

ANALÝZA ZNOVUZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU SRÁŽENÍM STRUVITU Z KALOVÝCH VOD NA VYBRANÝCH ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD

EVA SÝKOROVÁ^a, JIŘÍ WANNER^a a ONDŘEJ BENEŠ^b

^a Ústav technologie vody a prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^b Veolia Voda Česká republika, a. s., Pařížská 11, 110 00 Praha 1

eva.sykorova@vscht.cz

Došlo 13.3.13, přijato 6.6.13.

Klíčová slova: struvit, opětovné získávání fosforu, výtěžnost sráženiny, kalová voda

Úvod

Odstraňování fosforu z odpadních vod (OV) má již bohatou historii a je na čistírnách odpadních vod (ČOV) zavedeno především z důvodů snižování koncentrace fosforu ve vyčištěné odpadní vodě, čímž je eliminována zvýšená eutrofizace vodních zdrojů a také provozní problémy, kdy tvorba nárůstu sráženiny struvitu v trubních systémech či strojním vybavení (např. odstředivky) vede k zhoršování funkce čistírny odpadních vod.

S rostoucím počtem obyvatel planety Země roste potřeba po surovinách a s ní spojená potřeba hnojiv, čímž je zvyšována spotřeba přírodních zásob fosforu, které začínají rapidně ubývat. V současné době je na výrobu hnojiv využíváno 80 % vytěženého fosforu^{1,2}. Spotřeba fosforečnanových hnojiv v Evropské unii je více jak 1,2 milionů tun fosforu za rok³. V celosvětovém měřítku bylo za rok 2012 vytěženo 210 milionů tun fosforečnanových hornin⁴. Stávající zásoby fosforu budou při současné světové spotřebě do 100–120 let vyčerpány^{4–6}. Těžba fosforu bude ovšem brzy náročnější a dražší z důvodů zhoršující se dostupnosti ložisek a narůstající kontaminace kadmiiem a uranem⁷. Vlivem koloběhu fosforu v přírodě dochází k jeho ztrátám také vyluhováním rozpustných forem fosforu do povrchových a podzemních vod, které jsou unášeny do moře, kde je fosfor ukládán v podobě nerozpustných fosforečnanů v hlubinných sedimentech.

Vzhledem k výše zmíněným faktům je nutné zaměřit se na možnosti recyklace fosforu z obnovitelných zdrojů a na jeho následné opětovné využití. Potenciálními zdroji pro získávání fosforu jsou odpadní vody, produkty anaerobní stabilizace kalů, zvířecí či lidské výkaly a zbytky potravy a rostlin^{1,6}. Existují tři hlavní přístupy k znovuzískávání fosforu – srážení z kapalně fáze, mokré chemické

procesy a termické (metalurgické) zpracování kalů. Pro znovuzískávání fosforu na ČOV jsou preferovány vedlejší proudy čištění odpadních vod, především kalová voda (KV)⁸. Srážením struvitu z kalové vody po anaerobní stabilizaci kalu může být znovuzískáno až 90 % fosforečnanového fosforu ($P-PO_4^{3-}$) a 50–80 % celkového fosforu ($P_{celk.}$)^{9,10}. Vysoké koncentrace fosforu, uvolněné po anaerobní stabilizaci čistírenského kalu, přináší problém s inkrustací a abrazí procesních zařízení kalového hospodářství. Řízené snižování koncentrace fosforu je tudíž v tomto stupni ČOV žádoucí.

Za zvýšené hodnoty pH dochází přidavkem solí Mg^{2+} ($MgCl_2$, MgO či $Mg(OH)_2$) do kalových vod, vznikajících odvodněním anaerobně stabilizovaného kalu, ke vzniku krystalů struvitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Struvit je málo rozpustná krystalická sráženina, fosfor a dusík jsou z něj pomalu uvolňovány, a je proto vhodným produktem odstraňování fosforu z odpadních vod, který lze dále využít jako hnojivo v zemědělství¹¹. Účinnost srážení struvitu závisí především na molárním poměru $Mg:NH_4:P$ a na hodnotě pH kalové vody¹⁰. V laboratorních testech srážení struvitu z kalové vody po odvodňování vyhnílého kalu uvádí Evans¹² pro maximální účinnost znovuzískávání fosforu molární poměr $Mg:P$ 1,3:1. Vhodný molární poměr $N:P$ pro srážení struvitu je roven 3:1 (cit.¹³). Optimální hodnota pH pro krystalizaci struvitu je dle Evanse¹² rovna 9, dle Münch a Barr¹⁰ stačí dosáhnout hodnoty 8,5. Hodnota pH může být v procesu navyšována přidavkem alkalických solí či vhněním vzduchu.

Experimentální část

Na vybraných čistírnách odpadních vod (A–D) byla odebrána kalová voda neboli fugát po odstředění stabilizovaného kalu a byl proveden laboratorní test stanovení srážecího potenciálu a výtěžnosti struvitu z příslušné kalové vody. Všechny vybrané ČOV mají kapacitu více jak 100 000 ekvivalentních obyvatel a v kalovém hospodářství mají zařazenu anaerobní stabilizaci kalu s odvodněním na odvodňovací odstředivce. Průměrné koncentrace celkového fosforu a amoniakálního dusíku ($N_{amon.}$) ve fugátech po odvodnění stabilizovaného kalu jsou uvedeny v tab. I.

Srážení struvitu z kalové vody bylo prováděno na šestimístním koagulačním míchadle po dobu 24 hodin. Do míchaných cel s pomalým mícháním 25–30 otáček za minutu (rpm), naplněných vzorkem reálné kalové vody o objemu 800 ml byl kontinuálně přiváděn vzduch (144 l h^{-1} , hrubá bublina). Koncentrace fosforu a amoniakálního dusíku nebyly ve vzorcích kalové vody nijak upravovány, pouze v případě nízké koncentrace hořčíku, bylo na počátku testu nadávkováno srážecí činidlo $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ v takovém množství, aby vstupní molární poměr $Mg:P$ převyšoval hodnotu 1,3.

V daných časových intervalech byla měřena teplota a hodnota pH pomocí pH metru s kombinovanou elektrodou. Po ukončení testu byla sráženina odseparována na odstředivce (5000 rpm, 20 °C, 12 min) a vysušena při tep-

Tabulka I

Průměrné koncentrace celkového fosforu a amoniakálního dusíku v kalové vodě

Koncentrace	ČOV A	ČOV B	ČOV C	ČOV D
$\rho(\text{P}_{\text{celk.}})$, mg l ⁻¹	4	15	15	37
$\rho(\text{N}_{\text{amon.}})$, mg l ⁻¹	380	1150	415	1390

Tabulka II

Vstupní parametry testovaných kalových vod před srážecím testem

Parametr	ČOV A		ČOV B		ČOV C		ČOV D	
	1	2	1	2	1	2	1	2
V (KV), l	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,8	0,8
pH	7,5	7,5	8,1	8,1	8,0	8,1	8,6	8,6
t, °C	13,1	15,1	15,6	15,8	14,7	15,4	14,9	14,7
$\rho(\text{P}_{\text{celk.}})$, mg l ⁻¹	2,5		7,0		12,3		27,0	
$\rho(\text{P-PO}_4^{3-})$, mg l ⁻¹	1,7		4,2		8,1		19,3	
$\rho(\text{Mg})$, mg l ⁻¹	66,8		24,9		37,0		25,6	
molární poměr Mg:P	35	35	5,9	5,4	3,8	3,8	1,3	1,3
$\rho(\text{N}_{\text{amon.}})$, mg l ⁻¹	501		1151		692		1188	
CHSK, mg l ⁻¹	468		947		486		2450	
NL, mg l ⁻¹	192		316		485		640	

lotě laboratoře (20 °C). Elementární analýzou bylo stanoveno složení sraženiny, prvky Mg, P, Ca, Fe, Al a těžké kovy pomocí rentgenové fluorescenční analýzy, dusík spalováním v proudu kyslíku při 1200 °C. Sraženina byla dále podrobena mikroskopické analýze (mikroskop Olympus BX51-RFAA s digitálním fotoaparátem Olympus E410), fotografie byly snímány programem QuickPHOTO Pro 2.3. Ve vstupní kalové vodě a fugátu získaném po srážecím testu byla stanovena koncentrace P-PO₄³⁻, P_{celk.}, N_{amon.}, Mg, CHSK, a nerozpuštěných látek (NL). Koncentrace fosforu byla stanovována spektrofotometricky dle normy ČSN EN ISO 6878 (cit.¹⁴), koncentrace amoniakálního dusíku spektrofotometricky Nesslerovou metodou¹⁵, CHSK spektrofotometricky dle normy ČSN ISO 15705 (cit.¹⁶) a koncentrace NL gravimetricky (sušeno 2 h při

105 °C). Koncentrace hořčíku byla stanovena metodou atomové absorpční spektrofotometrie.

Výsledky a diskuse

Hodnocení sledovaných parametrů

V testovaných kalových vodách byly naměřeny poměrně nízké vstupní koncentrace fosforu (viz tab. II), obvykle se tato koncentrace v kalových vodách pohybuje až ve stovkách mg l⁻¹. Díky vysokému rozdílu mezi vstupní koncentrací hořčíku a fosforu byl molární poměr Mg:P značně vyšší, než je běžné pro krystalizaci struvitu (optimální hodnota 1,3–1,6)^{10,17}.

Tabulka III

Výstupní parametry testovaných kalových vod po 24 h srážecím testu

Parametr	ČOV A		ČOV B		ČOV C		ČOV D	
	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	8,7	8,7	8,9	9,0	8,9	8,9	9,1	9,2
t, °C	19,3	19,4	19,7	20,3	17,5	17,6	19,0	19,3
$\rho(\text{P}_{\text{celk.}})$, mg l ⁻¹	1,3	1,3	3,0	4,5	6,5	6,5	15,0	16,0
$\rho(\text{P-PO}_4^{3-})$, mg l ⁻¹	0,7	0,5	2,9	2,1	5,3	5,9	9,3	9,2
$\rho(\text{Mg})$, mg l ⁻¹	56,2	57,0	25,8	24,4	43,1	40,8	22,4	22,8
$\rho(\text{N}_{\text{amon.}})$, mg l ⁻¹	453	491	874	931	398	369	628	866
CHSK, mg l ⁻¹	476	442	912	696	335	342	1969	1753

Tabulka IV

Výtěžnost struvitu srážením z testovaných kalových vod

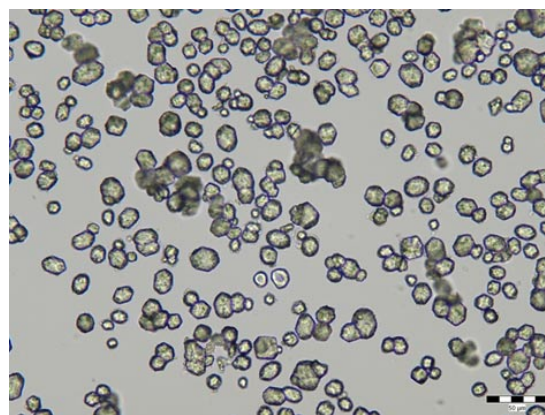
Parametr	ČOV A		ČOV B		ČOV C		ČOV D	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Účinnost odstranění P-PO_4^{3-} , %	61	68	31	49	34	28	51	52
Výtěžnost sraženiny, kg m^{-3}	0,64	0,78	0,2	0,24	0,3	0,34	0,49	0,55
Struvit ve sraženině, %	4	8	34	24	13	20	65	15

Hodnota pH během srážecí reakce vzrůstala až do ustavení rovnováhy díky vhánění vzduchu do reakčních cel, resp. stripováním CO_2 , a bylo dosaženo dle literatury (cit. ^{10,12}) optimální hodnoty pH pro srážení struvitu z kalové vody. Průměrně bylo ze všech srážecích testů za daných podmínek odstraněno 55 % P-PO_4^{3-} , 45 % $\text{P}_{\text{celk.}}$, 33 % Mg, 25 % $\text{N}_{\text{amon.}}$ a 19 % CHSK. Sledované parametry na konci srážecích testů jsou uvedeny v tab. III.

Ve srážecích testech v kalové vodě ČOV A bylo při vstupní koncentraci hořčíku 67 mg l^{-1} a fosforu $1,7 \text{ mg l}^{-1}$ vysráženo až 68 % fosforečnanového fosforu, z toho však bylo získáno pouze 8 % jako struvit (tab. IV). Kvantifikace struvitu ve vzniklé sraženině byla vypočtena z výsledků elementární analýzy sraženiny (viz tab. V) na základě zastoupení limitujícího prvku Mg či P. Z dříve prováděných testů srážení struvitu bylo zjištěno, že vyšší koncentrace hořčíku nemají negativní vliv na proces srážení¹³. Nízká výtěžnost struvitu je připisována příliš nízké vstupní koncentraci fosforečnanového fosforu (v případě ČOV A pouze $1,7 \text{ mg l}^{-1}$), která navyšuje hodnotu molárního poměru N:P a negativně tak ovlivňuje účinnost srážení struvitu.

Hodnocení kvality vzniklých krystalů struvitu ve sraženině

Přítomnost krystalů struvitu ve sraženině byla ověřována mikroskopickou analýzou. Jak je patrné z obr. 1 a 2,



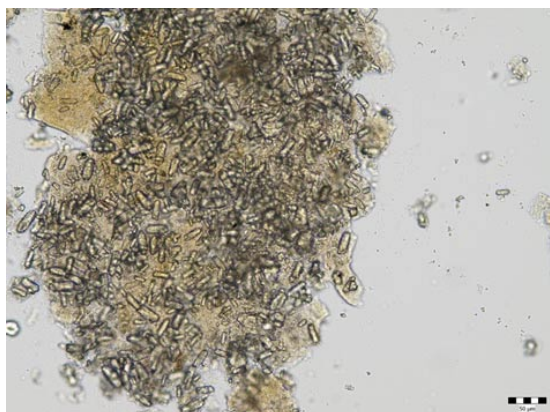
Obr. 1. Amorfni sraženina fosforečnanu vápenatého vzniklá srážením kalové vody z ČOV A, měřítko 50 μm

Tabulka V

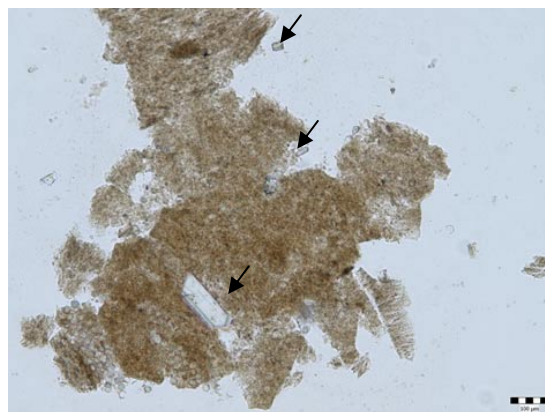
Zastoupení prvků ve sraženině dle elementární analýzy

Parametr	ČOV A		ČOV B		ČOV C		ČOV D	
	1	2	1	2	1	2	1	2
m(sraženina), g	0,4872	0,6031	0,1522	0,1825	0,2213	0,1594	0,3557	0,4167
Mg, %	3,7	4,0	4,6	3,2	1,2	2,0	6,4	1,5
P, %	0,5	1,0	4,3	3,1	5,1	5,9	15,8	4,5
N, % ^a	NS	2,0	NS	NS	NS	NS	27,3	NS
Ca, %	90	86	73	78	60,1	59,1	24,5	7,0
Fe, %	1,8	2,9	5,1	4,8	1,8	7,8	9,1	9,4
Al, %	0,3	0,4	1,2	1,7	0,3	0,7	1,8	1,9
Cu, %	0	0	0	0	0	0	0,6	0,1
Ni, %	0,2	0	0	0	0	0,1	0	0
Cr, %	0,2	0	0	0	0	0	0	0
Zn, %	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1

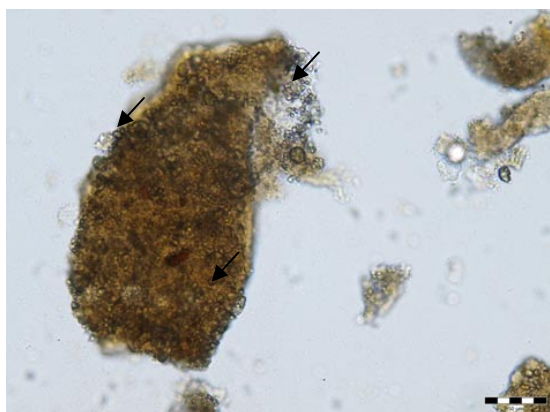
^a NS – nestanoven pro nedostatek vzorku



Obr. 2. Krystaly struvitu vzniklé srážením kalové vody z ČOV B, měřítko 50 μm



Obr. 4. Krystaly struvitu vzniklé srážením kalové vody z ČOV D; měřítko 100 μm



Obr. 3. Krystaly struvitu vzniklé srážením kalové vody z ČOV C, měřítko 50 μm

krystaly struvitu (typický lichoběžníkový tvar, viz obr. 4) byly přítomny v různé velikosti ve všech sraženinách vyjma ČOV A. V tomto případě se zřejmě jedná o amorfni sraženinu fosforečnanu vápenatého (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), soudě dle vysoké koncentrace vápníku ve sraženině (tab. V). Jednoznačnou identifikaci krystalické fáze lze provést metodou rentgenové práškové difrakce, avšak tato metoda nebyla bohužel použita.

Velikost krystalů je důležitá především při využití sraženiny v zemědělství. Z větších krystalů se budou N a P pomaleji uvolňovat do půd a budou tak přínosnějším hnojivem. Velikost a s ní spojená četnost krystalů se odvíjí od vstupní koncentrace fosforu, dusíku, vápníku a rychlosti míchání. Vysoké vstupní koncentrace vápníku a nízké koncentrace fosforu favorizují srážení fosforečnanů vápníku, jako je tomu u kalové vody z ČOV A. Porovnáme-li obr. 2 a 3, v kalové vodě z ČOV B byly získány větší krystaly struvitu, než v kalové vodě z ČOV C, přestože vstupní koncentrace fosforu byla u kalové vody na ČOV B téměř o polovinu nižší. Roli zde hraje molární poměr N:P, který je příznivější v případě ČOV B, a ovlivňuje tak pozitivně

velikost vzniklých krystalů struvitu. Další faktor ovlivňující velikost krystalů jsou otáčky míchadla. Při delší době reakce mohou být vlivem míchadla vzniklé krystaly struvitu rozbíjeny¹³. Největší krystaly struvitu (až 100 μm) byly získány srážením kalové vody na ČOV D, pozitivní vliv zde měla vyšší vstupní koncentrace fosforu a vstupní molární poměr N:P.

Zastoupení těžkých kovů (viz tab. V) bylo negativní či pod limitními koncentracemi danými Vyhláškou 474/2000 Sb. (cit.¹⁸). Sraženina tudíž nemá negativní vliv na životní prostředí a lze ji aplikovat v zemědělství.

Hodnocení výtěžnosti struvitu z testovaných kalových vod

Obecně lze konstatovat, že testované kalové vody mají srážecí potenciál pro vznik obnovitelného zdroje fosforu, krystalů struvitu. Výtěžnosti krystalů jsou však velmi nízké. Tento fakt je připisován příliš nízké vstupní koncentraci fosforečnanového fosforu v kalové vodě (viz tab. I a II), která je zapříčiněna zejména řízeným srážením fosforu na ČOV přidavkem železitých solí. Tento proces je na ČOV prováděn s cílem nepřekročit limitní koncentrace fosforu, dané platným rozhodnutím o vypouštění odpadních vod do vod povrchových v souladu s nařízením vlády č. 61/2003 Sb. v platném znění. Další částečný efekt na nižší účinnost srážení struvitu může vykazovat i přidavek flokulantu před odvodňováním stabilizovaného kalu, který umožňuje vyšší retenci fosforu v kalu. V souhrnu je tak v kalové vodě na sledovaných ČOV koncentrace fosforečnanů příliš nízká pro zajištění optimálních poměrů Mg:P a N:P pro maximalizaci tvorby struvitu. Ovšem po začlenění procesu srážení struvitu je možné počítat s celkovou redukcí koncentrace fosforu na ČOV a s postupným omezením dávky železitých solí, dávkovaných částečně právě pro snížení koncentrace fosforu, vracejícího se do linky s kalovou vodou. Tímto způsobem lze postupně nalézt optimální variantu provozu, zajišťující minimalizaci environmentálního zatížení, které přináší dávkování železitých

solí s efektem zasolení vypouštěných odpadních vod. Současně tak mohou být nastaveny i optimální podmínky pro uvolňování fosforečnanů z organické hmoty anaerobně stabilizovaného kalu v procesu odvodňování. Intenzifikací technologie, tj. srážením neředěných kalových vod po anaerobní stabilizaci přebytečného kalu, omezením dávky železitých koagulantů, příp. flokulantů při odvodňování stabilizovaného kalu, přítomností krystalizačních jader v reaktoru aj., je možné produkci struvitu mnohonásobně navýšit.

Závěr

Opětovné získávání fosforu srážením struvitu z kalových vod vede ke snížení negativního jevu zanášení trubního vedení i strojního vybavení sítí kalového hospodářství na čistírnách odpadních vod. Je možné, že technologie znovuzískávání fosforu bude v budoucnosti povinnou součástí kalového hospodářství velkých čistíren odpadních vod. Zavedení technologie srážení struvitu je však nákladnou investicí. Je zapotřebí detailně zvážit konkrétní provozní úspory, zejména snížení dávky koagulantu, a výnosy z prodeje struvitu, využitelného jako hnojivo v zemědělství, oproti investičním nákladům, nárůstu spotřeby energie a srážecího činidla.

Testované kalové vody mají určitý srážecí potenciál pro vznik krystalů struvitu. Za laboratorních podmínek srážení, tj. míchání 25–30 rpm, přívod vzduchu 144 l h^{-1} a srážecí činidlo $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, bylo získáno na ČOV A $0,71 \text{ kg m}^{-3}$ sraženiny, z toho 6 % tvořily krystaly struvitu a zbytek amorfni fosforečnan vápenatý. Na ČOV B bylo získáno $0,22 \text{ kg m}^{-3}$ sraženiny, z toho 29 % tvořily krystaly struvitu, na ČOV C $0,32 \text{ kg m}^{-3}$ sraženiny, z toho 17 % tvořily krystaly struvitu a na ČOV D bylo získáno $0,52 \text{ kg m}^{-3}$ sraženiny, z toho 40 % tvořily krystaly struvitu. Přítomnost krystalů struvitu byla potvrzena mikroskopickou analýzou ve všech testovaných kalových vodách mimo ČOV A. Velikost krystalů se pohybovala od 10 po $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Nízká výtěžnost struvitu je připisována příliš nízké vstupní koncentraci fosforečnanového fosforu v testovaných kalových vodách, danou použitím koagulantů a částečně též intenzifikací odvodnění stabilizovaného kalu dávkováním flokulantů. Na sledovaných ČOV je koncentrace fosforečnanů v kalových vodách příliš nízká pro realizaci procesu řízeného srážení struvitu.

Příspěvek vznikl díky spolupráci se společností Veolia Voda Česká republika, a. s. Současně byl financován z výzkumného záměru MSM 6046137308 z účelové podpory MŠMT na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21/2013).

LITERATURA

- Prieto F. O., Martínez S. S.: *Innovative Technologies for Urban Wastewater Treatment Plant*, Novedar consoler, Španělsko 2010.
- Shu L., Schneider P., Jegatheesan V., Johnson J: *Bioresour. Technol.* 97, 2211 (2006).
- Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F. G.: *Waste Manage.* 29, 1122 (2009).
- U.S. Geological Survey Phosphate Rock, U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey: *Mineral Commodity Summaries*, Reston, Virginia, USA 2012.
- Steen I.: *Phosphorus Potassium* 217, 25 (1998).
- Cordell D., Drangert J. O., White S.: *Global Environ. Chang.* 19, 292 (2009).
- von Horn J., Sartorius C.: *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, Canada, 10–13 may 2009*, (Ashley K., Mavinic D., Koch F., ed.), 45, IWA Publishing, London 2009.
- Sartorius C., von Horn J., Tettborn F.: *Water Environ. Res.* 84, 313 (2012).
- Battistoni P., Fava G., Pavan P., Musacco A., Cecchi F.: *Water Res.* 31, 2925 (1997).
- Münch E. V., Barr K.: *Water Res.* 35, 151 (2001).
- Le Corre C.: *Dissertation*. Cranfield University, Cranfield, UK, 2006.
- Evans T. D.: *Proceeding IWA – Conference Proceedings Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Moving Forward – Wastewater biosolids sustainability, Moncton, New Brunswick, Canada, 24–27 June 2007*, (LeBlanc R. J., Laughton P. J., Tyagi R., ed.), 713, IWA Publishing 2007.
- Capdevielle A., Sýkorová E., Biscans B., Béline F., Daumer M. L.: *J. Hazard. Mater.* 244 – 245, 357 (2013).
- ČSN EN ISO 6878 (757465): *Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným* (únor 2005).
- Greenberg A. E., Clesceri L. S., Eaton A. D. (ed.): *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18. vyd. American Public Health Association, Washington 1992.
- ČSN ISO 15705 (757521): *Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK_{Cr}) – Metoda ve zkumavkách* (září 2008).
- Nelson N. O., Mikkelsen R. L., Hesterberg D. L.: *Bioresour. Technol.* 889, 229 (2003).
- Vyhláška č. 474/2000 Sb.: *o stanovení požadavků na hnojiva* – příloha č. 1 (prosinec 2000).

E. Sýkorová^a, J. Wanner^a, and O. Beneš^b
^{(^a Department of Water Technology, Institute of Chemical Technology, Prague, ^b Veolia voda Czech Republic, Prague): **Analysis of Phosphorus Recovery by Struvite Precipitation from Sludge Water in Selected Wastewater Treatment Plants**}

The natural reserves of P rapidly decrease. P can be recovered in large wastewater treatment plants from sludge water and/or agricultural breeding stations by precipitation of struvite. The precipitation experiments and struvite yields in four sludge waters were evaluated.