, to proces wzrostu kryształów w wysokich temperaturach bardziej zależy od dyfuzji. W niskich temperaturach jest odwrotnie - szybkość wzrostu kryształów jest kontrolowana reakcją powierzchniową (Mullin 1993).

W przypadku strącania struwitu, temperatura w której prowadzi się proces może również oddziaływać na stężenie jonów biorących udział w reakcji krystalizacji chemicznej. Dotyczy to szczególnie azotu amonowego, który przy optymalnym odczynie prowadzenia procesu (pH 9) występuje równocześnie w dwóch postaciach, jonowej NH_4^+ i gazowej NH_3 . W prezentowanych tu badaniach wpływ temperatury na chemiczną krystalizację struwitu badano w zakresie od 25°C do 45°C przy stosunkach molowych $\text{Mg:N:P} = 1.2:1:1.2$ oraz pH 9. Źródłem magnezu w tych badaniach był $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Wybrany zakres temperatur podyktowany był temperaturami ścieków, jakie występują w procesie technologicznym odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych. Odcieki z wirówek odwadniających

osady ściekowe miały temperaturę około 28⁰C. Wpływ temperatury na proces odzysku azotu amonowego przedstawiono na rysunku 40



Rysunek 40. Wpływ temperatury na odzysk azotu amonowego

Analiza powyższego rysunku wykazała, że temperatura miała nieznaczny wpływ na proces strącania struwitu. W zakresie badanych temperatur odzyskiwano prawie 95% azotu amonowego. Uzyskane wyniki znalazły potwierdzenie w literaturze, z której wynika, że wpływ temperatury w zakresie temperatur ścieków występujących w oczyszczalni jest niewielki. Między innymi Durrant i in. (1999) badali wpływ temperatury na rozpuszczalność struwitu i stwierdzili, że ze wzrostem temperatury od 0⁰C do 20⁰C rozpuszczalność struwitu zwiększa się do maksimum. Wzrost temperatury powyżej 20⁰C skutkuje ciągłym spadkiem rozpuszczalności. Sugerują oni, że temperatura ma niewielki wpływ na rozpuszczalność struwitu w porównaniu z innymi czynnikami, takimi jak pH i stężenia składników reakcji.

14. Instalacja ułamkowo-techniczna do odzysku azotu amonowego ze ścieków

Proces strącania struwitu przebiega, podobnie jak większość procesów strącania w wyniku reakcji chemicznej, w kilku zasadniczych fazach. Są to: zarodkowanie, wzrost kryształów oraz aglomeracja kryształów. Wszystkie te fazy wymagają zapewnienia odpowiednich warunków chemicznych i fizycznych. Zarodkowanie i strącanie wymaga odpowiednich stężeń substratów wynikających z równowagi chemicznej i rozpuszczalności produktu. Wzrost kryształów i ich łączenie się w większe aglomeraty wymaga spełnienia odpowiednich warunków fizycznych środowiska procesu. Będą to głównie: sposób i

intensywność mieszania, obecność zarodków krystalizacji i innych zawiesin oraz obecność związków przeszkadzających. Wielkość, ciężar i kształt wytrąconych kryształów oraz aglomeratów ma duże znaczenie przy procesie oddzielania wytrąconej zawiesiny od cieczy, ponieważ determinuje zastosowanie procesu sedymentacji, filtracji, wirowania bądź innych metod separacji zawiesiny.

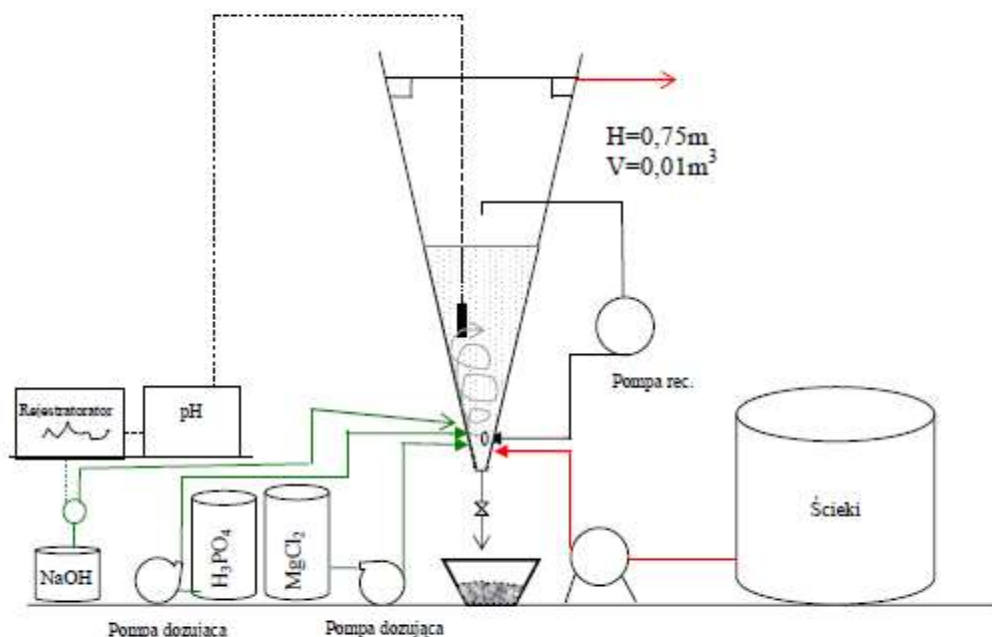
Doniesienia literaturowe na temat krystalizacji struwitu ze ścieków komunalnych, rolniczych lub przemysłowych prezentują kilka konstrukcji krystalizatorów. Zastosowanie mają typowe, używane w przemyśle chemicznym, krystalizatory do krystalizacji strąceniowej. W tego typu krystalizacji największe zastosowanie mają krystalizatory z fluidalną warstwą wytrąconych osadów. Szczególnie w przypadku wytrącania się amorficznej zawiesiny ten typ krystalizatorów jest preferowany, gdyż ułatwia uzyskanie produktu łatwo wydzielanego z cieczy.

W prezentowanym projekcie do krystalizacji struwitu zastosowano reaktor własnej konstrukcji. Był to reaktor stożkowy o wirowym przepływie cieczy. Reaktor ten zapewniał odpowiednie warunki dla przebiegu wszystkich etapów chemicznego strącania struwitu, tj. szybkie mieszanie i duże stężenia reagentów na etapie nukleacji, wolne mieszanie na etapie wzrostu i aglomeracji kryształów oraz pionową składową przepływu umożliwiającą oddzielenie struwitu od cieczy. Konstrukcja komory reakcyjnej i zasady działania opisane są w następnym rozdziale.

Główne części składowe instalacji do strącania struwitu to:

- zbiornik ścieków surowych,
- pompa dozująca ścieki do reaktora,
- komora reakcyjna – reaktor,
- pompa recyrkulacyjna,
- układ dozujący sole magnezu (zbiornik roztworu $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, pompa dozująca),
- układ dozujący roztwór kwasu fosforowego do reaktora (zbiornik roztworu H_3PO_4 , pompa dozująca),
- układ regulujący odczyn w reaktorze (zbiornik NaOH, pompa dozująca, układ pomiarowy).

Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 41.



Rysunek 41. Schemat instalacji doświadczalnej do odzysku azotu amonowego ze ścieków

14.1. Konstrukcja komory reakcyjnej i zasada pracy

Komora reakcyjna o pojemności 10 l została wykonana z laminatu epoksydowego. Komorę wykonano w kształcie stożka o kącie 20° . Wysokość komory reakcyjnej wynosiła 0,75 m, a średnica u góry reaktora 0,24 m. W dolnej części reaktora zlokalizowano dopływ ścieków i reagentów oraz dopływ recyrkulatu. Strumień ścieków i recyrkulatu był skierowany po stycznej do tworzącej stożka, co powodowało spiralny przepływ mieszaniny reakcyjnej od dołu do góry. Na dnie komory reakcyjnej zlokalizowano spust do odprowadzania wytrąconych osadów struwitu. Mieszanie zawartości reaktora i utrzymanie spulchnionej warstwy fluidalnej było realizowane za pomocą pompy recyrkulacyjnej. Recyrkulat, pobierany w górnej części reaktora, poniżej odpływu ścieków, był zwracany do reaktora w pobliżu dopływu surowych ścieków. Objętość mieszana strumieniem recyrkulatu wynosiła 4,5 l. Objętość klarowania wynosiła 5,5 l. Recyrkulat, podobnie jak ścieki i dozowane reagenty, wprowadzany był w dolnej części reaktora po stycznej do przekroju poprzecznego reaktora. Takie rozwiązanie zapewniało spiralny przepływ cieczy od dołu do góry reaktora. Dzięki temu uzyskiwano w każdym kolejnym przekroju poprzecznym reaktora (zaczynając

od dołu) malejące prędkości przepływu ścieków. W wyniku tego możliwe było uzyskanie fluidalnej warstwy wytrąconej zawiesiny na poziomie, w którym prędkość opadania zawiesiny była równa prędkości przepływu cieczy przez reaktor. Wysokość warstwy fluidalnej można było regulować przy pomocy strumienia recyrkulowanych ścieków. Stopień recyrkulacji był regulowany poprzez dławienie pompy recyrkulacyjnej. Mieszanie zawartości reaktora realizowano wyłącznie za pomocą pompy recyrkulacyjnej, przy czym mieszana była tylko ta część reaktora (4,5 l), w której utrzymywano fluidalne złożo wytrąconych kryształów. Odpływ oczyszczonych ścieków zlokalizowany był w górnej części reaktora. Część reaktora, w której następowało klarowanie cieczy wynosiła 5,5 l.

Zasada pracy reaktora stożkowego opierała się na przepływie reagentów od dołu do góry ze zmienną prędkością liniową wynikającą ze zmieniającego się pola przekroju poprzecznego reaktora. W najniższej części reaktora szybkości przepływu były największe, co zapewniało dobre i szybkie wymieszanie reagentów. Dzięki temu stworzone były warunki do właściwego przebiegu pierwszego etapu krystalizacji – zarodkowania. Zmniejszająca się prędkość przepływu, a więc i intensywność mieszania, w miarę przepływu ścieków do góry, sprzyjała drugiej fazie krystalizacji – wzrostowi kryształów struwitu.

Wytrącony osad był unoszony do pewnej wysokości reaktora strumieniem recyrkulatu i tworzył w tym obszarze złożo fluidalne. W górnej części reaktora, gdzie były mniejsze szybkości przepływu cieczy, następowało jej klarowanie. Tam też umiejscowiony był odpływ oczyszczonych ścieków.

Założono, że w związku z różnicami prędkości przepływu w kolejnych przekrojach poprzecznych reaktora, nastąpi segregacja kryształów struwitu. W wyniku tego na dnie reaktora będą gromadzić się kryształy i aglomeraty kryształów o największych rozmiarach.

Zastosowana komora reakcyjna jest urządzeniem, w którym połączono proces wytrącania struwitu z procesem oddzielania wytrąconych kryształów od cieczy.

14.2. Opis doświadczenia i wyniki pracy reaktora przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i MgO

W oparciu o wcześniej uzyskane wyniki przeprowadzono doświadczenia przy użyciu dwóch źródeł magnezu. Były to chlorek magnezu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i tlenek magnezu MgO . Warunki chemiczne strącania struwitu przyjęto na podstawie prac laboratoryjnych. Prace doświadczalne skoncentrowano na optymalizacji warunków pracy instalacji doświadczalnej w kierunku uzyskania maksymalnego odzysku azotu amonowego oraz uzyskania produktu,

który łatwo oddzielić od cieczy w procesie sedymentacji. Sterowano warunkami hydraulicznymi procesu, tj. stopniem recyrkulacji, czasem zatrzymania (HRT) i pośrednio intensywnością mieszania. Chlorek magnezu dozowano do komory reakcyjnej w postaci 20% roztworu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tlenek magnezu był dozowany w postaci zawiesiny wodnej. Do sporządzenia zawiesiny używano tlenku magnezowego paszowego o zawartości MgO 96%. Odczyn był korygowany automatycznie za pomocą 30% roztworu NaOH . Pompa dozująca NaOH była sterowana układem regulacyjnym sprzężonym z pehametrem. Odczyn w komorze reakcyjnej był mierzony sposób ciągły.

Instalacja doświadczalna umożliwiała sterowanie następującymi parametrami procesu:

- czas zatrzymania ścieków w reaktorze,
- stopień recyrkulacji,
- stężenia reagentów,
- odczyn,
- miąższość warstwy fluidalnej zawiesiny wytrąconego struwitu.

Doświadczenia prowadzono w temperaturze pokojowej (22°C – 24°C). Ścieki były pobierane z wirówek odwadniających i magazynowane na czas doświadczenia w plastikowych zbiornikach w celu uśrednienia ich składu. Ponieważ odwadnianie osadów w oczyszczalni odbywało się okresowo, to i ścieki z wirówek różniły się składem w poszczególnych seriach przeprowadzanych doświadczeń. Jednak różnice w składzie ścieków były niewielkie. Zmagazynowane ścieki poddawano analizie oznaczając stężenia: fosforanów, jonu amonowego, magnezu, wapnia, pH, zasadowość, stężenie zawiesin. Na podstawie analiz chemicznych określano zapotrzebowanie na jony magnezowe i fosforanowe. Roztwór kwasu fosforowego i chlorku magnezowego był dozowany do reaktora stożkowego w sposób ciągły zgodnie z planem doświadczenia.

Nie stosowano zarodków krystalizacji zakładając, że rolę zarodków będą spełniać obecne cały czas w reaktorze wcześniej wytrącone kryształy struwitu.

Przed każdym doświadczeniem, reaktor pracował przez okres 6 godzin bez przepływu ścieków. Do wypełnionego ściekami reaktora wprowadzano, przewidzianą planem doświadczenia, odpowiednią ilość chlorku magnezu lub tlenku magnezu oraz kwas fosforowy. Następnie korygowano odczyn i uruchamiano pompę recyrkulacyjną. Po wytworzeniu się stabilnej warstwy fluidalnej włączano przepływ ścieków i dozowanie chemikaliów sprawdzając, czy wytrącona zawiesina nie ma tendencji do „ucieczki”, tj. odpływu wraz z odprowadzanymi z reaktora ściekami.

Prace instalacji kontrolowano wykonując analizy chemiczne ścieków dopływających i odpływających z reaktora. Wytrącone kryształy struwitu poddawano analizie chemicznej i rentgenowskiej na zawartość NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} oraz na zawartość metali ciężkich.. Wykonano również obserwacje mikroskopowe i analizę uziarnienia warstwy fluidalnej. Efektywność procesu oceniano na podstawie analiz chemicznych po uzyskaniu stanu równowagi chemicznej w reaktorze.

Plan doświadczenia przewidywał prowadzenie procesu strącania w następujących układach:

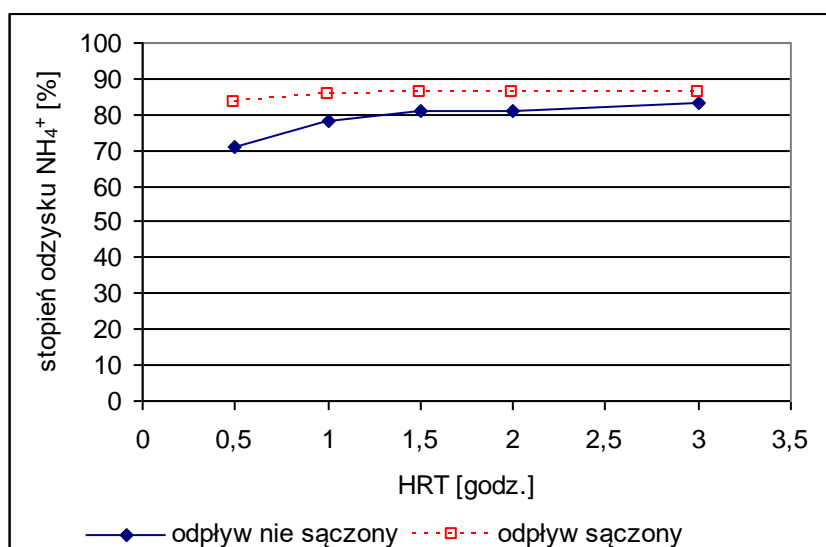
- zastosowanie tlenku magnezu do strącania struwit,
- zastosowanie chlorku magnezu do strącania struwit,
- prowadzenie procesu przy różnych czasach zatrzymania ścieków w reaktorze,
- prowadzenie procesu przy różnych stopniach recyrkulacji ścieków.

Parametry pracy instalacji ułamkowo technicznej dobrano na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań w warunkach statycznych (w laboratorium). Strącanie struwitu przy pomocy $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$ przeprowadzono przy optymalnym dla tego procesu odczynie pH 9 oraz 20 % nadmiarze jonów magnezowych i fosforanowych. Wartości liczbowe wyników tego doświadczenia, przy różnych czasach zatrzymania ścieków w reaktorze, zamieszczone są w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki strącania struwitu w reaktorze stożkowym przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$

HRT [godz.]	Dopływ [g/l] NH_4^+	Odpływ [g/l] NH_4^+	
		Niesączony	Sączony
0,5	1,223	0,355	0,206
1,0	1,530	0,336	0,223
1,5	1,320	0,251	0,185
2,0	1,182	0,224	0,163
3,0	1,276	0,217	0,179

Poniżej, na rysunku 42, przedstawiono zależność stopnia odzysku azotu amonowego w reaktorze stożkowym w zależności od czasu zatrzymania ścieków

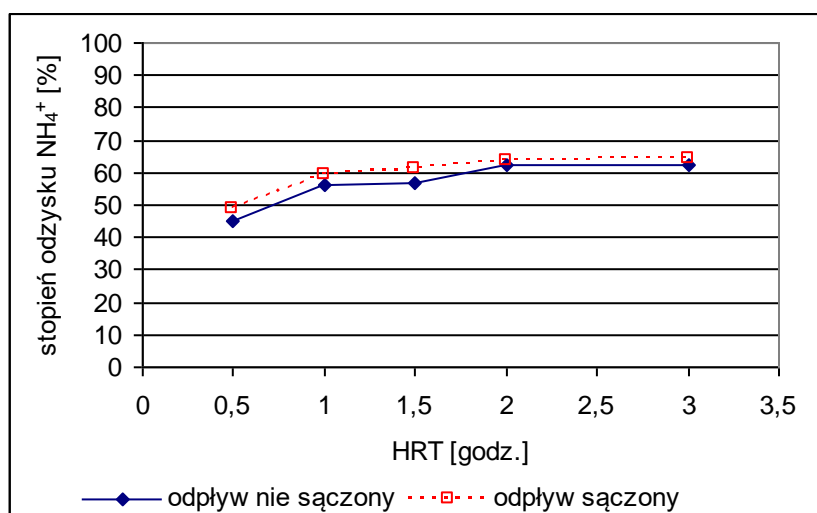


Rysunek 42. Wyniki pracy reaktora stożkowego; reagenty: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i H_3PO_4 (20% nadmiaru)

Strącając struwit tlenkiem magnezu MgO stosowano również 20% nadmiar reagentów oraz pH 9. Wyniki tego doświadczenia przedstawiono w tabeli 11. Stopień odzysku azotu amonowego w funkcji HRT (czasu retencji ścieków) przedstawiono graficznie na rysunku 43.

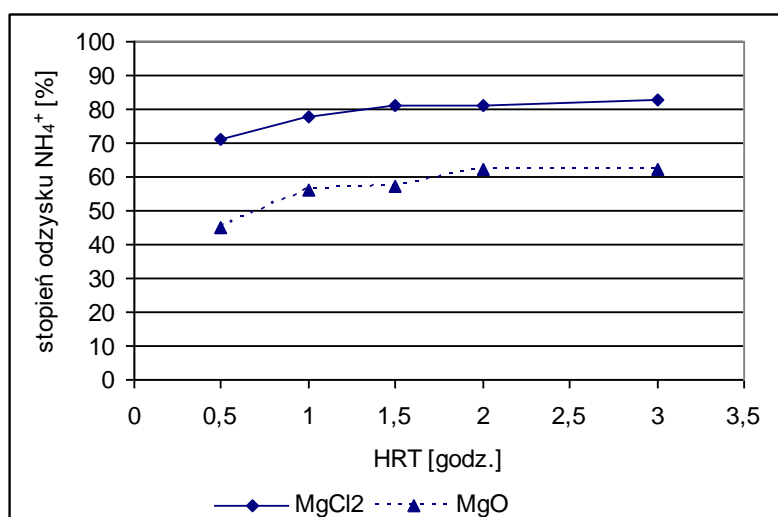
Tabela 11. Wyniki strącania struwitu w reaktorze stożkowym przy zastosowaniu $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$

HRT [godz.]	Dopływ [g/l] NH_4^+	Odpływ [g/l] NH_4^+	
		Niesączony	Sączony
0,5	1,095	0,604	0,558
1,0	1,145	0,504	0,447
1,5	1,427	0,6136	0,424
2,0	1,362	0,512	0,402
3,0	1,287	0,485	0,393



Rysunek 43. Wyniki pracy reaktora stożkowego; reagenty: MgO i H_3PO_4 (20% nadmiaru)

Efekt strącania struwitu w reaktorze stożkowym przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ był o 20% lepszy niż wtedy, gdy jako źródło magnezu użyto MgO (Rysunek 44). Stosując do strącania $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ można przy czasie zatrzymania 1 godzina uzyskać 80% odzysk azotu amonowego, podczas gdy stosując tlenek magnezu maksymalny odzysk wynosił około 60% przy HRT=2 godziny



Rysunek 44. Stopień odzysku azotu amonowego ze ścieków w zależności od czasu zatrzymania w reaktorze fluidalnym

W badaniach tych zwrócono uwagę na brak istotnego wpływu czasu retencji ścieków, powyżej 1 godziny, na efekty odzysku azotu amonowego, gdy stosowano $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Istotny wpływ HRT na efektywność procesu był widoczny tylko w zakresie HRT od 0,5 do 1,0 godziny. Dalsze zwiększanie czasu zatrzymania nie wpływało znacząco na efekty

strącania struwitu. Gdy wykonywano analizę składu odpływu z prób przesączonych przez sączek 20 μm , wpływ HRT był nieistotny w całym zakresie przebadanych czasów.

Bardziej widoczny był wpływ czasu retencji, gdy stosowano tlenek magnezu. W tym przypadku efekty odzysku azotu amonowego wzrastały w zakresie HRT od 0,5 do 2,0 godz. Jednak wpływ ten i w tym przypadku był niewielki, bo zmieniał się od 56% przy HRT 1,0 godz. do 62,3% przy HRT 2 i 3 godziny.

Podsumowując ten etap badań można stwierdzić, że optymalny czas zatrzymania ścieków w reaktorze w przypadku zastosowania do strącania MgCl_2 wynosi 1 h. Dalsze zwiększanie HRT np. do 1,5 h skutkuje zwiększeniem kubatury reaktora o 50%, a efekt odzysku azotu amonowego zwiększyłby się tylko o około 3%. Stosując MgO do strącania struwitu w reaktorze stożkowym wymagany jest dłuższy czas retencji ścieków. Aby uzyskać maksymalnie 60% odzysk azotu wymagany czas retencji wynosi 2 h. Jednak ze względów utylitarnych, aby nie zwiększać, w sposób nieuzasadniony, kubatury reaktora, rekomendowany czas retencji wynosi 1,5 h. .

Różnice w stężeniach azotu amonowego w odpływie z reaktora w próbie sączonej i niesączonej (a więc i różne efekty odzysku azotu amonowego) uwidocznione na rysunkach 42 i 43 są miarą skuteczności oddzielania struwitu od fazy ciekłej. Wyższe stężenia azotu amonowego w odpływach niesączonych niż w sączonych świadczą o wymywaniu z reaktora kryształów struwitu. Wydzielenie z cieczy zawiesiny kryształów struwitu na drodze sedimentacji zależy od różnicy prędkości przepływu ścieków i prędkości opadania zawiesiny, a ta zależność jest funkcją wielkości kryształów lub aglomeratów kryształów struwitu, ich ciężarem właściwym oraz funkcją własności fizycznych ścieków. Nie rozpatrywano tu innych parametrów procesu sedimentacji w polu grawitacyjnym ujętych prawem Stockesa, takich jak lepkość ośrodka i różnica ciężarów właściwych rozdzielanych substancji, gdyż w rozpatrywanym przypadku nie miało na to wpływu.

14.3. Obciążenie hydrauliczne, czas retencji i recyrkulacja ścieków

Recyrkulacja ścieków jest niezbędna, aby utrzymać stabilną warstwę fluidalną. Maksymalny stopień recyrkulacji, a tym samym maksymalna liniowa prędkość przepływu przez reaktor jest określona w oparciu o szybkość opadania wytrąconej zawiesiny. Szybkość opadania zawiesiny można opisać równaniem Stockesa:

$$v = \frac{g \cdot \phi^2 (\rho_p - \rho_c)}{18\mu}$$

Gdzie : g - przyspieszenie ziemskie ($9,81\text{m/s}^2$)

Φ – średnica cząstki (m)

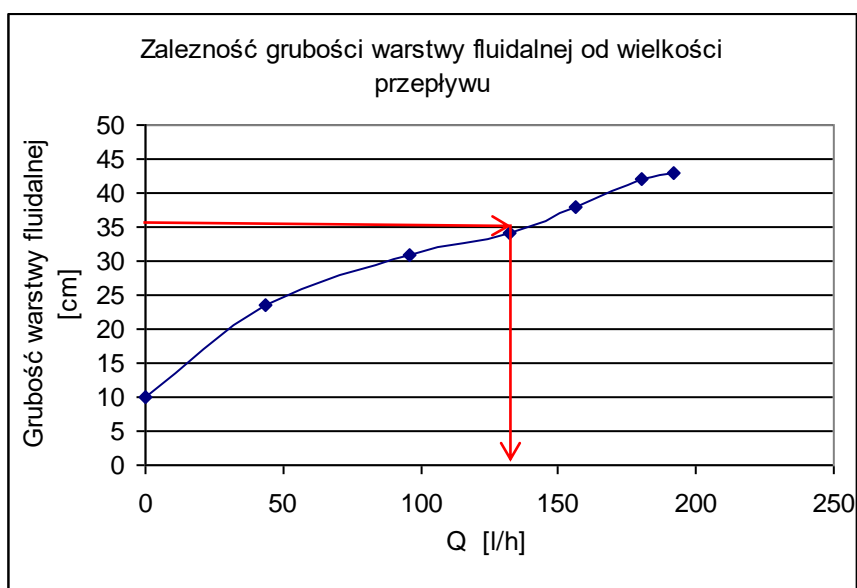
ρ_p – ciężar właściwy cząstki (kg/m^3)

ρ_c – ciężar właściwy cieczy (kg/m^3)

μ - wsp. lepkości dynamicznej wody

Maksymalna liniowa prędkość przepływu jest prędkością, przy której nie ma „ucieczki” warstwy fluidalnej. Natomiast minimalna liniowa prędkość przepływu to prędkość, przy której utrzymuje się spulchnienie (ekspansję) złoża fluidalnego. Gdy reaktor fluidalny ma stały przekrój poprzeczny, można łatwo policzyć prędkości liniowe przepływu ścieków. W przypadku reaktora stożkowego prędkość liniowa zmienia się w miarę przepływu ścieków od dołu do góry (jest funkcją zmieniającego się przekroju poprzecznego reaktora) i jest inna na każdej wysokości reaktora. Z tego powodu wyliczenia teoretyczne zastąpiono doświadczeniem, w którym wyznaczono maksymalny i minimalny masowy przepływ ścieków. Reaktor stożkowy wypełniono ściekami i zawieszoną wcześniej wytrąconego struwitu, który tworzył na dnie reaktora stabilną warstwę 10 cm. Następnie uruchomiono pompę recyrkulacyjną i mierzono zależność miąższości warstwy fluidalnej od przepływu masowego ścieków. Na rysunku 45 pokazano wyniki tego eksperymentu.

Maksymalna wysokość warstwy fluidalnej w reaktorze stożkowym nie mogła przekraczać wysokości wynikającej z konstrukcji komory reakcyjnej. Musiała ona być poniżej poboru ścieków przez pompę recyrkulacyjną. Wysokość, z której zasysała pompa, była na poziomie $2/3$ całkowitej wysokości reaktora, co daje $h = 0,5$ m. Górna powierzchnia warstwy fluidalnej musi znajdować się 15 cm poniżej punktu zasysania ścieków, aby nie zasysać warstwy fluidalnej. Tak więc maksymalna miąższość warstwy fluidalnej nie powinna przekraczać 35 cm. Wartość tą zaznaczono na poniższym wykresie (Rysunek 45).



Rysunek 45. Wysokość warstwy fluidalnej w funkcji przepływu przez reaktor

Analizując wykres ustalono, że masowy przepływ ścieków przez warstwę fluidalną reaktora nie powinien przekraczać 130 l/h (zaznaczono to na rysunku linią czerwoną). Znajac tą wartość łatwo jest ustalić wymagany stopień recyrkulacji ścieków przy różnych czasach zatrzymania ścieków w reaktorze:

$$Q_{\dot{sc}} + Q_{rec} \leq 130 \text{ l/h},$$

gdzie:

$Q_{\dot{sc}}$ – dopływ ścieków do reaktora l/h

Q_{rec} – wielkość przepływu w układzie recyrkulatu .

Stopień recyrkulacji R określony jest wzorem:

$$R = \frac{Q_{rec}}{Q_{\dot{sc}}}.$$

Czas retencji ścieków HRT określony jest wzorem:

$$HRT = \frac{V_r}{Q_{\dot{sc}}},$$

gdzie:

V_r – objętość reaktora (10dm³)

Korzystając z powyższych zależności można łatwo wyliczyć konieczny stopień recyrkulacji dla różnych czasów retencji ścieków.

W tabeli 12 zamieszczono wielkości liczbowe koniecznego stopnia recyrkulacji dla przebadanych czasów zatrzymania ścieków w reaktorze (HRT) .

Tabela 12. Zależność HRT od stopnia recyrkulacji ścieków w reaktorze stożkowym

HRT [h]	R
0,5	5,5
1,0	12
1,5	18,5
2,0	25
3,0	38

Odnosząc się do wyników odzysku azotu w reaktorze stożkowym przy różnych czasach retencji ścieków (Rysunek 44) i w oparciu o powyższą tabelę można stwierdzić, że konieczny stopień recyrkulacji (R) wynosi 12 gdy używa się do strącania $MgCl_2$ i 18,5 gdy MgO .

Dla celów aplikacyjnych bardziej korzystna będzie znajomość maksymalnego obciążenia hydraulicznego reaktora stożkowego, przy którym wytrącone cząstki nie będą odpływały z reaktora (nie będą porywane z warstwy fluidalnej). Obciążenie hydrauliczne reaktora można zdefiniować, jako sumę natężenia dopływu ścieków i recyrkulatu na jednostkę objętości komory reakcyjnej.

$$O_H = \frac{Q_{sc} + Q_{rec}}{V_r}$$

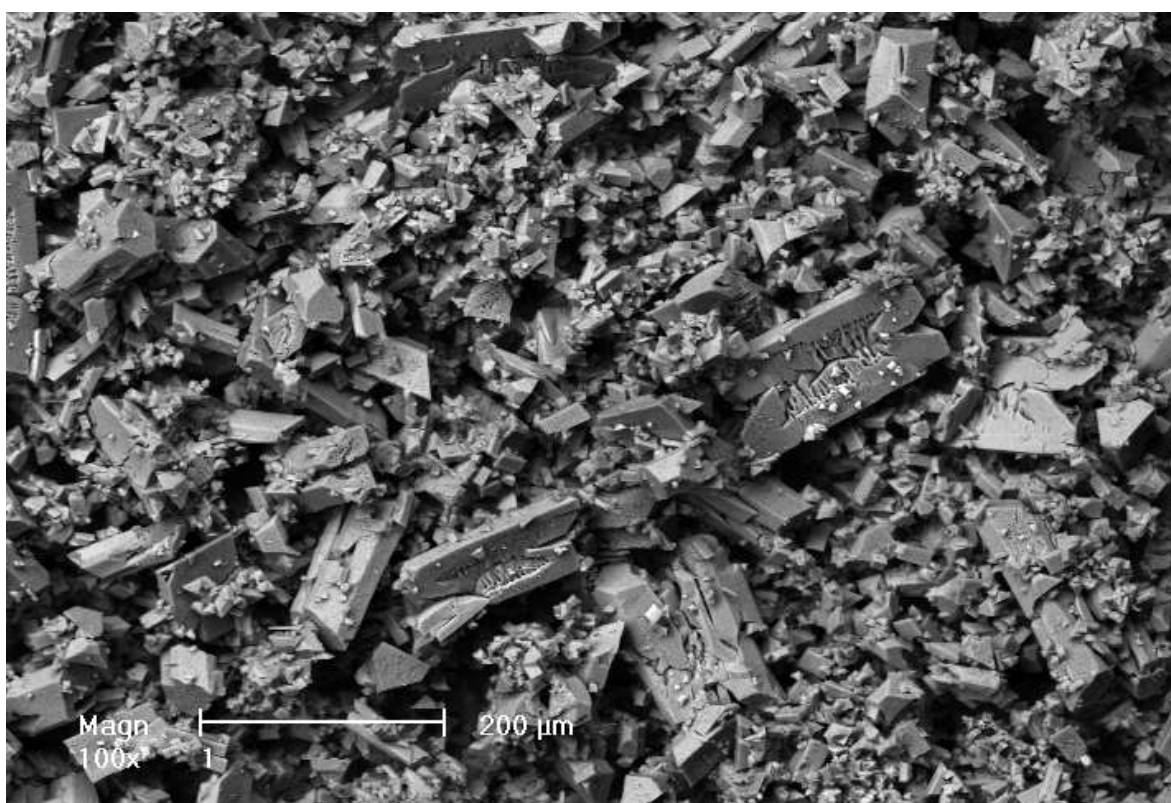
Na podstawie rysunku 45 można wyliczyć, że maksymalne obciążenie hydrauliczne użytego w badaniach reaktora stożkowego nie powinno przekraczać wartości:

$$0,13 \text{ m}^3/\text{h} : 0,01 \text{ m}^3 = 13 \text{ m}^3/\text{h m}^3_{\text{reaktora}}$$

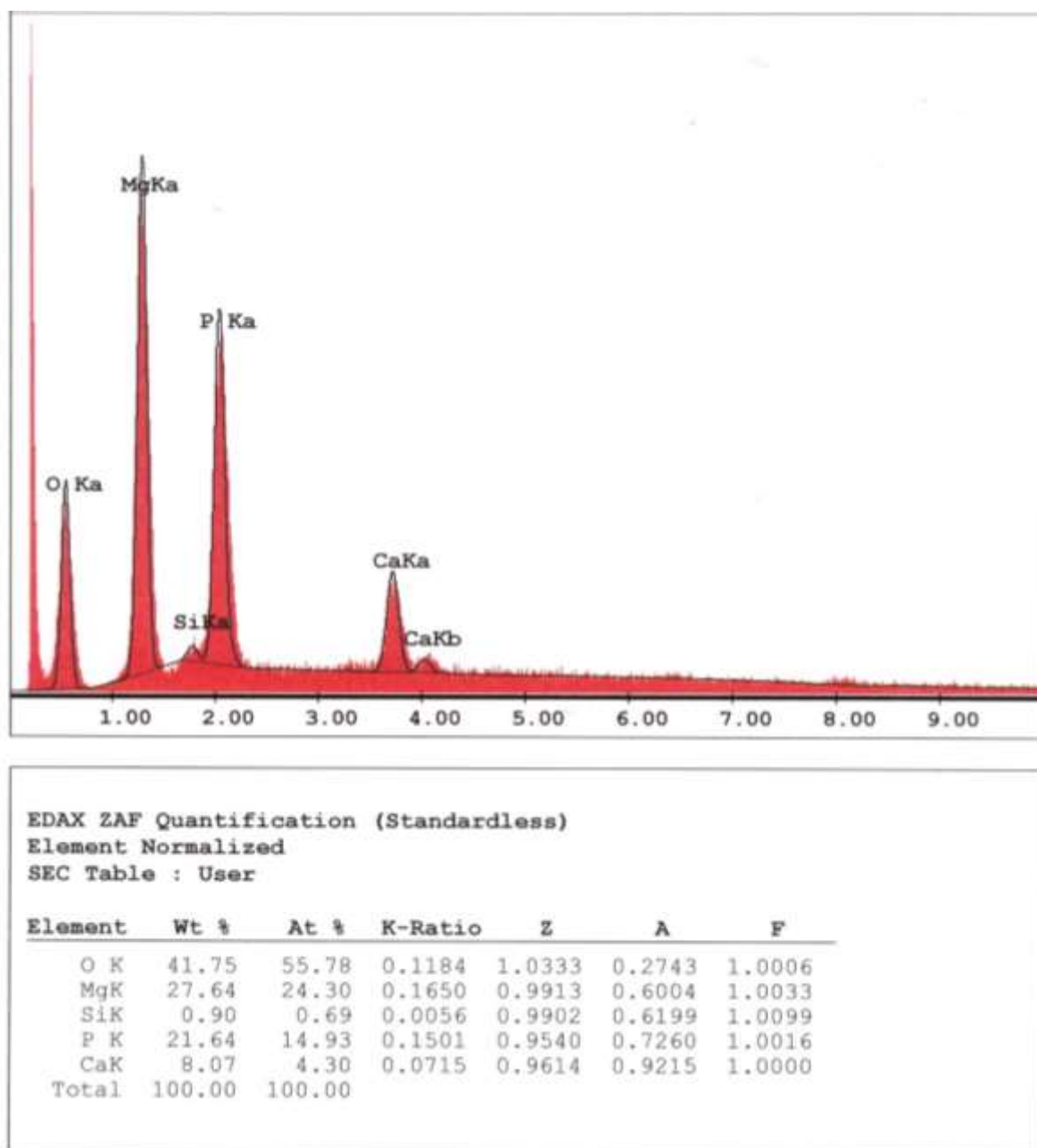
14.4. Własności fizyko-chemiczne wytrąconego ze ścieków struwitu

14.4.1. Skład chemiczny

Wytrącony ze ścieków osad poddano analizie rentgenowskiej EDX i analizie chemicznej. Analizę chemiczną składu osadów pobranych z dna reaktora wykonano w próbce rozpuszczonej w kwasie solnym. W rozpuszczonej naważce osadów oznaczono metodą chromatografii jonowej stężenie azotu amonowego, fosforu, magnezu i metali ciężkich. Na rysunku 46 pokazano zdjęcie próbki osadu pobranego z dna reaktora stożkowego, a rysunek 47 przedstawia rentgenogram tej próbki.

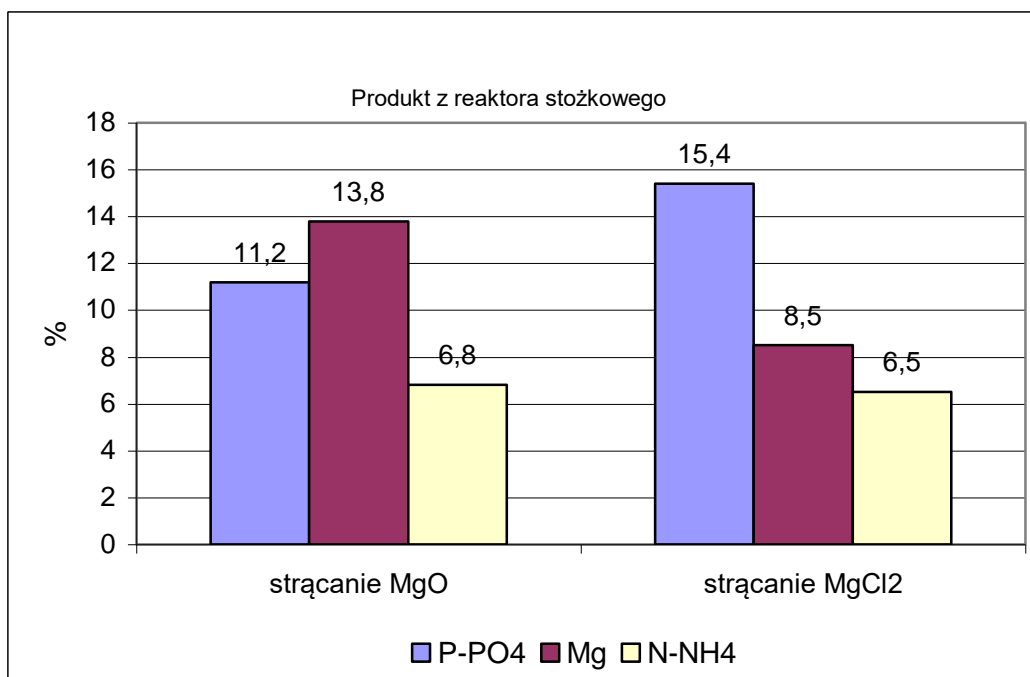


Rysunek 46. Materiał pobrany z dna reaktora stożkowego



Rysunek 47. Analiza rentgenowska fosforanów wytrąconych ze ścieków

Natomiast rysunek 48 pokazuje udziały procentowe głównych składników wytrąconych osadów.



Rysunek 48. Udziały procentowe pierwiastków w produkcie uzyskanym w instalacji doświadczalnej na oczyszczalni ściekowe

Średnia zawartość fosforu w strąconych osadach wynosiła średnio 12,6%, azotu 5,6%, a magnezu 9%. Porównując wyniki analizy rentgenowskiej EDX z analizą chemiczną (rysunki 47 i 48) można zauważyć znaczne rozbieżności dotyczące udziału masowego pierwiastków P, Mg, N, O w produkcie. Np. w analizie rentgenowskiej metodą EDX nie stwierdzono obecności azotu w próbce, a udziały procentowe fosforu i magnezu są wyższe niż stwierdzono w klasycznej analizie chemicznej. Różnice te są wynikiem zastosowanej metodyki analitycznej. Próbki poddawane klasycznej analizie chemicznej były suszone w temperaturze pokojowej, a następnie rozpuszczane w kwasie. Natomiast analiza metodą EDX wymaga zastosowania obniżonego ciśnienia w komorze pomiarowej, a próbka ulega podgrzaniu do temperatury powyżej 40 °C. W tych warunkach z badanej próbki uwalniają się lotne składniki, tj. woda i amoniak. W związku z tym w analizowanej próbce obniżona jest zawartość azotu, wodoru i tlenu, zwiększa się natomiast udział procentowy składników nielotnych, tj. magnezu i fosforu. Zwiększone udziały procentowe fosforu i magnezu w próbce zbliżone są do tych, jakie występują w bezwodnym fosforanie amonowo magnezowym. Skład wytrąconego ze ścieków struwitu pozwala zakwalifikować go do pełnowartościowych, wieloskładnikowych, wolno działających nawozów mineralnych. Stosowanie struwitu jako nawozu w uprawach rolnych, z uwagi na niską rozpuszczalność w wodzie, zmniejsza straty związane z wypłukiwaniem składników nawozowych, szczególnie wypłukiwaniem azotu.

Odzysk fosforu i azotu ze ścieków komunalnych w formie nawozu mineralnego i stosowanie go w rolnictwie budzi obawy związane z obecnością metali ciężkich. Bardzo często wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie jest niemożliwe właśnie ze względu na obecność w nich metali ciężkich. Aby rozwiać wątpliwości, co do możliwości rolniczego wykorzystania uzyskiwanego ze ścieków produktu, wykonano analizę chemiczną na zawartość metali ciężkich. Oznaczano 7 metali ciężkich w produkcie uzyskiwanym w instalacji doświadczalnej na oczyszczalni ścieków. Analizę wykonywano kilkakrotnie - za każdym razem po napełnieniu zbiornika uśredniającego nową partię ścieków. Wyniki analizy były za każdym razem zbliżone do siebie. Średnie wyniki analizy wytrąconego produktu na obecność metali ciężkich przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Zawartość metali ciężkich w produkcie uzyskanym ze ścieków komunalnych

Wskaźnik	Średnia wartość w próbie mg/kg	Wartość dopuszczalna* mg/kg
Miedź	6,87	1200
Chrom	33,3	1000
Kobalt	2,8	
Nikiel	3,3	200
Kadm	11,0	25
Cynk	207,0	3500
Ołów	12,5	1000

* Dz.U. Nr 72, poz.8143, zał.1

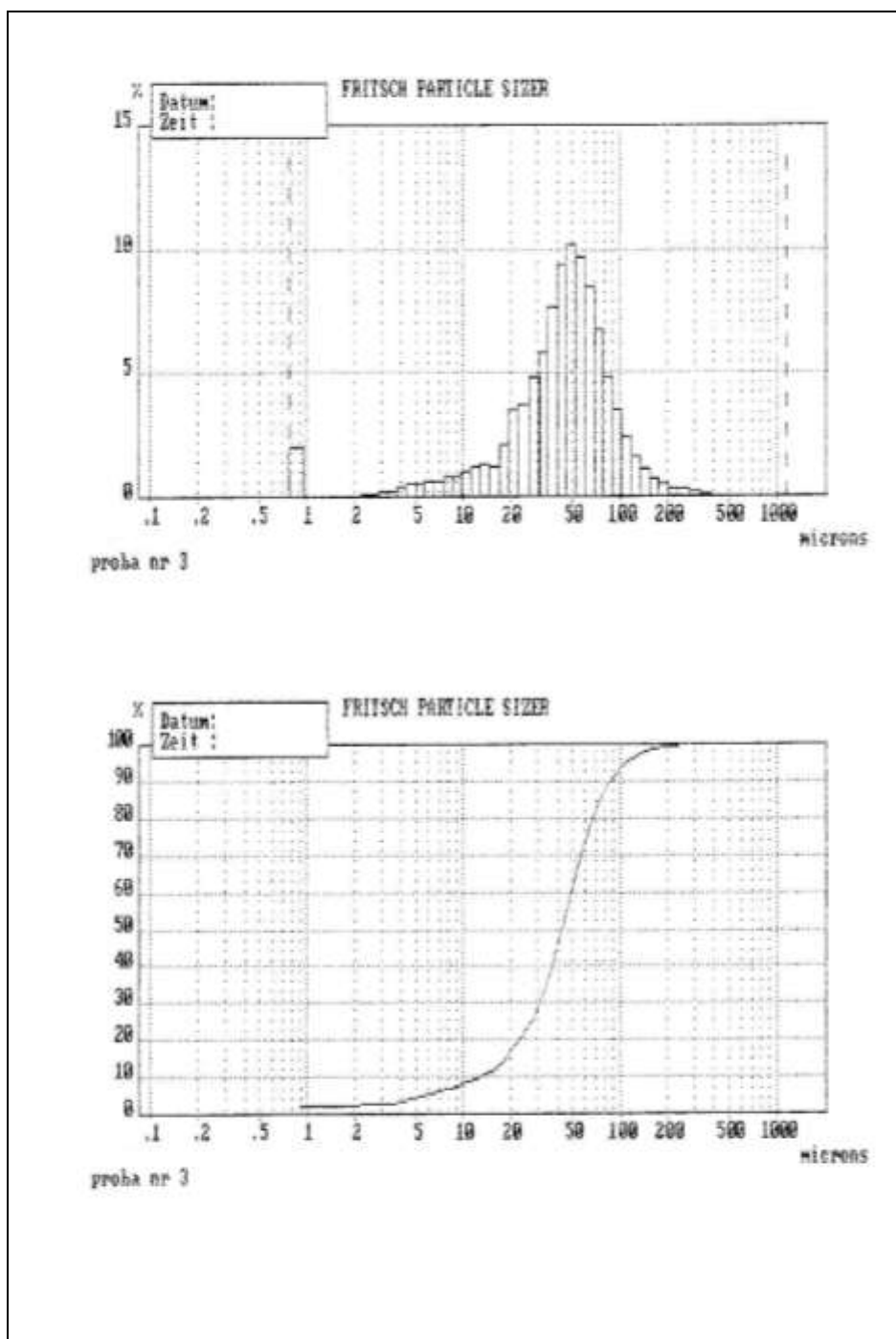
Stężenia metali ciężkich w wytrąconych ze ścieków fosforanach są znacznie niższe niż maksymalne wartości w osadach ściekowych dopuszczonych do wykorzystania na cele nieprzemysłowe, rolnicze, rekultywacji gruntów na cele rolnicze i nierolnicze.

14.4.2. Własności fizyczne wytrąconych osadów

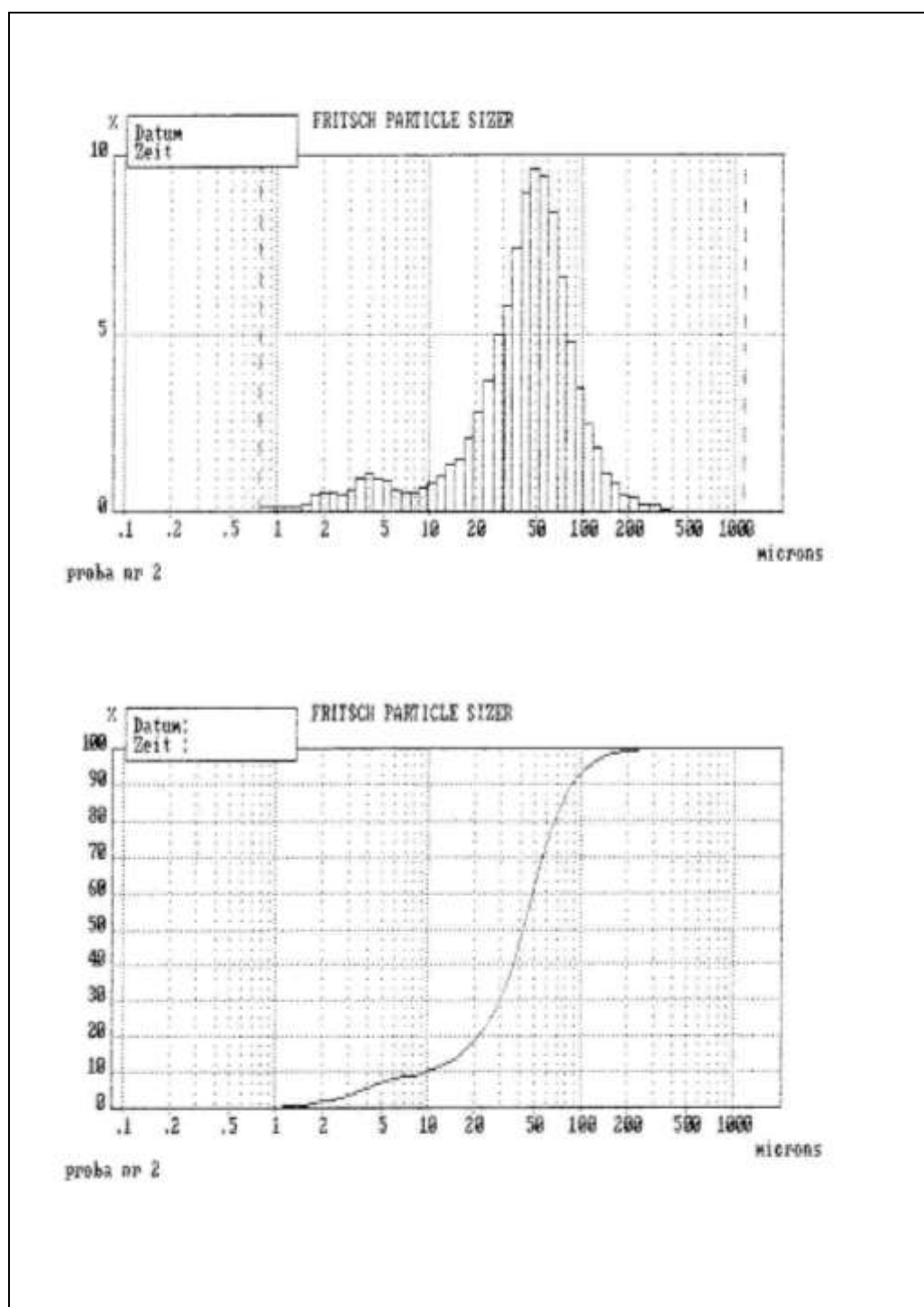
Wielkość cząstek wytrącanej zawiesiny struwitu ma duże znaczenie w aspekcie projektowania procesu odzysku azotu amonowego. Wielkość cząstek i charakter zawiesiny determinują bowiem sposób oddzielania jej od cieczy. W przypadku zawiesiny struwitu, którego ciężar właściwy jest znacznie większy od ciężaru właściwego wody, najbardziej optymalną metodą oddzielenia od cieczy jest sedymentacja. Najkorzystniejsze jest więc uzyskiwanie produktu w postaci dużych aglomeratów. Taka postać łatwo oddziela się od cieczy poprzez dekantowanie, nie wymaga stosowania filtracji, wirowania lub innych bardziej

wyrafinowanych metod. W czasie krystalizacji strąceniowej uzyskuje się kryształy różnego kształtu i różnej wielkości, w zależności od warunków chemicznych i fizycznych środowiska reakcji. Przyrost wymiarów produktu strącania następuje w kolejno po sobie następujących etapach: nukleacja, wzrost kryształów i aglomeracja. Na postać i wielkość kryształów, czy też aglomeratów ma również wpływ obecność i rodzaj zarodków krystalizacji. Niektóre substancje obecne w roztworze mogą utrudniać tworzenie się większych aglomeratów. Prowadząc proces krystalizacji strąceniowej w ściekach, których skład z natury rzeczy nie jest w pełni znany, napotyka się trudności w uzyskaniu dużych aglomeratów. Aby otrzymać informację o wielkości wytrączanych cząstek osadu oraz o potencjalnym mechanizmie oddzielania struwitu od cieczy, wykonano analizę uziarnienia uzyskanego produktu. Analizę sitową składu granulometrycznego osadów wytrączanych w instalacji ułankowo technicznej wykonywano na analizatorze laserowym ANALYSETTE 22-Fritsch. W metodzie Fritscha, wielkość cząstek jest mierzona laserowo, a kształt ich jest interpolowany do kuli. Wymiar cząstki podawany jest jako średnica kuli. Analizę uziarnienia wykonano dla osadów struwitu wytrąconych w reaktorze stożkowym ze ścieków rzeczywistych. Czas zatrzymania osadu w reaktorze wynosił 48 godzin. Analiza wykonana była z próby mokrej pobranej z trzech poziomów warstwy fluidalnej: z dna reaktora, środka i powierzchni. Wyniki analizy przedstawiono na rysunkach 49 do 51.

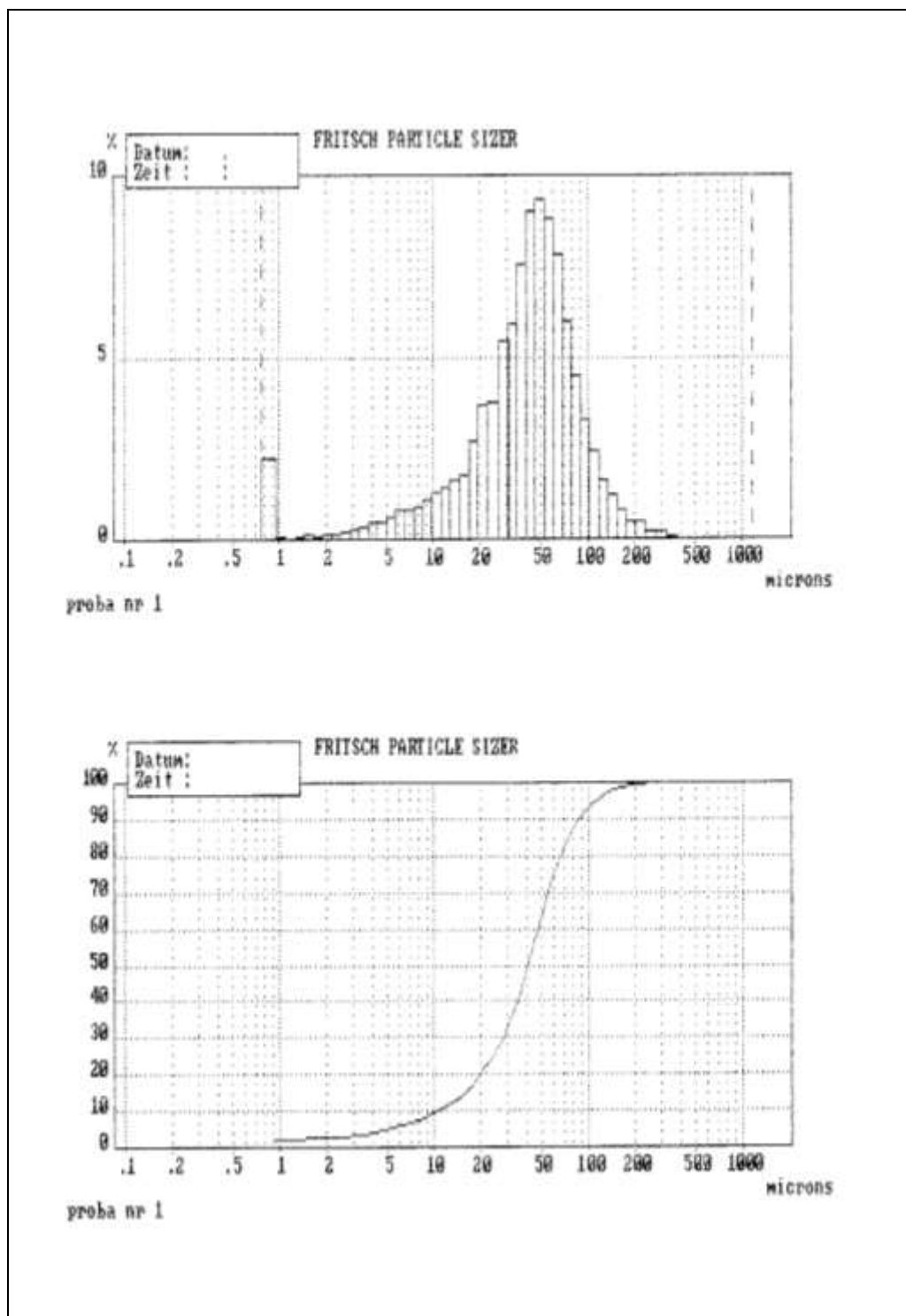
W czasie pracy instalacji doświadczalnej starano się utrzymywać w reaktorze stałą ilość zawiesiny wytrąconych fosforanów. W przeliczeniu na całkowitą objętość reaktora było to około 23g/l. Stężenie zawiesiny kryształów struwitu w warstwie fluidalnej było większe i wynosiło średnio 78g/l. Operuje się tu wartościami średnimi, gdyż osad odbierany był okresowo po osiągnięciu określonego poziomu warstwy fluidalnej w reaktorze. Ten sposób postępowania determinował średni czas zatrzymania osadu w komorze. Przy większym obciążeniu reaktora ilość osadu szybciej przyrastała, a więc i osad odbierany był częściej, a średni czas zatrzymania kryształów w reaktorze obniżał się. Wielkość kryształów i ich konglomeratów tworzących złożę fluidalne zależy od chemicznych i fizycznych warunków strącania oraz od czasu przebywania zawiesiny w reaktorze. Analizę granulometryczną zawiesiny tworzącej złożę fluidalne wykonano, gdy jej średni czas zatrzymania w reaktorze wynosił trzy doby. Próbkę do analiz pobierano z trzech poziomów warstwy fluidalnej: z dna reaktora, środka i warstwy powierzchniowej.



Rysunek 49. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – powierzchnia złoża

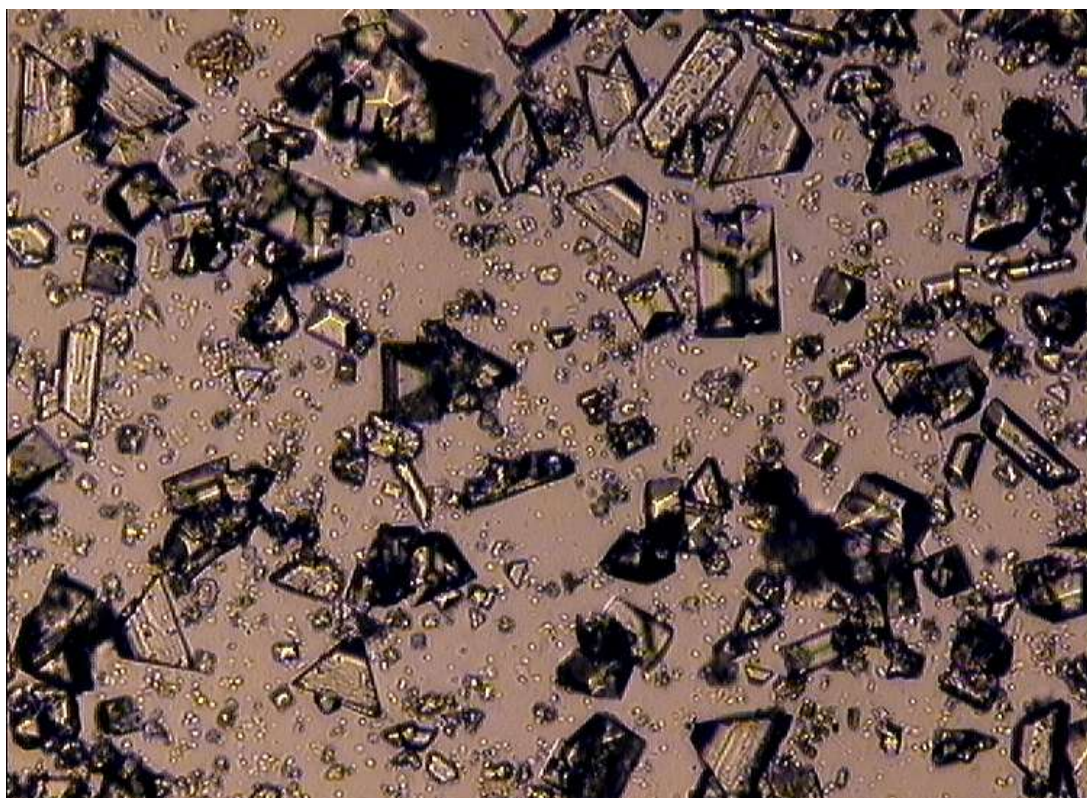


Rysunek 50. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – środek złoża



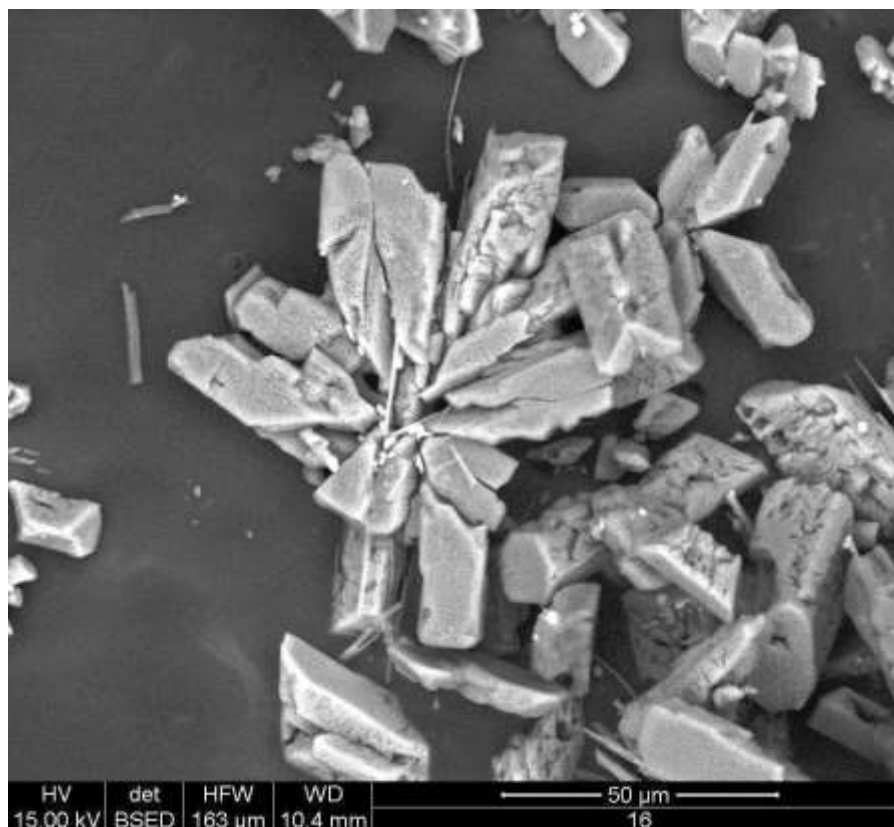
Rysunek 51. Analiza granulometryczna warstwy fluidalnej – dno złoża

Proces wytrącania kryształów struwitu zachodzi najszybciej w dolnej części reaktora, gdzie doprowadzane są ścieki i reagenty, gdyż panują tam najwyższe stężenia. W dalszych częściach reaktora następuje konsolidacja wytrąconych kryształów i tworzą się aglomeraty, które opadają na dno reaktora. Tutaj mogą ulegać częściowemu rozbiciu w wyniku intensywnego mieszania cieczy. Cały proces jest układem dynamicznym, stąd w miarę jednorodna granulacja cząstek w całej masie osadu, co widać na rysunkach 49-51. Na wszystkich trzech poziomach złoża fluidalnego najbardziej liczne były cząstki o wymiarze $50\mu\text{m}$ i poniżej. Stanowiły one średnio 10% ogólnej liczby cząstek. Wymiar taki charakterystyczny jest dla pojedynczych kryształów struwitu. Na rysunku 52 pokazano kryształy struwitu pobrane z powierzchniowej warstwy złoża fluidalnego. Widać, że osad jest w postaci pojedynczych kryształów o różnej wielkości.



Rysunek 52. Osad struwitu w powierzchniowej warstwie złoża fluidalnego

Zaobserwowano, że kryształy struwitu w dolnej części reaktora stożkowego tworzą większe struktury i łączą się w charakterystyczny sposób (rysunki 53 i 54). Romboidalne kryształy o wydłużonej jednej osi łączą się tworząc gwiaździste czteroramienne struktury. Struktury te stanowią prawdopodobnie pierwszy etap formowania większych struktur dochodzących do wielkości $5000\mu\text{m}$.

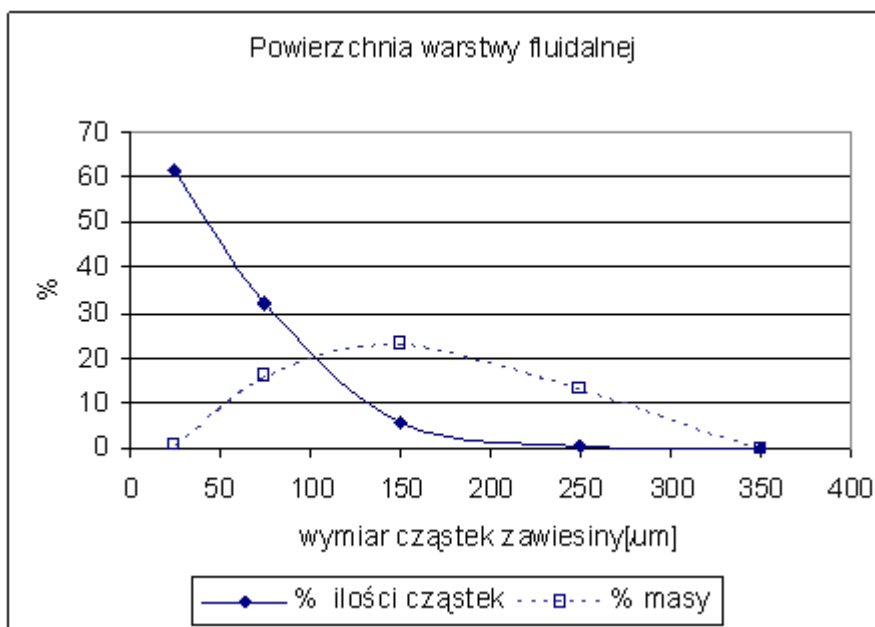


Rysunek 53. Aglomeraty struwitu z reaktora stożkowego – dno reaktora

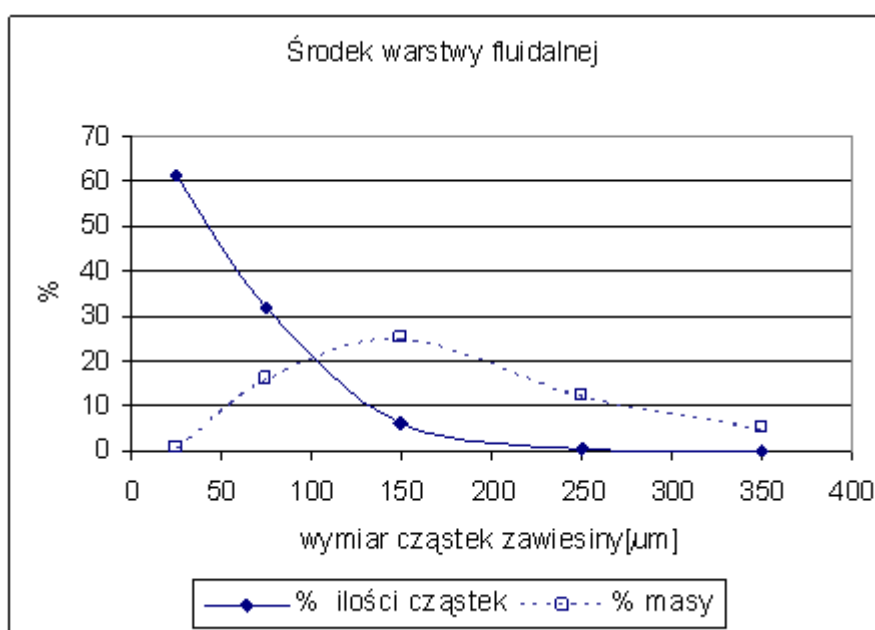


Rysunek 54. Sposób tworzenia aglomeratów z pojedynczych kryształów struwitu

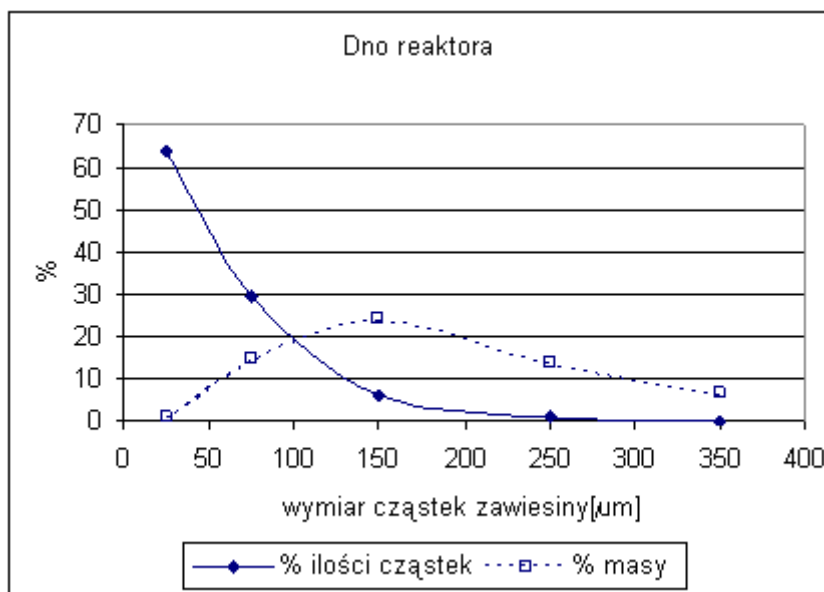
Ilość cząstek największych ($>250\ \mu\text{m}$) stanowi niewielki procent całkowitej ilości, ale ich udział w masie wszystkich cząstek jest znaczący. Odpowiednie wartości pokazujące zależność udziału masowego cząstek o różnej wielkości w całkowitej masie osadu ujęto graficznie na rysunkach 55 do 57.



Rysunek 55. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w powierzchniowej warstwie fluidalnej

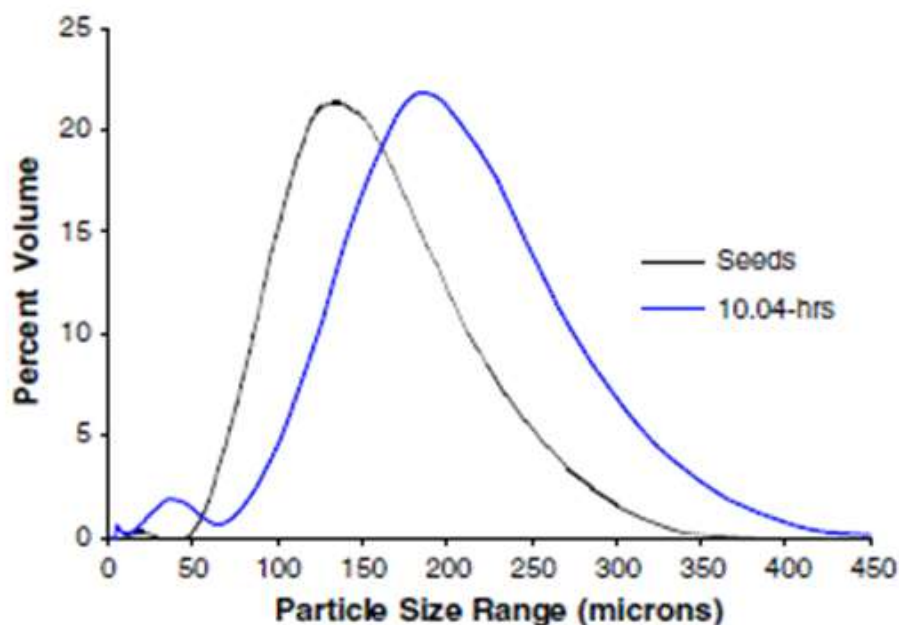


Rysunek 56. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w części środkowej warstwy fluidalnej



Rysunek 57. Masowy i ilościowy udział cząstek zawiesiny struwitu w warstwie przydennej reaktora

Analizując powyższe rysunki należy zwrócić uwagę na niewielką ilość cząstek o wielkości 250 μm we wszystkich przekrojach warstwy fluidalnej. Cząstki te stanowią średnio 0,7 % całkowitej ilości cząstek, ale ich udział masowy wynosi średnio 12%. Z kolei cząstki o wielkości od 5-50 μm (średnio 25 μm), których jest około 61%, stanowią tylko 1,1 % udziału masowego. Największy udział masowy mają aglomeraty o wielkości 150 μm . Wyniki uzyskane w reaktorze stożkowym są podobne do tych, jakie uzyskali Imtiaj i in. (2006) prowadząc krystalizację struwitu w reaktorze fluidalnym rurowym. W ich badaniach największy udział objętościowy miały cząstki o wymiarze 200 μm , ale proces strącania przebiegał tam z zastosowaniem zarodków krystalizacji. Dla porównania wyników uzyskanych w naszych badaniach pokazano na rysunku 58 wyniki uzyskane przez wyżej wymienionych autorów.



Rysunek 58. Udział objętościowy (%)kryształów struwitu w zależności od wymiaru pojedynczych kryształów (Imtiaj i in. 2006- reprint)

Sposób optymalizacji pracy reaktora zależy od postawionego celu. Celem podstawowym jest maksymalny odzysk azotu amonowego przy akceptowalnych kosztach procesu, a na koszty procesu oprócz chemikaliów wpływają koszty operacji separacji uzyskanego produktu. Jak wykazały badania, reakcja strącania fosforanów solami magnezu zachodzi bardzo szybko. Po zakończeniu 2 -5 minutowego procesu nukleacji uzyskuje się już zadowalający stopień usunięcia jonu amonowego ze ścieków, ale wytrącone kryształy struwitu są bardzo małe, co utrudnia ich separację prostymi metodami sedymentacji. Dużo wolniejszy od nukleacji jest proces wzrostu kryształów i łączenia się w aglomeraty. Tak więc przy projektowaniu objętości reaktora do odzysku azotu tą metodą, decydujący będzie minimalny czas zatrzymania zawiesiny w reaktorze dla osiągnięcia odpowiednio dużego uziarnienia. W celu przyspieszenia procesu tworzenia dużych, łatwo sedymentujących drobin struwitu stosuje się zarodki krystalizacji np. drobny piasek. Taka krystalizacja nazywana jest heterogeniczną w odróżnieniu od homogenicznej, gdzie proces prowadzi się bez zarodków krystalizacji. W instalacjach w pełnej skali technicznej uzyskuje się aglomeraty struwitu wielkości około 1,5 mm stosując zarodki krystalizacji - piasek kwarcowy (Ueno i in.2001). W przeprowadzonych badaniach nie stosowano „obcych” zarodków krystalizacji, a uzyskany produkt łatwo sedymentował przy czasie zatrzymania kryształów w reaktorze 2 doby. Czas sedymentacji wytrąconych osadów wynosił 15 minut. Po tym czasie osad już nie zagęszczał się, a 70% masy stanowiły drobin o wymiarze ponad 0,2 mm.

15. Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad możliwością odzysku azotu amonowego ze stężonych ścieków wykazały możliwość zastosowania do tego celu metody chemicznej krystalizacji sześciowodnego fosforanu amonowo magnezowego ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) znanego pod nazwą struwit. W wyniku realizacji projektu uzyskano informacje o najważniejszych chemicznych parametrach procesu, to jest o wpływie odczynu i stosunków molowych reagentów na efekt odzysku azotu. Wykazano, że odzysk azotu amonowego metodą strącania struwitu jest procesem efektywnym i możliwym do zastosowania w odniesieniu do ścieków rzeczywistych z oczyszczalni komunalnej. Badania wykazały możliwość praktycznego zastosowania uzyskanych wyników w skali ułamkowo-technicznej. W tym celu został skonstruowany reaktor wirowy oraz zostały określone jego optymalne parametry pracy.

W efekcie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Spośród przebadanych źródeł magnezu najlepsze wyniki odzysku azotu amonowego uzyskano przy zastosowaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Stopień odzysku azotu amonowego wynosił 94%. Nieco gorsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gdzie stopień odzysku wynosił 89%. Najniższy stopień odzysku - 61% uzyskano przy zastosowaniu MgO .
2. W przypadku użycia do krystalizacji struwitu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ optymalne jest pH 9,0. Gdy stosuje się MgO optymalną wartością jest pH 8,5. Zwiększanie odczynu powyżej pH 9,0 zmniejsza stopień odzysku azotu amonowego, prawdopodobnie z powodu wzrostu rozpuszczalności struwitu oraz strat azotu poprzez ucieczkę gazowego NH_3 .
3. Nadmiar jonów magnezowych i fosforanowych w stosunku do jonu amonowego wpływa korzystnie na stopień odzysku azotu, przy czym skala tego wpływu jest uzależniona od odczynu, w którym prowadzi się krystalizację. Stwierdzono, że im wyższe pH środowiska reakcji, tym wpływ nadmiaru reagentów jest mniejszy.
4. Przy optymalizacji odzysku azotu ze ścieków większe znaczenie ma stosowanie nadmiaru magnezu niż fosforu. Jest to prawdopodobnie związane z kompleksowaniem części magnezu przez substancje zawarte w ściekach.
5. Optymalizując proces odzysku azotu należy uwzględnić koszty użytych w procesie chemikaliów. Należy zawsze poznać chemiczne właściwości ścieków i na tej podstawie zdecydować, co jest ekonomicznie korzystniejsze: stosowanie nadmiaru dozowanych reagentów, czy też podniesienie pH.

6. Zastosowany do strącania struwitu reaktor stożkowy o wirowym przepływie cieczy zapewniał dobre warunki dla nukleacji, wzrostu i aglomeracji oraz oddzielania produktu strącania od cieczy poprzez sedymentację.
7. Obciążenie hydrauliczne reaktora stożkowego nie powinno przekraczać $13\text{m}^3/\text{h}\cdot\text{m}^3$.
8. Optymalny, technologicznie i ekonomicznie uzasadniony czas retencji ścieków w reaktorze stożkowym wynosi 1 h gdy używa się do strącania MgCl_2 i 1,5 h gdy MgO .
9. Stopień recyrkulacji ścieków, konieczny dla utrzymania warstwy fluidalnej w reaktorze stożkowym wynosi 12, gdy stosowano do strącania MgCl_2 i 18,5 gdy stosowano MgO .
10. Zawartość metali ciężkich w struwicie wytrąconym w reaktorze stożkowym ze ścieków komunalnych była na poziomie niższym niż dopuszczalna w nawozach stosowanych w rolnictwie.

16. Literatura

- Abma, W.R., W. Driessen, R. Haarhuis, M.C.M. van Loosdrecht: *Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater*. Water Science & Technology, **61**(7), 1715–1722, (2010).
- Achilli A., T.Y. Cath, E.A. Marchand, A.E. Childress: *The forward osmosis membrane bioreactor: a low fouling alternative to MBR processes*. Desalination, **239**(1-3), 10–21, (2009).
- Ahn Y.T., Y.H. Hwang, H.S. Shin: *Application of PTFE membrane for ammonia removal in a membrane contactor*. Water Science & Technology, **63**(12), 2944–2948, (2011).
- Alshameri A., A. Ibrahim, A.M. Assabri, X. Lei, H. Wang, C. Yan: *The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics*. Powder Technology, **258**, 20–31, (2014).
- Altinbas M., I. Ozturk, A.F. Aydin: *Ammonia recovery from high strength agro-industry effluents*. Water Science & Technology, **45**, 189–196, (2002a).
- Altinbaş M., C. Yangin, I. Ozturk: *Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters*. Water Science & Technology, **46**(9), 271–278, (2002).
- Battisoni P., G. Fava, P. Pavan, I. Musacco, F. Cecchi: *Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallisation without addition of chemicals: Preliminary results*. Water Research, **31**, 11, 2925–2929, (1997).
- Battistoni P., P. Pavan, M. Prisciandaro, F. Cecchi: *Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants*. Water Research, **34**, 11, 3033–3041, (2000).
- Battistoni, P., A. Angelis De, P. Pavan, M. Prisciandaro, F. Cecchi: *Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization*. Water Research, **35**, 2167–2178, (2001).
- Bernacka I., L.Pawłowska: *Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków*. IOŚ, Warszawa, (1994).
- Bi W., Y. Li, Y. Hu: *Recovery of phosphorus and nitrogen from alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge by magnesium ammonium phosphate*. Bioresource Technology, **166**, 1–8, (2014).
- Bień I., L. Wolny, P. Wolski: *Wpływ ultradźwięków na strukturę osadów ściekowych w procesie ich kondycjonowania*. XII Konferencja Naukowo-Techniczna pt. „Osady ściekowe - problem aktualny” Częstochowa Ustronie, (2001).

- Bittsánszky A., K. Pilinszky, G. Gyulai, T. Komives: *Overcoming ammonium toxicity*. Plant Science, **231**, 184–190, (2015).
- Bodzek M., K. Konieczny: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz, (2005).
- Bonmati A., X. Flotats: *Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre-or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion*. Waste Management, **23**(3), 261–272, (2003)
- Booker N.A., E.L. Cooney, A.J. Priestley: *Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite*. Water Science & Technology, **34**, 17–24, (1996).
- Booram C.V., R.J. Smitch, T.E. Hazen: *Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoon liquors*. Transactions of the American Society of Civil Engineers, **18**, 340–343, (1975).
- Borgerding J.: *Phosphate deposits in digestion systems*. Journal of the Water Pollution Control Federation, **44**, 813–819, (1972).
- Boruszko D., T. Wierzbicki: Charakterystyka wód nadosadowych powstających na oczyszczalni ścieków i ich wpływ na oczyszczalnię i środowisko. Konferencja Naukowo-Techniczna: Nowe technologie w uzdatnianiu wody, oczyszczaniu ścieków i gospodarki osadowej. Częstochowa, (1997)
- Burns R.T., L.B. Moody, F.R. Walker, D.R. Raman: Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. Environmental Technology, **22**, 1273–1278, (2001).
- Calli B., B. Mertoglu, B. Inanc: *Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives*. Chemosphere, **59**, 819–829, (2005).
- Cath, T.Y., S. Gormly, E.G. Beaudry, M.T. Flynn, V.D. Adams, A.E. Childress: *Membrane contactor processes for wastewater reclamation in space: part I. Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis*. Journal of Membrane Science, **257**(1-2), 85–98, (2005).
- Vaneeckhaute C., V. Lebuf, E. Michels, E. Belia, P.A. Vanrolleghem, F.M.G. Tack, E. Meers: *Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification*. Waste Biomass, **8**, 21–40, (2017).
- Celen I., M. Turker: *Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents*, Environmental Technology, **22**, 1263–1272, (2001).
- Chen P.H. *Assessment of leachates from sanitary landfills: impact of age, rainfall and treatment*. Environmental International, **22**, 225–237, (1996).

- Cheng S., W. Liu, J. Guo, D. Sun, Pan B., Y. Ye , W. Ding, H. Huang, F. Li: *Effects of hydraulic pressure on the performance of single chamber air-cathode microbial fuel cells*. Biosensors and Bioelectronics, **56**, 264–270, (2014).
- Chimenos J.M., A.I. Fernandez, G. Villalba, M. Segarra, A. Urruticoechea, B. Artaza, Espiell, F.: *Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing byproduct*. Water Research, **37**, 1601–1607, (2003).
- Ciba-Geigy, Wissenschaftliche Tabellen Geigy, Teilband Körperflüssigkeiten (Scientific Tables Geigy. Volume: Body Fluids), 8th ed. Basel German concentration of anaerobic digester concentrate. Water Research, **41**(17), 4005–4014, (2007).
- Cornelissen E.R., D. Harmsen, K.F. de Korte, C.J. Ruiken, J.-J. Qin, H. Oo, L.P. Wessels, *Membrane fouling and process performance of forward osmosis membranes on activated sludge*. Journal of Membrane Science, **319**(1-2), 158–168, (2008).
- Crutchik D., J.M. Garrido: *Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater*, Water Science & Technology, **64**(12), 2460–2467, (2011).
- Czop M., K. Pieniążek, J. Szyc: *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych*. Wyd. Dział Wydawnictw IOŚ, Warszawa 2003.
- Czop M., K. Pieniążek: *Analiza jakościowa odcieków ze składowisk miejskich w czasie ich eksploatacji*. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, **12**, 3, 19–28, (2010).
- Kim D., J. Kim, H.-D. Ryu, S.-I. Lee: *Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater*. Bioresource Technology, **100**, 74–78, (2009).
- Dewan A., C. Donovan, D. Heo, H. Beyenal: *Evaluating the performance of microbial fuel cells powering electronic devices*. Journal of Power Sources, **195**, 90–96, (2009).
- Di Iaconi C., M. Pagano, R. Ramadori, A. Lopez: *Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate*, Bioresource Technology, **101**, 1732–1736, (2010).
- Di Iaconi C., S. Rossetti, A. Lopez, A. Ried: *Effective treatment of stabilized municipal landfill leachates*. Chemical Engineering Journal, **168**, 1085–1092, (2011).
- Di Iaconi C., R. Ramadori, A. Lopez: *Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipal leachate*. Biochemical Engineering Journal, **31**, 118–124, (2006).
- Diwani G., Sh .Rafie, N.N. Ibiari, H.I. Aila: *Recovery of ammonia from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer*. Desalination, **214**, 200–214, (2007).

- Długosz J.: *Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills - a review*. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, **14**, 19–30, (2012).
- Doyle J.D., K. Oldring, J. Churchley, S.A. Parsons: *Struvite formation and the fouling propensity of different materials*. *Water Research*, **36**, 3971–3978, (2002).
- Drosg B., W. Fuchs, T. Al Seadi, M. Madsen, B. Linke: *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*, Technical Brochure, Edited by David Baxter, IEA Bioenergy, (2015).
- Du Q., S. Liu, Z. Cao, Y. Wang: *Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite*. *Separation and Purification Technology*, **44**(3), 229–234, (2005).
- Durrant A.E, M.D. Scrimshaw, I. Stratful, J.N. Lester: *Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a material by the phosphate industry*. *Journal of Environmental Technology*, **20**(7), 749–758, (1999)
- El Diwani G., S. El Rafie, N.N. El Ibiari, H.I. El-Aila: *Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer*. *Desalination*, **214**, 200–214, (2007).
- El-Bourawi, M.S., M. Khayet, R. Ma, Z. Ding, Z. Li, X. Zhang: *Application of vacuum membrane distillation for ammonia removal*. *Journal of Membrane Science*, **301**,(1-2), 200–209, (2007).
- El-Fadel M., E. Bou-Zeid, W. Chahine, B. Alayli: *Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content*. *Waste Management*, **22**, 3, 269–282, (2002).
- Elling W.: *Problem der Vorabschätzung von Sickerwasseremissionen, Sickerwasser aus Mülldeponien – Einflüsse und Behandlung*, Veröffentlichungen des Institutes für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, Nr. 39, Hrsg.: Ehrig und Mennerich, Braunschweig, (1985)
- EU Urban Wasterwater Directive 91/271/EEC/1991, (1991).
- European Commission: *Roadmap to a Resource Efficient Europe*; Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee of the Regions: Brussels, Belgium, (2011).
- http://ec.europa.eu/environment/resource_efficiency/about/roadmap/index_en.htm
- Fehrenbach H., J. Giegrich, G. Reinhardt, U. Sayer, M. Gretz, K. Lanje: *Criteria for a sustainable use of bio-energy on a global scale*, 43, 5301–5306, Research Report 206 41 112; German Federal Environment Agency: Dessau-Rozlau, Germany (2008)

Fittschen I., H.H. Hahn: *Characterization of the municipal wastewater part human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion*. Water Science & Technology, **38**(6), 9–16, (1998).

Foletto E.L., W.R.B. Dos Santos, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, A. Gundel: *Production of struvite from beverages waste as phosphorus source*. Materials Research, **16**, 242–245, (2013).

Fuchs W., B. Drosig: *Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs und Verwertungskonzepten*, Eigenverlag der Universität für Bodenkultur Wien; ISBN: 978-3-900962-86-9, (2010).

Fujimoto N., T. Mizouchi, Y. Togami: *Phosphorous fixation in the sludge treatment system of a biological phosphate removal - accomplishments and needs*. Water Research, **25**, 12, 1471–1478, (1991).

Gai H., Y. Jiang, Y. Qian, A. Kraslawski: *Conceptual design and retrofitting of the coal-gasification wastewater treatment process*, Chemical Engineering Journal, **138**, 84–94 **Błąd! Nieprawidłowe łącze.** 2008.

Ganrot Z., G. Dave, E. Nilsson: *Recovery of N and P from human urine by freezing struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon*. Bioresource Technology, **98**, 3112–3129, (2007).

Gaterell M.R., R. Gay, R. Wilson, J.N. Laster: *An economic and environmental of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment in existing UK fertilizer markets*. Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal wastes. Noordwijkerhout, Holland, (2001).

Gorazda K., Z. Wzorek, M. Jodko, A. Nowak: *Struwit- właściwości fizykochemiczne i zastosowanie Część I*. Chemik, 8–13, (2004).

Gottardi G., E. Galli: *Natural zeolites*. Minerals and rocks, vol. 18. Springer, Berlin, (1985).

Górecka A., E. Koda: *Analiza możliwości ograniczenia zagrożeń środowiska wodno-gruntowego, wynikających z eksploatacji modernizowanego składowiska odpadów komunalnych*. Przegląd Naukowy-Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, **3**, (49), 48–62, (2010).

Green M., A. Mels, O. Lahav: *Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent*. Water Science & Technology, **34**(1), 449–58, (1996).

Günay, A., D. Karadag, , I. Tosun, , M. Ozturk: *Use of magnesite as a magnesium source for ammonium removal from leachate*. Journal of Hazardous Materials, **156**, 619–623, (2008).

Guo J.S., A.A. Abbas, Y.P. Chen, Z.P. Liu, F. Fang, P. Chen: *Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process*. Journal of Hazardous Materials, **178**, 1, 699–705, (2010).

Gustin S., R. Marinsek-Logar: *Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent*. Process Safety and Environmental Protection, **89**, 61–6, (2011).

Hau N.T., S.-S. Chen, N.C. Nguyen, K.Z. Huang, H.H. Ngo, W. Guo: *Exploration of EDTA sodium salt as novel draw solution in forward osmosis process for dewatering of high nutrient sludge*. Journal of Membrane Science, **455**, 305–311, (2014).

Heinonen-Tanski, H., C. van Wijk-Sijbesma: *Human excreta for plantproduction*. Bioresource Technology, **96**, 403–411, (2005).

Holloway, R.W., A.E. Childress, K.E. Dennett, T.Y. Cath: *Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate*. Water Research, **41**, 17, 4005–4014, (2007).

Hotta S., N. Funamizu: *Evolution of ammonification potential in storage process of urine with faecal contamination*. Bioresource Technology, **99**, 13–17, (2008).

Huang H., Xiao D., Pang R., Han C., Ding L. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. Chem. Eng. J.;256:431–8, (2014)

Huang H., D. Xiao, Q. Zhang, L. Ding: *Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources*. Journal of Environmental Management, **145**, 191–198, (2014).

Huang H., Xiao D., Pang R., Han C., Ding L., Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. Chem. Eng. J.; 256:431–8, (2014)

Huang H., C. Xu, W. Zhang: *Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology*. Bioresource Technology, **102**, 3, 2523–2528, (2011).

Huang H., X.M. Xiao, B. Yan: *Recycle use of magnesium ammonium phosphate to remove ammonium nitrogen from rare-earth wastewater*. Water Science & Technology, **59**, 6, 1093–9, (2009).

Iaconi C., M. Pagano, R. Ramadori, A. Lopez: *Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate*. Bioresource Technology, **101**, 1732–1736, (2010).

- Imtiaj A., A. Philip, A. Schneider: *Batch design approach of struvite system in controlled supersaturation*. Chemical Engineering Science, **61**, 3951–3961, (2006).
- Jaffer Y., T.A. Clark, P. Pearce, S.A. Parsons: Assessing the potential of full scale phosphorus recovery by struvite formation. In Second International Conference on Recovery of Phosphates from Sewage and Animal Wastes, 12–14 March, Noordwijkerhout, Holland, (2001).
- Jimenez J., C. Bott, N. Love, J. Bratby: *Source separation of urine as an alternative solution to nutrient management in biological nutrient removal treatment plants*. Water Environment Research, **87**, 2120–2129, (2015).
- Jones A.G.: Crystallization Process Systems. Butterworth-Heinemann, Oxford OX2 8DP, (2001).
- Jonsson, H., T.A. Stenstrom, J. Svensson, A. Sundin: *Source separated urine-nutrient and heavy metal content, water saving and fecal contamination*. Water, Science & Technology, **35** (9), 145–152, (1997).
- Joss A., D. Salzgeber, J. Eugster, R. König, P. Rottermann, S. Burger, P. Fabijan, S. Leumann, J. Mohn, H. Siegrist: *Full-scale nitrogen removal from digester liquid with partial nitrification and Anammox in one SBR*. Environmental Science & Technology, **43**, 14, 5301–5306, (2009).
- Kabdasli T.O., İ. Öztürk, O. Tünay, S. Yilmaz, O. Arikan: *Ammonia removal from young landfill leachate by magnesium ammonium phosphate precipitation and air stripping*. Water Science & Technology, **41**, 237–240, (2000).
- Kang K.H., H.S. Shin, H. Park: *Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications*. Water Research, **36** (16), 4023–4032, (2002).
- Karapinar N.: *Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, **170**(2), 1186–1191, (2009).
- Katehis D., V. Diyamandoglu, J. Fillos: *Stripping and recovery of ammonia from centrate of anaerobically digested biosolids at elevated temperatures*. Water Environment Research, **70**(2), 231–240, (1998).
- Kim D.-J., D.-I. Lee, J. Keller: *Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill bacterial community by FISH*. Bioresource Technology, **97**, 3, 459–468, (2006).

- Kim D., H. Ryua, M. Kimb, K. Jinhyeong, L. Sang-III: *Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, **146**, 81–85, (2007).
- Kirchmann H., S. Pettersson: *Human urine—chemical composition and fertilizer use efficiency*. Fertilizer Research, **40**, 149–154, (1995).
- Klieve J.R., M.J. Semmens: *An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonia removal*. Water Research, **14**, 161–168, (1980).
- Koon J.H., W.J. Kaufman: *Ammonium removal from municipal wastewaters by ion-exchange*. Research Journal of the Water Pollution Control Federation, **47**(3), 448–465, (1975).
- Kowal A.L.: *Odnova wody. Podstawy teoretyczne procesów*. WPW, Wrocław, (1997).
- Kowalski E., J. Mazierski: *Badania odzysku fosforu ze ścieków komunalnych metodą strącaniową*. Przemysł Chemiczny, **87**/5, 497, (2008).
- Krähenbühl M., B. Etter, K.M. Udert: *Pretreated magnesite as a source of low-cost magnesium for producing struvite from urine in Nepal*. Science of the Total Environment, **542**(Part B), 1155–1161, (2016).
- Kuenen J.G., L.A. Robertson: *Combined nitrification–denitrification processes*. FEMS Microbiol Reviews, **15**:109–117, (1994).
- Kulikowska D., K. Bernat, B. Kowalski: *Wpływ strategii napowietrzania w cyrkulacji pracy SBR na efektywność nitryfikacji-denitryfikacji podczas oczyszczania odcieków składowiskowych*. Inżynieria Ekologiczna, **28**, (2012).
- Kulikowska D.: *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych z wykorzystaniem metody osadu czynnego oraz adsorpcji na węglu aktywnym*. Czasopismo Techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, z. 2-Ś/2007, 145–155, (2007).
- Kumar R., P. Pal: *Response surface-optimized Fenton's pretreatment for chemical precipitation of struvite and recycling of water through downstream nanofiltration*. Chemical Engineering Journal, **210**, 33–44, (2012).
- Kumar R., P. Pal: *Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches*. Journal of Cleaner Production, **43**, 59–70, (2013).
- Kumashiro K., H. Ishiwatari, Y. Nawamura: *A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation*, in: Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 12–13 March 2001.

Kumar R., P. Pal: Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 17453–17464, (2015).

Kumar R., P. Bhakta, S. Chakraborty, P. Pal: *Separating cyanide from coke wastewater by cross flow nanofiltration*. *Separation Science and Technology*, **46**, 2119–2127, (2011).

Kurniawan T.A., W.H. Lo, Y.S. Chan Gilbert: *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. *Journal of Hazardous Materials B*, **129**, 80–100, (2006).

Lahav O., M. Telzhensky, A. Zewuhn, Y. Gendel, J. Gerth, W. Calmano, L. Birnhack: *Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source*. *Separation and Purification Technology*, **108**, 103–110, (2013).

Larsen T.A., W. Gujer: *Separate management of anthropogenic nutrient solutions (human urine)*. *Water Science & Technology*, **34**(3-4), 87–94, (1996).

Larsen T.A., I. Peters, A. Alder, R. Eggen, M. Maurer, J. Muncke: *Reengineering the toilet for sustainable wastewater management*. *Environmental Science & Technology*, **35**, 192A–197A, (2001).

Le Corre K.S., E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons: *Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review*. *Environmental Science & Technology*, **39**, 433–477, (2009).

Lee S.I., S.Y. Weon, C.W. Lee, B. Koopman: *Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern*. *Chemosphere*, **51**, 265–271, (2003).

Lee S., C. Boo, M. Elimelech, S. Hong: *Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO)*. *Journal of Membrane Science*, **365** (1-2), 34–39, (2010).

Lemmens E., J. Ceulemans, H. Elslander, S. Vanassche, E. Brauns, K. Vrancken: *Best available techniques (BAT) for animal manure processing*. Academia Press, Ghent (2007).

Leyva-Ramos R., J.E. Monsivais-Rocha, A. Aragon-Pina, M.S. Berber-Mendoza, R.M. Guerrero-Coronado, P. Alonso-Davila : *Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite*. *Journal of Environmental Management*, **91**(12), 2662–2668, (2010).

Li M., X. Zhu, F. Zhu, G. Ren, G. Cao, L. Song: *Application of modified zeolite for ammonium removal from drinking water*. *Desalination*, **271**(1), 295–300, (2011).

Li X.Z., Q.L. Zhao: *Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer*. *Ecological Engineering*, **20**, 171–181, (2003).

- Li X.Z., Q.L. Zhao, X.D. Hao: *Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation*. Waste Management, **19**, 409–415, (1999).
- Lin S.H., C.D. Kiang: *Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant*. Journal of Hazardous Materials, **97**, 159–171, (2003).
- Lind B.B., Z. Ban, S. Byden: *Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite*. Bioresource Technology, **73** (2), 169–174, (2000).
- Liu B, A. Giannis, J. Zhang, W.-C.Victor, V.W.-C.Chang, J.-Y.Wang: *Characterization of induced struvite formation from source separated urine using seawater and brine as magnesium sources*. Chemosphere, **93**, 2738–2747, (2013).
- Liu J., Y. Su, Q. Li, Q. Yue, B. Gao: *Preparation of wheat straw based superabsorbent resins and their applications as adsorbents for ammonium and phosphate removal*. Bioresources Technology, **143**, 32–39, (2013).
- Liu Y.H., S. Kumar, J.H. Kwag, J.H. Kim, J.D. Kim, C.S. Ra: *Recycle of electrolytically dissolved struvite as an alternative to enhance phosphate and nitrogen recovery from swine wastewater*. Journal of Hazardous Materials, **195**, 175–181, (2011b).
- Liu Y.H., J.H. Kwag, J.H. Kim, C.S. Ra: *Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater*. Desalination, **277**, (1-3), 364–369, (2011a).
- Ma Z., Q. Li, Q. Yue, B. Gao, W. Li, X. Xu: *Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw*. Chemical Engineering Journal, **171**, (3), 1209–1217, (2011).
- Logan B.E., D. Call, S. Cheng, H.V. Hamelers, T.H. Sleutels, A.W. Jeremiasse: *Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter*. Environmental Science & Technology, **42**, (23), 8630–8640, (2008).
- McBean E.A., F.A. Rovers, G.J. Farquhar: *Solid Waste Landfill Engineering and Design*. Prentice Hall PTR, Englewood Cliffs, New Jersey, 521p, (1995).
- Malovanyy A., H. Sakalova, Y. Yatchyshyn, E. Plaza, M. Malovanyy: *Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process*. Desalination, **329**, 93–102, (2013).
- Maranon E., M. Ulmanu, Y. Fernandez, I. Anger, L. Castrillón: *Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff*. Journal of Hazardous Materials, **137**(3), 1402–1409, (2006).

- Marti N., A. Bouzas, A. Seco, J. Ferrer: *Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion process*. Chemical Engineering Journal, **141**, 67–74, (2008a).
- Marti N., J. Ferrer, A. Seco, A. Bouzas: *Optimisation of sludge line management to enhance phosphorus recovery in WWTP*. Water Research, **42**, 4609–4618, (2008b).
- Martinetti C.R., A.E. Childress, T.Y. Cath: *High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation*. Journal of Membrane Science, **331** (1-2), 31–39, (2009).
- Maurer M., W. Pronk, T.A. Larsen: *Treatment processes for source-separated urine*. Water Research, **40**, 3151–3166, (2006).
- Meghanath P., M. Srikanth: *Cow urine as a potential source for struvite production*. International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture, **3**, 49, (2014).
- Mi B., M. Elimelech: *Organic fouling of forward osmosis membranes: fouling reversibility and cleaning without chemical reagents*. Journal of Membrane Science, **348**, (1-2), 337–345, (2010).
- Mondor M., D. Ippersiel, F. Lamarche, L. Masse: *Fouling characterization of electrodialysis membranes used for the recovery and concentration of ammonia from swine manure*. Bioresource Technology, **100**, (2), 566–571, (2009).
- Mondor M., L. Masse, D. Ippersiel, F. Lamarche, D.I. Masse: *Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure*. Bioresource Technology, **99**, (15), 7363–7368, (2008).
- Mullin J.W: Crystallization, 3rd Edition, Oxford, (1993).
- Mumpton F.: *La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **96**, 3463–3470, (1999).
- Münch E.V., K. Barr: *Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams*. Water Research, **35**, (1), 151–159, (2001).
- Nelson B., J. Struble, G. McCarthy: *In vitro production of struvite by Bacillus pumilus*. Canadian Journal of Microbiology, **37**, 978–983, (1991).
- Nelson N.O., R.L Mikkelsen, D.L. Hesterberg: *Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant*. Bioresource Technology, **89**, 229–236, (2003).
- Nguyen N.C., S-S. Chen, H.-Y. Yang, N.T. Hau: *Application of forward osmosis on dewatering of high nutrient sludge*. Bioresource Technology, **132**, 224–229, (2013).

- Norddahl B., K.V. Christensen, V. Horn, M. Larsson, J.H. duPreez: *A membrane contactor for ammonia stripping, pilot scale experience and modeling*. Desalination, **199**, 172–174, (2006).
- Ochlinger K.N.: *Struvite precipitation kinetics*. CEEP Scope Newsletter, **36**, 6-8, (2000).
- Ohlinger K.N., T.M. Younga, E.D. Schroedera: *Predicting struvite formation in digestion*. Water Research, **32**, 12, (1998).
- Oleszkiewicz J.: *Eksploracja składowisk odpadów. Poradnik decydena*. Lem Projekt, Kraków (1999).
- Otterpohl R.: *Options for alternative types of sewerage and treatment systems directed to improvement of the overall performance*. Water Science & Technology, **45**(3), 149–158, (2002).
- Ozturk I., M. Altinbas, I. Koyuncu, O. Arikan, C. Gomec-Yangin: *Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates*. Waste Management, **23**, 441–446, (2003).
- Parsons S.A., *Struvite precipitation*. Scope Newsletter, **41**, 15–22, (2001).
- Parsons S.A., J.D. Doyle: *Struvite scale formation and control*. Water Science and Technology, **49**(2), 177–182, (2004).
- Pastor L., D. Mangin, R. Barat, A. Seco: *A pilot scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process*. Bioresource Technology, **99**, 6285–6291, (2008).
- Pastor L., D. Mangin, J. Ferrer, A. Seco: *Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant*. Bioresource Technology, **101**(1), 118–125, (2010).
- Perez Rodriguez J.L. C. Maqueda, J. Lebrato, M.I. Carretero: *Influence of clay minerals as a supports in anaerobic digestors, in the precipitation of struvite*. Water Research, **26**, 497–506, (1992).
- Perez Rodriguez J.L., C. Maqueda, J. Lebrato: *Study of struvite precipitation in anaerobic digesters*. Water Research, **28**, 2, 411–416, (1994).
- Pronk W., M. Biebow, M. Bolle: *Electrodialysis for recovering salts from a urine solution containing micropollutants*. Environmental Science & Technology, **40**(7), 2414–2420, (2006).
- Pronk W., H. Palmquist, M. Biebow, M. Boller: *Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine*. Water Research, **40**(7), 1405–1412, (2006a).
- Ptak B., K. Miksch: *Usuwanie wysokich stężeń azotu amonowego z wód nadosadowych metodą strącania chemicznego*. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Kraków (2007).

- Quan X., F. Wang, Q. Zhao, T. Zhao, J. Xiang: *Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor*. Journal of Hazardous Materials, **170**(2), 983–988, (2009).
- Quant B., K. Olanczuk-Neyman, S. Fudala-Książek, A. Łuczkiwicz, E. Kulbat, K. Czerwionka: Wpływ dodatku odcieków ze składowisk odpadów komunalnych na efektywność pracy komunalnej oczyszczalni ścieków – badania modelowe, Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej. - T. 1, Wyd. Komitet Inżynierii Środowiska PAN (2009).
- Quintana M., M.F. Colmenarejo, J. Barrera, E. Sánchez, G. García, L. Travieso, R. Borja: *Removal of phosphorus through struvite precipitation using a byproduct of magnesium oxide production (BMP): effect of the mode of BMP preparation*. Chemical Engineering Journal, **136**(2–3), 204–209, (2008).
- Quintana M., E. Sánchez, M.F. Colmenarejo, J. Barrera, G. García, R. Borja: *Kinetics of phosphorus removal and struvite formation by the utilization of byproduct of magnesium oxide production*. Chemical Engineering Journal, **111**(1), (2005).
- Rauch W., D. Brockmann, I. Peters, T.A. Larsen, W. Gujer: *Combining urine separation with waste design: an analysis using a stochastic model for urine production*. Water Research, **37**, 681–689, (2003).
- Ronteltap M., M. Maurer, W. Gujer: *Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine*. Water Research, **41**, 977–984, (2007).
- Ronteltap M., M. Biebow, M. Maurer, W. Gujer: Thermodynamics of struvite precipitation in source separated urine. In: Second International Symposium on Ecological Sanitation, IWA, Lubeck, Baltic Sea, Germany, 463–470, (2003).
- Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2007).
- Rossi L., J. Lienert, T.A. Larsen: *Real-life efficiency of urine source separation*. Journal of Environmental Management, **90**, 1909–1917, (2009).
- Ryu H.-D., D. Kim, S.-I. Lee: *Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater*. Journal of Hazardous Materials, **156**, 163–169. (2008).
- Salutsky M.L., M.G. Duseh, K.M. Ries, J.J. Shapiero: *Ultimate disposal of phosphate from wastewater by recovery as fertilizer*. Chemical Engineering Progress Symposium Series, **107**(67), 54–62, (1970).
- Sarioglu, M.: *Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite*. Separation and Purification Technology, **41**(1), 1–11, (2005).

Seckler M.M., M.L.J. Van Leeuwen, O.S.L. Bruinsma, G.M. Van Rosmalen: *Phosphate removal in fluidized bed. Process optimization*. Water Research, **30**, 7, 1589–1596, (1996).

Sibbel U., O. Maazuza: *Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation*. Bioresource Technology, 100, 3236–3244, (2009).

Siegrist H.: *Nitrogen removal from digester supernatants comparison of chemical and biological methods*. Water Science & Technology, 34, 399–406, (1996).

Skalmowski K., L. Dindorf: Inwestycje komunalne w ochronie środowiska - poradnik inwestora. Cz. 3 Gospodarowanie odpadami. NFOŚiGW, PROEKO (1995).

Smith D.P., N.T. Smith: *Anaerobic-ion exchange (AN-IX) process for local-scale nitrogen recovery from wastewater*. Bioresource Technology, 196, 324–33, (2015).

Soares A., M. Veeram , F. Simoes, E. Wood, S.A. Parsons, T. Stephenson: *Bio-Struvite: A New Route to Recover Phosphorus from Wastewater*. CLEAN – Soil, Air, Water , **42**, 7, 994 – 997, (2013).

Stratful I., M.D. Scrimshaw, J.N. Lester: *Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate*. Water Research, **35**, 17, 419–4199, (2001).

Suschka J., E. Kowalski, S. Popławski: *Various structures of struvite crystals*. Archives of Environmental Protection, **31**, 2, 27–42, (2005).

Suzuki K., Y. Tanaka, K. Kuroda, D. Hanajima, Y. Fukumoto: *Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization*. Bioresource Technology, **96**, 1544–1550, (2005).

Tabassum S., L. You, C. Lina, C. Li, Z. Zhang: *Efficient nitrification treatment of comprehensive industrial wastewater by using Novel Mass Bio System*. Journal of Cleaner Production, **172**, 368–384, (2018).

Tang C.J., P. Zheng, C.H. Wang, Q. Mohmmmod, J.Q. Zhang, X.G. Chen, L. Zhang, J.W. Chen: *Performance of high-loaded anammox UASB reactors containing granular sludge*. Water Research, **45**, 135–144, (2011).

Tchobanoglous G., H. Theisen, S.A. Vigil: Integrated Solid Waste Management: Engineering Principle and Management Issue. McGraw Hill Inc., New York, (1993) treated municipal and landfill wastewaters. Water Science & Technology, **46**, 271–278, (1993).

Thygesen O., M.A.B. Hedegaard, A. Zarebska, C. Beleites, C. Krafft: *Membrane fouling from ammonia recovery analyzed by ATR-FTIR imaging*. Vibrational Spectroscopy, **72**(0), 119–123, (2014).

Tomazovic B., T. Ceranic, G. Sijaric: *The properties of the NH₄-clinoptilolite. Parts 1 and 2*. Zeolites, **16**, 301–312, (1996).

- Tsitsishvili G.V.: Natural zeolites. Ellis Horwood, (1992).
- Tunay O., I. Kabdasli, D. Orhon, S. Kolcak: *Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters*. Water Science & Technology, **36**, 225–228, (1997).
- Türker M., I. Celen: *Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate*. Journal of Hazardous Materials, **131**(1-3), 79–83, (2006).
- Türker M., I. Celen: *Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate*. Bioresource Technology, **98**(8), 1529–1534, (2007).
- Udert K.M., C.A. Buckley, M. Wachtera, C.S. McArdeella, T. Kohnd, L. Strandea, H. Zolliga, A. Huga, A. Obersone, B. Etter: Technologies for the treatment of source-separated urine in the Thekwini municipality. In Proceedings of the WISA Biennial. Conference: Mbombela, Mpumalanga, South Africa, (2014).
- Udert K.M., T.A. Larsen, M. Biebow, W. Gujer: *Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system*. Water Research, **37**(11), 2571–2582, (2003).
- Ueno Y., M. Fujii: Three years operating experience selling recovered struvite from full – scale plant. Paper presented at 2nd International Conference on Recovery of phosphates from sewage and Animal wastes, Holland, March 12-13/01, (2001).
- Uludag-Demirer S., G.N. Demirer, S. Chen: *Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation*. Process Biochemistry, **40**, 3667–3674, (2005).
- United Nations Environment Programme: Green economy and trade: trends, challenges and opportunities. United Nations Environment Programme: Nairobi, Kenya, (2013). (<http://www.unep.org/greeneconomy/GreenEconomyandTrade/GreenEconomyandTradeReport/tabid/106194/language/en-US/Default.aspxbioenergy-and-sustainability/detail/fi/c/7295/> (2008)).
- Urbaniak M.: Przerób i wykorzystanie osadów ze ścieków komunalnych. Ekoinżynieria. Lublin, (1997).
- Uysal A., S. Demir, E. Sayilgan, F. Eraslan, Z. Kucukyumuk: *Optimization of struvite fertilizer formation from bakers yeast wastewater: growth and nutrition of maize and tomato plants*. Environmental Science and Pollution Research, **21**, 3264–3274, (2014).
- Van der Star W.R.L., W.R. Abma, D. Bolmmers, J. Mulder, T. Tokutomi, M. Strous, C. Picoreanu, M.C.M. van Loosdrecht: *Startup of reactors for anoxic ammoniumoxidation: Experiences from the first full-scale Anammox reactor in Rotterdam*. Water Research, **41**, 4149–4163, (2007).

- Van Loosdrecht M.C.M., M. Jetten: *Microbiological conversions in nitrogen removal*. Water Science & Technology, **38**, 1–7, (1998).
- Vaneeckhaute C., G. Ghekiere, E. Michels, P.A. Vanrolleghem, F.M.G. Tack, E. Meers: *Assessing nutrient use efficiency and environmental pressure of macro-nutrients in bio-based mineral fertilizers: a review of recent advances and best practices at field scale*. Advances in Agronomy, **128**, 137–180, (2014).
- Vaneeckhaute C., E. Meers, E. Michels, G. Ghekiere, F. Accoe, F.M.G. Tack: *Closing the nutrient cycle by using bio-digestion waste derivatives as synthetic fertilizer substitutes: a field experiment*. Biomass & Bioenergy, **55**, 175–189, (2013).
- Vaneeckhaute, C.: Nutrient recovery from bio-digestion waste: From field experimentation to model-based optimization. Joint Ph.D. Dissertation, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium, and Faculte' des Sciences et de Ge'nie, Universite' Laval, Que'bec, Canada, 2015
- Waste Biomass Valor, **8**, 21–40, 123, (2017).
- Vinneras B., H. Jonsson: *The performance and potential of fecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater*. Bioresource Technology, **84**, 275–282. (2002)
- Wang K., S. Wang, R. Zhu, L. Miao, Y. Peng: *Advanced nitrogen removal from landfill leachate without addition of external carbon using a novel system coupling ASBR and modified SBR*. Bioresource Technology, **134**, 212–218, (2013).
- Wang S., Y. Peng: *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, **156**(1), 11–24, (2010).
- Wang Y., X. Cao, X. Meng, D. Li, J. Zhang: *Effect of Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ in sludge dewatering filtrate on struvite formation*. China Water Wastewater, **23**(19), 6–9, (2007).
- Warmadewanthi, J.C. Liu: *Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater*. Separation and Purification Technology, **64**, 368–373, (2009).
- Wang W., X. Ren, K. Yang, Z. Hu, S. Yuan: *Inhibition of ammonia on anaerobic digestion of synthetic coalgasification wastewater and recovery using struvite precipitation*. Journal of Hazardous Materials, **340**, 152–159, (2017).
- Westerman P.W., L.M. Safley, J.C. Barker: Crystalline build-up in swine and poultry recycle flush systems Agricultural Waste Utilization and Management, Proceedings of the 5th International Symposium on Agricultural Wastes, 613-623, (1985).
- Widiastuti N., H. Wu, H.M. Ang, D. Zhang: *Removal of ammonium from greywater using natural zeolite*. Desalination, **277**(1), 15–23, (2011).

Wilsenach J.A., C. Schuurbiers, M. van Loosdrecht: *Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation*. Water Research, **41**, 458–466, (2007).

Wilsenach J.A., M. Van Loosdrecht: *Impact of separate urine collection on wastewater treatment systems*. Water Science & Technology, **48**(1), 103–110, (2003).

www.branchenv.com/air_strippers/air_strippers.html

www.vcmestverwerking.be/informationfiles/Bijlage_02_Karakterisatiedigestaten_POVLT.pdf. (in Dutch) Digestate as alternative for chemical fertilizers: Physical, chemical and microbiological characterization of digestates; West Flemish experimental Center for Agriculture: Flanders, Belgium (2007).

Xie M., H. Kyong, H.K. Shon, S.G. Gray, M. Elimelech: *Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction*. Water Research, **89**, 210–221, (2016).

Xie M., L.D. Nghiem, W.E. Price, M. Elimelech: *A forward osmosis membrane distillation hybrid process for direct sewer mining: system performance and limitations*. Environmental Science & Technology, **47**(23), 13486–13493, (2013).

Xie M., L.D. Nghiem, W.E. Price, M. Elimelech: *Toward resource recovery from wastewater: extraction of phosphorus from digested sludge using a hybrid forward osmosis membrane distillation process*. Environmental Science & Technology Letters, **1**(2), 191–195, (2014).

Xie Z., T. Duong, M. Hoang, C. Nguyen, B. Bolto: *Ammonia removal by sweep gas membrane distillation*. Water Research, **43**(6), 1693–1699, (2009).

Xue, W., T. Tobino, F. Nakajima, K. Yamamoto: *Seawater-driven forward osmosis for enriching nitrogen and phosphorous in treated municipal wastewater: effect of membrane properties and feed solution chemistry*. Water Research, **69**, 120–130, (2015).

Yetilmezsoy K., Z. Sapci-Zengin: *Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer*. Journal of Hazardous Materials, **166**, 260–269, (2009).

Yilmazel Y.D., G.N. Demirer: *Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure*. Environmental Technology, **32**, 783–794, (2011).

Xiao Y., Y. Zheng, S. Wu, Z.-H. Yang, F. Zhao: *Nitrogen recovery from wastewater using microbial fuel cells*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, **10**(1), 185–191, (2016).

Wang Y., S. Liu, Z. Xu, T. Han, S. Chuan, T. Zhu: *Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite*. Journal of Hazardous Materials, **136**, 735–740, (2006).

- Zarebska A., D.R. Nieto, K.V. Christensen, B. Norddahl: *Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: fouling characterization and mechanism*. Water Research, **56**, 1–10, (2014).
- Zengin G., T. Ölmez, S. Dogruel, I. Kabdasli, O. Tünay: *Assessment of source based nitrogen removal alternatives in leather tanning industry wastewater*. Water Science & Technology, **45**, 205–215, (2002).
- Zhang D., Y. Chen, G. Jilani, W. Wu, W. Liu, Z. Han: *Optimization of struvite crystallization protocol for pre-treating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants*. Bioresource Technology, **116**, 386–395, (2012).
- Zhang F., J. Li, Z. He: *A new method for nutrients removal and recovery from wastewater using a bioelectrochemical system*. Bioresource Technology, **166**, 630–634, (2014).
- Zhang J., Q. She, V. Chang, C.Y. Tang, R.D. Webster: *Mining nutrients (N, K, P) from urban source-separated urine by forward osmosis dewatering*. Environmental Science & Technology, **48**(6), 3386–3394, (2014).
- Zhang Y., E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen, *Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electrodialysis*. Environmental Science & Technology, **47**(11), 5888–5895, (2013).
- Zhang T., L. Ding, H. Ren: *Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation*. Journal of Hazardous Materials, **166**, 911–915, (2009).
- Zhao Q., Y. Liu: *State of the art of biological processes for coal gasification wastewater treatment*. Biotechnology Advances, **34**, 1064–1072, (2016).
- Zhao Z.-P., L. Xu, X. Shang, K. Chen: *Water regeneration from human urine by vacuum membrane distillation and analysis of membrane fouling characteristics*. Separation and Purification Technology, **118**, 369–376, (2013).
- Zolliga H., A. Huga, A. Obersone, B. Etter: *Technologies for the treatment of source-separated urine in the Thekwini municipality*. In Proceedings of the WISA Biennial Conference: Mbombela, Mpumalanga, South Africa, (2014).
- Żygadło M.: *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, (2002).