

Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů

Michal Šyc¹, Matěj Kruml^{1,2}, Michael Pohořelý¹, Karel Svoboda¹, Miroslav Punčochář²

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, Praha 6 – Suchbátka, Česká Republika

² Ústav energetiky, VŠCHT v Praze, Technická 3, Praha 6, Česká Republika

Souhrn

Kaly z čištění odpadních vod obsahují významné množství fosforu. Vzhledem ke zvyšující se spotřebě fosforu především pro výrobu hnojiv, růstu cen a omezeným světovým zásobám apatitu jsou stále aktuálnější snahy o recyklaci fosforu ze sekundárních zdrojů. Jedním z těchto zdrojů jsou čistírenské kaly resp. popel po jejich spalování. Příspěvek nastíní vyvíjené metody a základní principy pro získání fosforu právě z popela.

Klíčová slova: recyklace fosforu, čistírenské kaly, popel

1. Úvod

Fosfor je nutriční prvek využívaný zejména pro výrobu hnojiv (79 %), případně pro výrobu krmiv pro zvířata (11 %). Hlavní zdroj fosforu je apatit, jeho světové zásoby jsou odhadovány na cca 50–100 let. Většinu 20. století byla cena apatitu v zásadě stabilní, v roce 2007 pak byl zaznamenán výrazný nárůst jeho ceny. Jednou z hlavních příčin nárůstu jeho ceny byla i neustále rostoucí spotřeba pro průmyslovou produkci hnojiv či dalších komodit spolu s omezením jeho vývozu z některých zemí (zejména Číny a USA) spolu s rizikem vyčerpání v blízké budoucnosti. Tento cenový výkyv zároveň působil jako impuls pro hledání sekundárních zdrojů fosforu. Jedním ze slibných zdrojů jsou čistírenské kaly a zejména popel po jejich spálení. Při termickém využití kalů dochází k destrukci organické hmoty obsahující řadu toxických organických sloučenin. Fosfor se vzhledem ke svému stabilnímu charakteru koncentruje v popelu, který ovšem obsahuje také vysoký podíl těžkých kovů, zabraňující jeho přímému využití v zemědělství.

Popel ze spalování čistírenských kalů obsahuje obvykle 15–25 hm. % P_2O_5 , což je srovnatelné s fosfátovou rudou. Fosfor vázaný v popelu se nachází především ve formě whitlockitu ($Ca_3(PO_4)_2$) a fosforečnanu hlinitého či železitého dle typu použitého koagulantu [1,2].

Hlavní složky popela jsou SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a P_2O_5 . Například obsah Fe_2O_3 se v popelu z různých spalovacích zařízení pohybuje mezi 3–27 hm. % a obsah Al_2O_3 mezi 6–34 hm. %. V popelu ze spalování čistírenských kalů jsou zastoupeny i těžké kovy. Jejich obsahy v popelu se nejčastěji pohybují v těchto mezích: Zn 2000–2700 mg/kg, Pb 100–400 mg/kg, Cu 400–1600 mg/kg, Cd 3–11 mg/kg a Cr 90–333 mg/kg. Rozptyl hodnot obsahu fosforu a minoritních prvků v popelu je dán rozsahem industriálních aktivit v místě, sezónními výkyvy a charakterem čištěných vod [1,2].

Z těchto důvodů byla v Evropě v poslední dekádě vyvíjena řada postupů pro získávání fosforu, ať už z kalové vody, čistírenského kalu či popelu po jeho spálení. Největší účinnosti recyklace fosforu lze dosáhnout právě pomocí procesů, kde se jako zdroj fosforu využívá popel. Vyvíjeny jsou procesy, které jsou založeny na hydro- nebo pyro-metalurgickém principu. Řada vyvíjených jednotek je v demonstračním režimu a plný provoz je očekáván v blízké budoucnosti. Největší úskalí tohoto přístupu je v nutnosti kal pro získání fosforu z popela mono-spalovat (tj. spalovat bez přídavku jiného paliva), vysoké požadavky na chemikálie/energie a technologická náročnost celého zařízení.

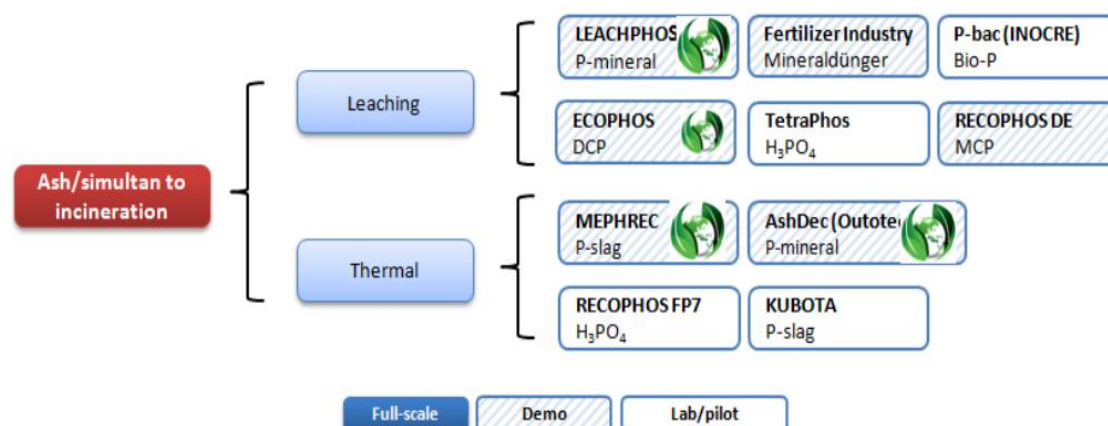
Příspěvek sumarizuje vyvíjené metody pro recyklaci fosforu z popelu čistírenských kalů.

2. Procesy pro získání fosforu z popela

Procesy vedoucí k získání fosforu (P) z popelu po mono-spalování čistírenských kalů (SSA) mají obecně za cíl:

- inertizaci organických polutantů,
- oddělení těžkých kovů od fosforu,
- převedení fosforu do bio-dostupné formy s možným využitím jako hnojiva,
- převedení fosforu do formy, která je vhodná jako surovina pro fosforový průmysl.

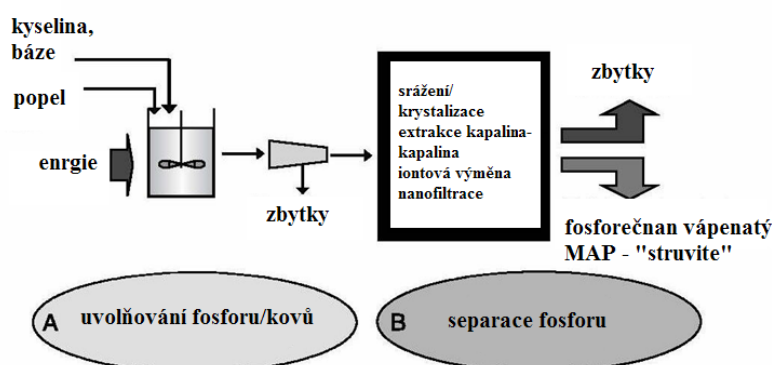
Existují dva základní přístupy k získání fosforu P ze SSA (Obr. 1): (a) získání fosforu přes hydrometalurgické procesy, (b) získání fosforu přes pyrometalurgické procesy.



Obr. 1 Klasifikace procesů pro získání fosforu ze SSA v Evropě (modrá = proces v plném měřítku, šrafovaná = proces v demonstračním měřítku, bílá = proces v laboratorním měřítku) [3]

2.1 Hydrometalurgické procesy

Hydrometalurgické procesy obecně pracují na principu loužení chemicky nebo biologicky vázaného fosforu ze SSA za pomoci silné kyseliny nebo/a zásady. Při loužení SSA pomocí kyseliny lze docílit vyšší účinnosti než při loužení pomocí zásady [4,5]. Základní princip hydrometalurgických procesů je uveden na Obr. 2.



Obr. 2 Získávání P ze SSA mokrým chemickým procesem [6].

Častěji využívané jsou kyselé hydrometalurgické postupy. Prvním krokem pro získání P je téměř úplné rozpuštění fosforu ze SSA při hodnotách pH <2. Při rozpouštění fosforu se se do roztoku současně rozpouští i těžké kovy, které musí být následně odstraněny. Odstranění těžkých kovů je technologicky náročné s vysokou spotřebou chemikálií nebo/a energie. Kromě odstranění těžkých kovů je žádoucí i oddělení dalších kovů především Al a Fe, které mohou zapříčinit snížení kvality produktu. K

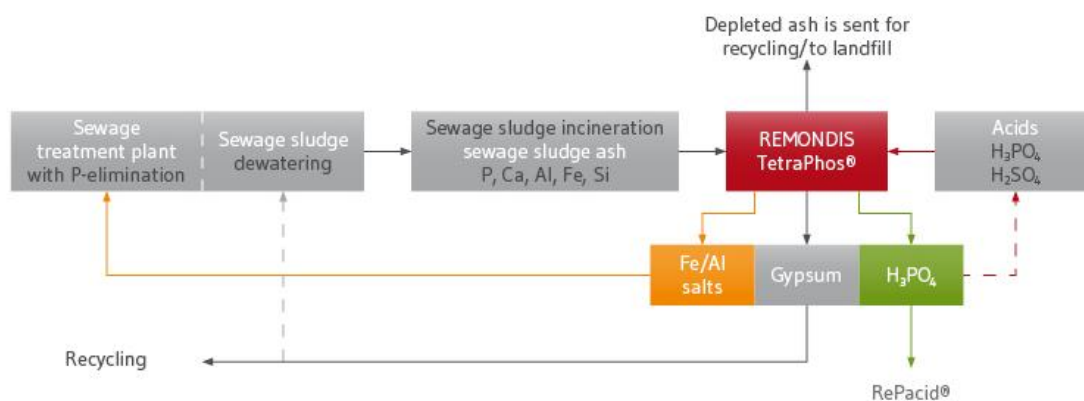
odstranění nežádoucích složek se využívají různé metody (postupné srážení [7], sulfidické srážení [8–10], iontová výměna [11], nanofiltrace [12], extrakce kapalina-kapalina [8], apod.).

K převedení fosforu ze SSA do roztoku se standardně využívá kyseliny sírové (H_2SO_4) nebo chlorovodíkové (HCl). Při loužení pomocí H_2SO_4 se při pH nižším než 1,5 uvolňuje až 99 % celkového fosforu spolu s částí těžkých kovů. Při použití H_3PO_3 , H_2SO_4 , HCl se uvolňuje kolem 50 %, 80 % a 95 % fosforu z celkového fosforu. [13].

Množství kovů, které se rozpouštějí spolu s P, závisí na typu činidla používaného k precipitaci fosforečnanů z odpadních vod a následného složení popela (bohatý na Fe- nebo Al-), na přidávané kyselině (H_2SO_4 , HCl aj.). Běžný SSA obsahuje především fosforečnany Ca, Al a Fe. Zatímco fosforečnan vápenatý a hlinitý se při kyselém zpracování rozpouštějí velmi dobře, fosforečnan železitý se rozpouští méně [13].

2.1.1 TetraPhos

Proces TetraPhos® je patentovaný firmou Remondis a začal být vyvíjen v roce 2013. V současné době je ve stádiu laboratorního vývoje. Jeho základní princip je založen na rozpuštění popela v kyselině fosforečné a sírové (Obr. 3). Kyselina fosforečná se obohatí fosforem obsaženým v SSA a následně je zpracovávána v několika různých stupních. Tímto procesem vznikne několik finálních produktů včetně kyseliny fosforečné (RePacid®) pro výrobu fosfátů, sádrovce pro stavební průmysl, Fe a Al solí, které mohou být vráceny do čistírny odpadních vod jako srážecí činidla. První pilotní jednotka je postavena v Hamburku a zpracovává 20 000–25 000 tun popela [14].



Obr. 3 Základní schéma procesu TetraPhos [15]

2.1.2 P-bac proces

P-bac proces je v současné době v laboratorním měřítku a pracuje na principu bio-loužení. Proces je vyvíjen Fritzmeier Umwelttechnik spolu s Institute of Hygiene and Environmental Medicine RWTH Aachen. Selektivní získávání fosforu je realizováno ve dvou krocích. První krok je založen na bioloužení při nízkých teplotách a tlaku pomocí bakterie druhu *Acidithiobacillus*, která oxiduje kovové sulfidy za produkce kyseliny sírové, v níž se následně rozpouští fosforečnany v popelu spolu s dalšími složkami včetně těžkých kovů. Nerozpuštěná pevná frakce je pak oddělena. V druhém kroku je pak nutná separace fosforečnanů od ostatních nežádoucích složek, zejména těžkých kovů. Z procesu P-bac se získá až 90 % fosforu. Konečný produkt obsahuje 30–45 % P_2O_5 a žádné patogenní mikroorganismy [16].

2.1.3 Recophos

V procesu Recophos se popel ze spalování čistírenských kalů louží kyselinou fosforečnou za vzniku rozpustného dihydrogenfosforečnanu hořečnatého a vápenatého (hlavní nutriční složky produkovaného hnojiva RecoPhos P 38).

Srovnání obsahu rizikových prvků obsažených v RecoPhos P 38 a superfosfátu (TSP) s německou vyhláškou o hnojivech je na Obr. 4. RecoPhos P 38 ve srovnání s TSP obsahuje nižší množství Ca, ale vyšší množství Mg. Popel má vyšší obsah Cu, Zn, Pb, Hg srovnatelný obsah As a Cr a nižší obsah Cd, Ni, Tl. Všechny hodnoty jsou však v normě s Německou vyhláškou o hnojivech [17].

Parameter	RecoPhos	TSP	Limit value
As	9.10 ± 1.82	8.30	40
Cu	663 ± 31.5	36.5	n.a.
Cd	2.16 ± 0.25	20.0	1.5 ^a
Cr _{tot}	118 ± 24.9	120	300 ^b
Cr(VI)	<0.01	<0.01	2
Hg	0.70 ± 0.15	<0.05	1
Ni	47.3 ± 9.54	55.1	80
Pb	51.4 ± 6.55	1.82	150
Se	3.83 ± 0.18	5.40	n.a.
Tl	0.20 ± 0.02	0.42	1
Zn	1580 ± 278	439	n.a.
PFC	<0.01	<0.01	0.1

n.a.: not available.

^a When P₂O₅ > 5% wt 50 mg Cd/kg P₂O₅ applies.

^b Indication when exceeded.

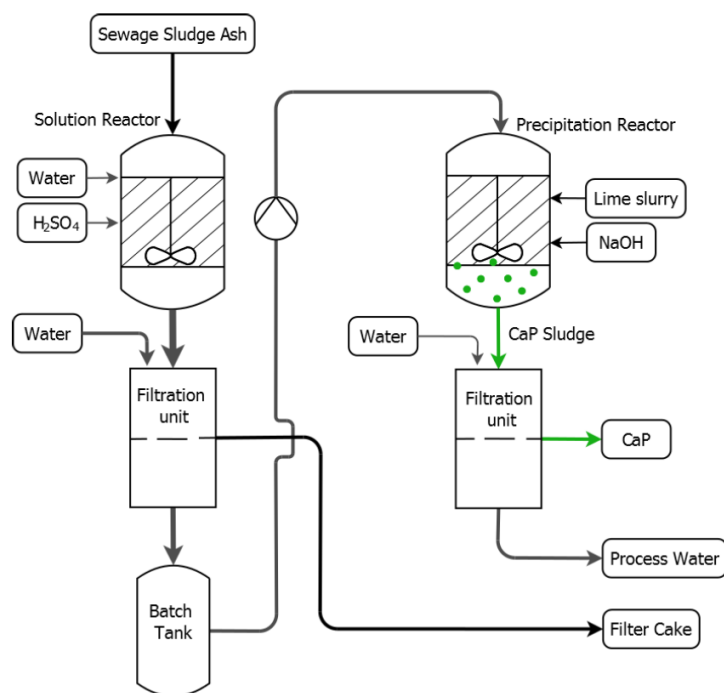
Obr. 4 Srovnání obsahu (mg/kg) stopových prvků v RecoPhos P 38 a TSP s limitními hodnotami v německé vyhlášce o hnojivech [17,18]

2.1.4 Leachphos

Proces LeachPhos byl vynalezen společností BSH Umweltservice GmbH a je složen z kyselé extrakce s následným srážením fosforečnanu. Proces je obdobou FLUWA procesu (úprava popílku ze spaloven komunálního odpadu za účelem získání těžkých kovů). Pilotní zkoušky v průmyslovém měřítku byly prováděny po dobu několika měsíců na vyřazeném zařízení FLUWA procesu (Warmbächli v Bernu). SSA pro pilotní zkoušky pocházel z mono-spalování kalu v SVA Hard in Winterthur v Zurichu. Procesem bylo zpracováno 300–400 kg popelu/h a získáno asi 80 % hm. P [3].

Hlavní procesní kroky procesu jsou shrnuty na Obr. 5. V prvním kroku je popel loužen ve zředěné kyselině sírové v míchaném vsádkovém reaktoru po dobu 30–120 minut. Úpravou koncentrace kyseliny sírové a poměru pevná/kapalná fáze se reguluje množství rozpuštěného fosforu a kovů. V závislosti na těchto parametrech se z popelu do výluhu převede cca 70–90 hm. % P. V dalším kroku následuje separace nerozpuštěného popelu od výluhu bohatého na fosfor na pásovém vakuovém filtru nebo ve filtračním lisu. Filtrační koláč je pak určen k likvidaci. Výluh je veden do druhého míchaného reaktoru na vysrážení rozpuštěného fosforu pomocí vápna (CaO) nebo hydroxidu sodného (NaOH). Zvýšení pH (pH~6) zajišťuje vysokou účinnost srážení fosforečnanů, ale způsobuje také vysrážení části rozpuštěných těžkých kovů. Jako srážecí činidlo je vzhledem k ceně preferováno vápno, ale souběžně vznikající sádrovec z nezreagované kyseliny významně ředí fosforečný produkt. V závislosti na srážecím činidlu jsou fosforečnany ve výsledném produktu v různých minerálních fázích, při použití vápna je P přítomen zejména ve formě fosforečnanu vápenatého a hlinitého [3].

Po vysrážení a následné separaci produktu bohatého na fosfor se zbylý kapalný odpad dále upravuje ve třetím reaktoru dalším dávkováním vápna na pH 9 s následným sulfidickým srážením kovů. Oddělení kapalně a pevné fáze probíhá na kalolisu, odpadní voda je zbavena většiny kovů a po úpravě na pH 7 se vypouští na ČOV nebo kanalizace [3].



Obr. 5 Princip získávání fosforu z popela ze spalování čistírenských kalů pomocí procesu Leachphos [3]

2.2 Pyrometalurgické procesy

Pyrometalurgické procesy ve svém principu separují fosfor od těžkých kovů na principu rozdílné těkavosti za teplot obvykle přesahující 1000 °C.

Obecně existují dva pyrometalurgické termické přístupy pro získání fosforu [19], kdy:

- teplota v zařízení zpracovávající popel je pod teplotou tavení popela,
- teplota v zařízení zpracovávající popel je nad teplotou tavení popela.

Teplota tavení popela z čistírenských kalů se v závislosti na jeho složení pohybuje v oblasti cca 1150–1250 °C [10;20,21]. U obou přístupů se těkavé kovy (např. Cd, Hg, Pb, Zn) za vysokých teplot odpaří a následně z popelu prostřednictvím plynné fáze odcházejí. Je-li pracovní teplota zařízení pod teplotou tavení popela, tak se méně těkavé kovy (např. Fe, Cu, Cr, Ni) koncentrují v popelu spolu s P. Je-li pracovní teplota zařízení nad teplotou tavení popela, tak se méně těkavé kovy nacházejí ve formě kovové taveniny, zatímco P se koncentruje v pevné minerální fosforečné strusce. U skupiny a) je zástupcem proces Outotec/ASH DEC, Skupina b) je zastoupena procesy Mephrec, RecoPhos a Kubota které pracují při teplotách 1300–2000 °C.

Destrukce toxických organických látek (např. POPs apod.) a objemová a hmotnostní redukce zpracovaného materiálu vytváří z termických procesů slibnou alternativu pro získávání fosforu. Realizace těchto procesů je však technologicky a energeticky velmi náročná, což vede k vysokým provozním nákladům. Výhodou pyrometalurgických procesů oproti hydrometalurgickým je možnost zpracovat většinu druhů popela čistírenských kalů. Pro získání ekonomicky zajímavých produktů srovnatelných s běžnými hnojivy, ale musí být celý proces provozován ve velkém měřítku [22,23].

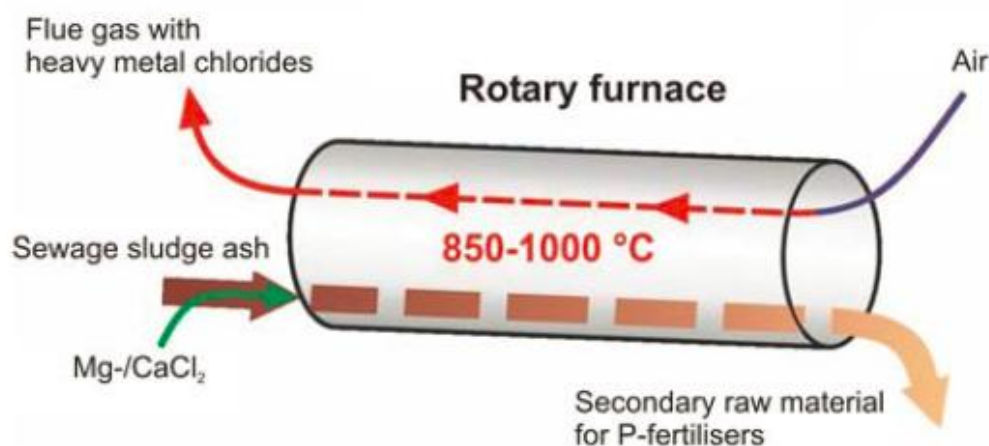
2.2.1 Outotec/ASH DEC proces

První fáze vývoje procesu ASH DEC začala v roce 2002. Dokončena byla až jako součást projektu EU-FP6 Susan 2005–2008. Proces byl doposud zkoušen pouze v laboratorním a pilotním měřítku.

Rakouská firma podle sebe nazvala tento výrobek ASH DEC, ale technologie byla v roce 2011 koupena firmou Outotec [24–25].

Procesu je založen na volatilizaci snadno těkavých těžkých kovů při vysokých teplotách za přídavku vhodného chloračního činidla. Základní princip procesu je uveden na Obr. 6 [24]. Chlorační činidlo (CaCl_2 nebo MgCl_2) se mísí s popelem a popřípadě vhodným plnidlem, takto připravený materiál ve formě granulí či pelet je zahříván v rotační peci na vysokou teplotu za vzniku chloridů těžkých kovů. Optimální teplota v rotační peci se nachází mezi 1000–1100 °C, kdy dochází k nejúčinnější volatilizaci většiny chloridů těžkých kovů, teploty nad 1100 °C mohou způsobit spékání granulí a tím snížit účinnost procesu [26]. Přídavkem plniva se ovlivňuje složení konečného produktu. Jako plnivo se nejčastěji využívá jemně mleté uhlí, oxid hlinitý, mletý čistírenský kal, jemný dřevní odpad nebo namletý odpadní papír. Procesem lze odstranit více než 90 hm. % Cd, Cu, Pb s Zn; a více než 70 hm. % Mo a Sn. Metoda je neúčinná pro Ni a Cr. Bio-dostupnost fosforu v popelu se pro některé typy půd ($\text{pH} \leq 7$) při procesu zvýšila z 30–50 % až na 100 %, a to z důvodu přeměny převážně fosforečnanu hlinitého a fosforečnanu vápenatého na zejména chlorapatit [24].

Konečným komerčním produktem procesu jsou pelety nebo granule hnojiva o velikosti 2–5 mm s pórovitostí 20–40 % a obsahem P_2O_5 nad 10 hm. %. Testy provedené v laboratoři ukázaly, že 80–100 hm. % P v peletách se rozpouští v kyselině citrónové, a více než 70 hm. % se rozpouští ve vodě.



Obr. 6 Princip termického získání fosforu v projektu SUSAN [24]

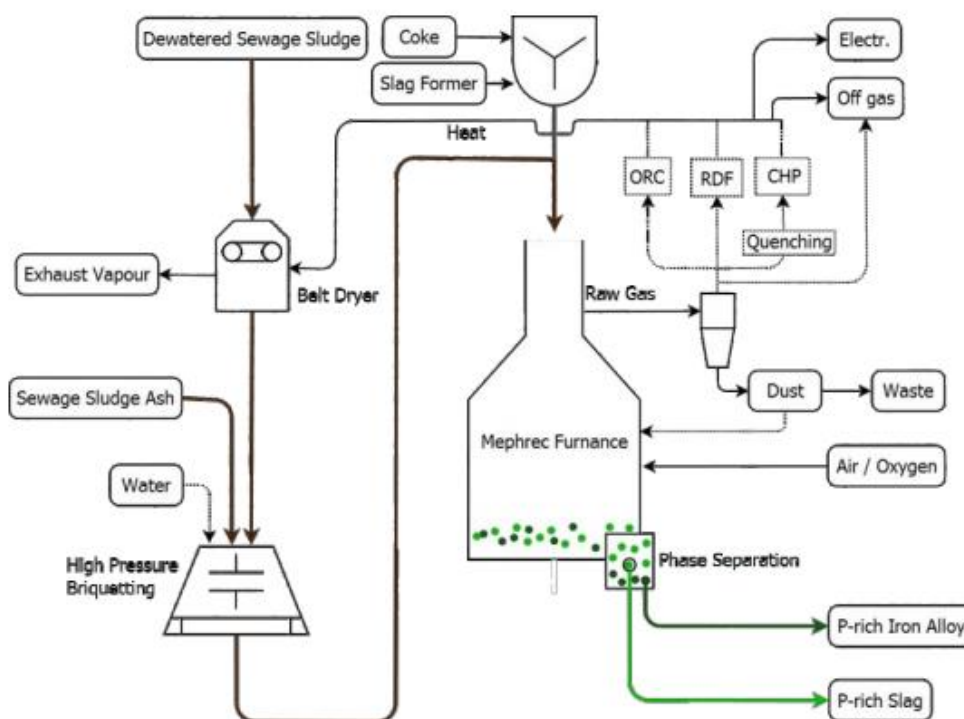
Proces Ash-dec byl dále rozvíjen a byl vyvíjen také alternativní postup, který vychází z Rhenia procesu a je založený na volatilizaci snadno těkavých těžkých kovů v redukčním prostředí za přídavku Na_2SO_4 (např. As, Cd, Hg, Pb, Zn) v rotační peci za vysokých teplot 900–950 °C a retenčním časem cca 20 minut. Jako redukční činidlo se využívá např. suchý čistírenský kal ve formě granulí s obsahem sušiny nad 80 %. Fosforečnany při podmínkách tohoto procesu reagují s přidávaným Na_2SO_4 za vzniku bio-dostupné formy NaCaPO_4 .

Při zpracování je SSA naředěn vysokým množstvím Na_2SO_4 , tzn. snížení hmotnostní frakce u všech prvků v produktu vyjma Na a S. Při použití muflové pece s cílem optimalizace bylo dosaženo P_{NAC} rozpustnosti i více než 90 %, což určuje slibný potenciál pro proces v průmyslovém měřítku. Koncentrace fosforu v získaném produktu jako P_2O_5 se pohybuje mezi 15–25 hm. %. Proces odstraňuje kolem 60 hm. % As, 80 % hm. Cd, 70 hm. % Hg, 40 hm. % Pb, 66 hm. % Tl a 9 hm. % Zn. Odstranění těžkých kovů pomocí Na_2SO_4 je méně účinné než při použití chloridů [3].

2.2.2 Mephrec® proces

Proces Mephrec® vyvinutý firmou Ingitec (Leipzig, Německo) a je založený na tavení a zplyňování suchých čistírenských kalů a/nebo popela ve formě briket za teplot nad 1450 °C (v nejteplejších částech dosahuje až 2000 °C) v redukčních podmínkách, tj. za přídavku koksu a popřípadě dalších aditiv (vápenec, dolomit) v šachtové peci. Vsádka je dávkována do pece seshora. Při výše uvedených podmínkách snadno těkavé kovy (např. Cd, Pb, Zn) odchází v plynné fázi, zatímco méně těkavé kovy (např. Fe, Cu, Cr, Ni) jsou v metalické podobě odváděny diskontinuálně ve formě taveniny. Fosfor se pak získává ve formě minerální strusky, která se odděluje od taveniny při 1450 °C a je kontinuálně odváděna sifonem do vodní nádrže. Finálním produktem je tedy struska bohatá na křemičitany a fosforečnany vápenaté, která obsahuje mezi 5–10 % P s rozpustností v neutrálním citronanu amonném 15–45 %, nicméně vystavením vzorku 1500 °C a následným ochlazením na pokojovou teplotu (rychlost ochlazení 200 K/h) lze dosáhnout zvýšení rozpustnosti až na 80 %. Na základě požadované kvality hnojiva se struska granuluje za přídavku dalších nutričních prvků. Kovová tavenina může být dále zpracována pro získání kovů, ulétavý prach obsahuje těžké kovy (Cd, Hg, Pb, Zn) a vrací se zpět do reaktoru nebo se likviduje [3].

Na základě úspěchů z prvotních testů byl proces Mephrec vyvíjen v letech 2007–2010. Experimenty v šachtové peci o kapacitě 8 t/h ve Freibergu zpracovávající brikety z čistírenských kalů a/nebo SSA se potvrdily proveditelnost procesu. V současnosti je proces Mephrec integrován v německých pokynech o hnojivech jako “tavící zplyňovací technologie” pro výrobu recyklovaných fosforečnanů. Plánovány jsou pilotní zkoušky ve městě Nuremberg, které produkuje kolem 40 000 tun sušiny kalu ročně. Z ekonomického hlediska by měl reálný provoz mít minimální kapacitu 40 000 t/r [3].



Obr. 7 Princip termického získávání fosforu procesem Mephrec [27]

2.2.3 RecoPhos

RecoPhos proces vznikl v rámci EU-projektu RecoPhos a je založen na tavení popela v peci s indukčním ohřevem (tzv. InduCarb reaktor) za vysokých teplot (nad 1300 °C) v redukčních

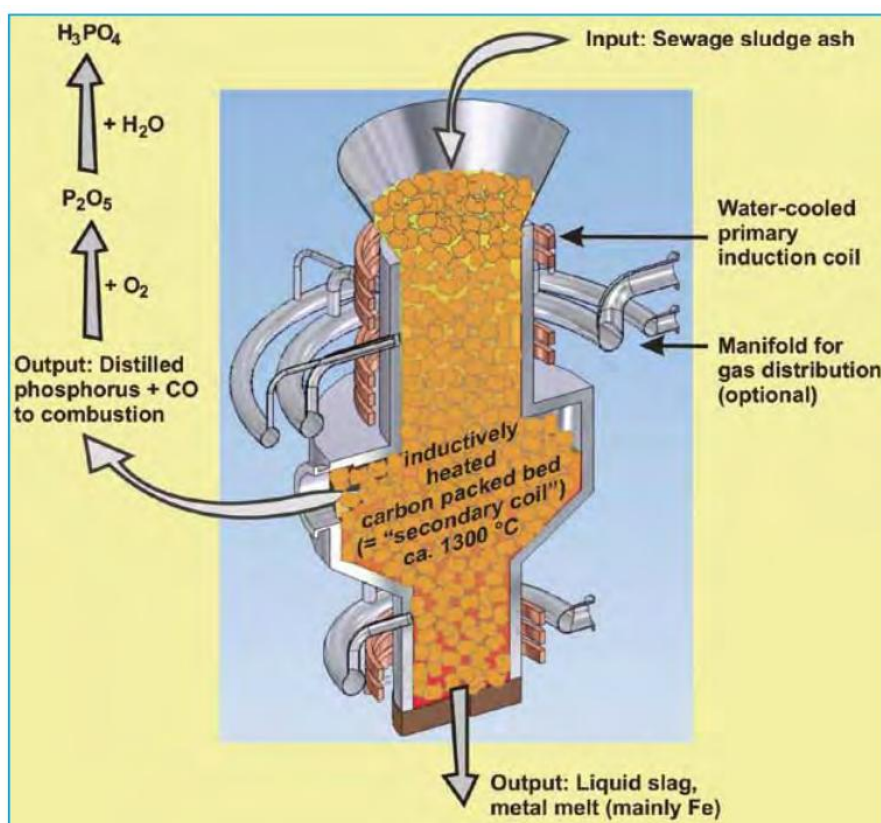
podmínkách. Při těchto podmínkách jsou méně těkavé kovy (např. Cu, Pb) redukovány do metalické podoby a odváděny ve formě taveniny, zatímco více těkavé kovy (např. Zn, Cd) volatilizují spolu s fosforem. Z tohoto důvodu není proces vhodný pro SSA s vyšší koncentrací těžkých kovů s nízkou teplotou varu. Méně ušlechtilé lehké kovy přecházejí především do Ca, Si strusky [22].

RecoPhos využívá stejného principu jako klasická výroba fosforu v elektrické obloukové peci, tzv. "Wöhler proces", kde fosforečnany v peci reagují s uhlíkem (uhlíkové lože plus použití aditiv např. práškové uhlí) a oxidem křemičitým a následně dochází za daných reakčních podmínek (vysoká teplota, velmi nízký parciální tlak kyslíku) k redukci fosforečnanů na bílý fosfor, který těká ve formě P_2 . Rov. 7 ukazuje "Wöhler reakci" pro fosforečnan vápenatý [22].



Elementární fosfor je zde vyjádřen jako P_2 , protože za reakčních podmínek v zařízení je většina elementárního fosforu ve formě P_4 disociována na P_2 .

Vzniklý reaktorový plyn tvořený především oxidem uhelnatým a fosforem je následně spalován ve spalovací komoře za vzniku oxidu fosforečného a oxidu uhličitého, přičemž podmínky procesu jsou nastaveny tak, že produkty spalování jsou udržovány v plynném stavu až do vstupu do vodní pračky. Ve vodní pračce reaguje fosfor s vodou za vzniku kyseliny fosforečné, která je hlavním produktem tohoto procesu [22].

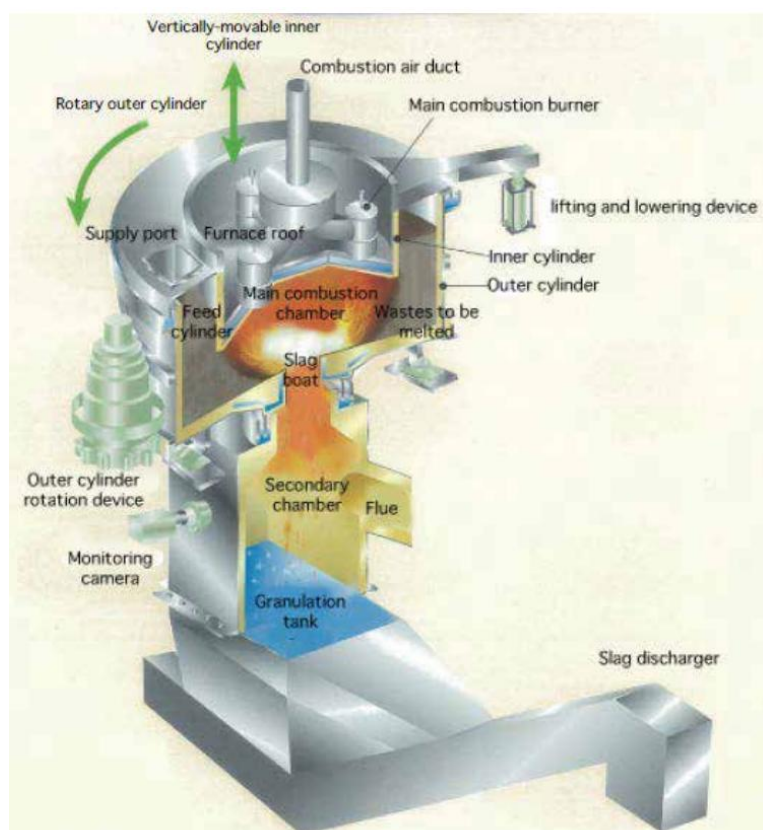


Obr. 8 Princip získávání fosforu ze SSA pomocí InduCarb retorty [22].

Jedním z problémů procesu je silná afinita fosforu k železu. Experimentální práce se nyní zaměřují především na izolaci elementárního fosforu od železa, aby se minimalizovali ztráty fosforu, ale také aby obsah fosforu nebyl ve strusce příliš vysoký (příliš vysoký obsah fosforu může vadit při výrobě cementu a tak by struska musela být zlikvidována jako odpad). Dalším cílem studií je vliv složení popela na samotný proces, přičemž hlavní roli hrají Al či Fe činidla (tzn. vysoký nebo nízký obsah železa v popelu) používaná k precipitaci fosforečnanů z odpadních vod.

2.2.4 Kubota proces

Surface Melting Furnace (KSMF) je technologie vyvíjená společností Kubota pro zpracování široké škály odpadů a má sloužit i k získávání fosforu z popela čistírenských kalů. Při použití čistírenského kalu nebo popelu jako vstupní suroviny lze procesem separovat těžké kovy od fosforečné strusky a získat tak strusku bohatou na fosfor, kdy ve strusce zůstává více jak 80 % P. Těžké kovy (např. Pb, Cd, Zn, Hg) jsou volatilizovány a koncentrují se v popílku. Jako zdroj energie pro udržení vysoké teploty v peci se využívá spalitelných odpadů (čistírenský kal, odpadní plasty aj.). V současné době není v provozu žádné skutečné zařízení, které by fosfor získávalo, společnost KUBOTA to však prezentuje jako svůj hlavní záměr do budoucnosti. Proces je znázorněn na Obr. 9 [28–29]. Bližší popis technologie není k dispozici.

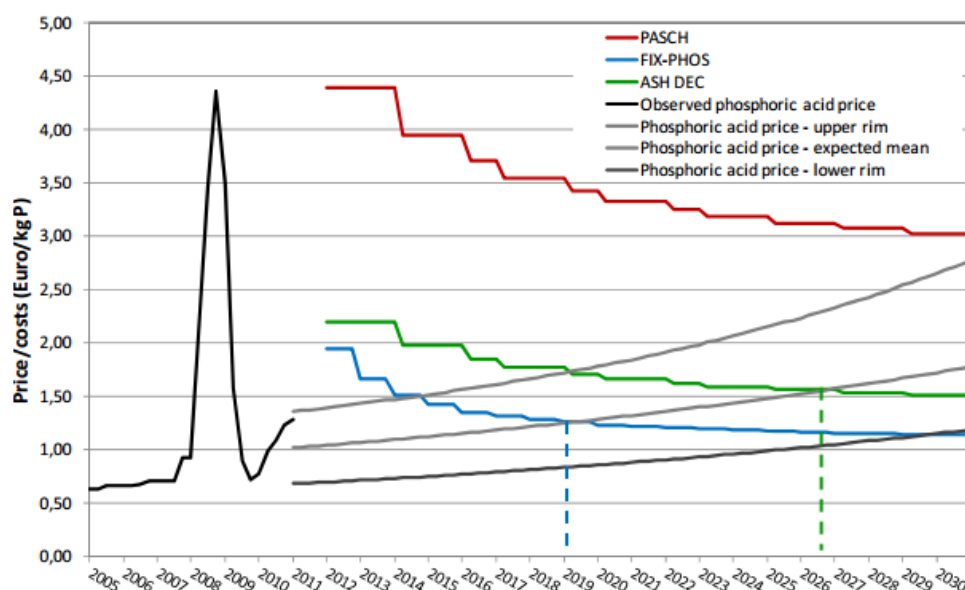


Obr. 9 Princip termického získávání fosforu procesem Kubota [28]

3. Ekonomický potenciál vyvíjených metod získávání fosforu

V současné době a při současných cenách fosforu není žádný z procesů pro recyklaci fosforu ze sekundárních surovin ekonomicky konkurenceschopný s produkcí přímo z fosfátové rudy. Cena za kilogram kyseliny fosforečné se pohybuje mezi 1,20–1,30 €/kg P (rok 2011), zatímco u sekundárních metod se při využití ekonomicky nejslibnějších technologií pro výrobu kyseliny fosforečné pohybujeme kolem 2 €/kg P [30].

Z Obr. 10 je patrné, že některé technologie budou ekonomicky zajímavé již v příštích letech a to z důvodu již zmíněného růstu ceny kyseliny fosforečné potažmo fosfátové rudy a zároveň snižujících se nákladů na její výrobu pomocí sekundárních technologií [30].



Obr. 10 Předpokládaný vývoj cen kyseliny fosforečné z fosfátové rudy a sekundárních technologií [30]

4. Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky.

5. Literatura

1. Steen, I., 1998, Phosphorus availability in the 21st century: management of a nonrenewable resource, British Sulphur Publishing.
2. Adam, C. (2008) Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery – SUSAN [URL] <http://www.susan.bam.de/>
3. Adam, Ch.; Eicher, N.; Hermann, L.; Herzel, H.; et al. Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency, 2015. P-Rex. http://p-rrex.eu/uploads/media/P-REX_D4_1_Comparative_review_of_ash_processes.pdf (accessed Jan 16, 23).
4. Petzet, S., B. Peplinski, Cornel, P. (2012b) On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. Water Research, 46(12), 3769–3780.
5. Stark, K., Plaza, E. Hultman, B. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. Chemosphere, 62 (2006), pp. 827–832.
6. Cornel, P., Schaum, C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, Water Science and Technology, 59 (6), pp. 1069-1076.
7. Takahashi, M., Kato, S., Shima, H., Sarai, E., Ichioka, T., Hatyakawa, S., Miyajiri, H., 2001b. Technology for recovering phosphorus from incinerated wastewater treatment sludge. Chemosphere 44 (1), 23–29.
8. Pinnekamp, J., Montag, D., Heil, J., Gajic, D.; et al. 2010. Recovery of phosphorus from sewage sludge ash. Final Report.
9. Franz, M., 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). Waste Management 28 (10), 1809–1818.
10. Schaum, C. 2007. Procedure for a future sewage sludge treatment: Sewage sludge conditioning and recovery of phosphorus from sewage sludge ash. Institute WAR,

- Darmstadt. Ref. Adam, C. 2009. Techniques for P recovery from wastewater, sewage sludge.
11. Donatello, S., Tong, D., Cheeseman, C., 2010. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management* 30 (8–9), 1634–1642
 12. Niewersch, C., Petzet, S., Henkel, J., Wintgens, T., Melin, T., Cornel, P., 2009. Phosphorus recovery from eluted sewage sludge ashes by nanofiltration. In: Ashley, K., Mavinic, D., Koch, F. (Eds.), *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, May 10–13, 2009, Vancouver, Canada. IWA-Publishing London, New York, London, 389–404.
 13. Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N. 2005. Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash, 9 12 August 2005. *Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment*, Johannesburg, South Africa.
 14. Treating industrial wastewater and conserving natural resources with our patented REPHOS® process, 2016. REMONDIS Aqua GmbH & Co. KG. <http://www.remondis-aqua.com/en/aq/latest-news/new-processes/> (accessed Jan 16, 5).
 15. Phoenix from the ashes, 2015. REMONDIS. <http://www.remondis-aktuell.com/en/remondis-aktuell/032014/water/phoenix-from-the-ashes/> (accessed Jan 16, 5).
 16. P-bac Verfahren, 2016. fritzmeier-umwelttechnik. <http://fritzmeier-umwelttechnik.com/index.php/inocre-p-bac/> (accessed Jan 16, 7).
 17. Weigand, H.; Bertau, M.; Hübner, W.; Bohndick, F.; Bruckert, A. RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge ash. *Waste Management* 2013, 33 (3), 540–544.
 18. Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV/Fertilizer Ordinance) of 16 Dezember 2008, BGBl. I, 2524.
 19. Hermann, L. Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung; Herausgegeben vom Bundesamt für Umwelt BAFU: Bern, 2009.
 20. Schipper, W.; Klapwijk, A.; Potjer, B.; Rulkens, W.; et al. Lijmbach Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Environmental Technology* 2001, 22 (11), 1337–1345.
 21. Hagspiel, B. KRN Mephrec Transforming sewage sludge to energy, fertiliser and iron in a single step using metallurgical phosphorus recycling. Nuernberg. https://www.nuernberg.de/imperia/md/klaerschlammsverwertung/dokumente/krn_mephrec_englisch_02.pdf (accessed Dec 15, 27).
 22. Rapf, M.; Raupenstrauch, H.; Cimatoribus, C.; Kranert, M. Thermo-Chemical Approach for the Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge, 2012. [www.vivis.de. http://www.vivis.de/phocadownload/2012_wm/2012_WM_691_698_Rapf.pdf](http://www.vivis.de/phocadownload/2012_wm/2012_WM_691_698_Rapf.pdf) (accessed Aug 15, 29).
 23. Petzet, S.; Cornel, P. Phosphorus Recovery from Wastewater. *Waste as a Resource*. Royal Society of Chemistry, 2013.
 24. Adam, C. (2009): SUSAN - Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery - Final Activity Report. Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin, Germany.
 25. Urdalen, I. Phosphorus recovery from municipal wastewater; NTNU: Trondheim, 2013.
 26. Boutoussov, M. 2009. Thermal process for separating heavy metals from ash in agglomerated form. US 2009183543 (A1).
 27. Kraus, F.; Seis, W. Life Cycle Assessment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash, 2015. P-REX. http://p-rex.eu/uploads/media/P_REX_D9_2_Environmental_Impact_Assessment_LCA_Remy_2015.pdf (accessed Feb 2, 16).
 28. European Sustainable Phosphorus Conference Programme. [phosphorusplatform. http://www.phosphorusplatform.eu/images/Conference/espc_programma_26022015.pdf](http://www.phosphorusplatform.eu/images/Conference/espc_programma_26022015.pdf) (accessed Sept 15, 22)
 29. Kubota Surface Melting System for Waste to Energy, Waste to Resource & Zero Landfill, 2016. [kubota. http://kubota.com/](http://kubota.com/) (accessed Jan 08, 2016).
 30. Sartorius, Ch.; Lead market potential for phosphorus recycling technologies in Germany. Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI 2011.