Паллета решений по рециклингу биогенов в регионе Балтийского моря





REGIONAL DEVELOPMENT



SUPPORT OF THE RUSSIAN FEDERATION

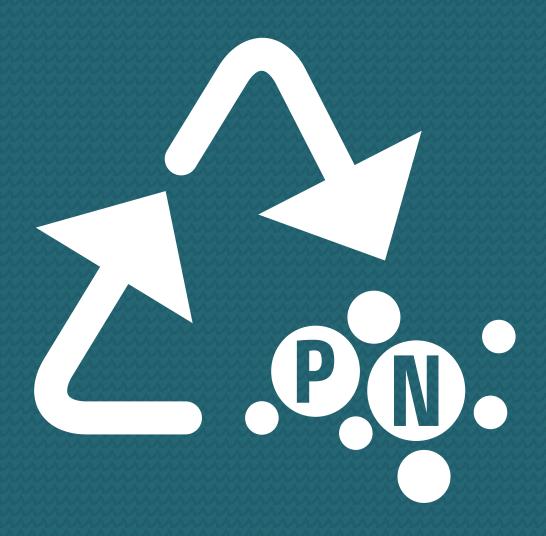




Nutrients



2021











EUROPEAN UNION EUROPEAN REGIONAL DEVELOPMENT FUND

FUND FED

Консорциум проекта BSR WATER

Комиссия по устойчивому развитию городов Союза Балтийских городов (Финляндия). Комиссия по защите морской среды Балтийского моря -- Хельсинкская комиссия (ХЕЛКОМ) (Финляндия), Берлинский технический университет (Германия), Тартуский университет (Эстония), Гданьский политехнический университет (Польша), Экологическая школа SYKLI Финляндии (Финляндия), Рижский городской (Латвия), Администрация города Хельсинки (Финляндия), Государственное геологическое унитарное предприятие «Минерал» (Россия), Государственное автономное учреждение Калининградской области «Экологический центр «ЕКАТ-Калининград» (Россия).

Договор

BSR WATER – Платформа по сотрудничеству в области управления водными ресурсами № С001.

Название

Региональная паллета решений по рециклингу биогенов и других ценных компонентов.

Софинансируемый EC проект BSR WATER -Платформа по сотрудничеству в области управления водными ресурсами (2018-2021; www.bsrwater.eu) направлен на усиление межсекторального сотрудничества в сфере управления водными ресурсами посредством обеспечения транснационального обмена опытом, распространения передовых практик и технических решений, а также всестороннего обзора текущей и разрабатываемой региональной политики. Платформа объединяет экспертов, представляющих различные проекты, которые в результате транснационального сотрудничества произвели множество воспроизводимых, а также уникальных решений, охватывающих широкий вопросов, связанных Платформа сотрудничества основана на практических достижениях и результатах семи проектов, направленных на решение широкого круга задач управления водными ресурсами. Результаты и практические выводы участвующих проектов (IWAMA, BEST, iWater, Manure Standards, Village Waters, Reviving Baltic Resilience, CliPLivE) поддерживают долгосрочную разработку региональной экологической политики и рекомендаций, которые еще больше укрепят связь между политикой и практикой в реализации передовых водоохранных мер, включая умное управление питательными веществами и обработку ила, управление ливневыми водами и цикл энергоэффективности на национальном и муниципальном уровнях.

Данная публикация была разработана в рамках европейского проекта «BSR WATER - Платформа по сотрудничеству в области управления водными ресурсами», софинансируемого Европейским фондом регионального развития. Это часть результатов рабочего пакета проекта «WP4 - Содействие региональному политическому диалогу по устойчивому управлению водными ресурсами», мероприятие «A4.1 Разработка рекомендаций региональной политики по рециклингу биогенов».

Авторы несут исключительную ответственность за содержание данной публикации несут авторы. Публикация может не отражать мнение Европейского Союза, Хельсинкской комиссии или ее членов. Полнота и корректность информации и результатов в этом руководстве не могут гарантироваться. Претензии об ответственности, относящиеся к материальному или нематериальному ущербу, вызванному использованием или неиспользованием представленной информации или применением неверной или неполной информации, категорически исключены.

Опубликовано: Хельсинкская Комиссия – XEЛКОМ www.helcom.fi

Для библиографических целей этот документ следует цитировать: «Паллета решений по рециклингу биогенов в регионе Балтийского моря. BSR WATER (2021 г.)»

Все права защищены. Информация, включенная в эту публикацию или отрывки из нее, за исключением изображений и графических элементов, которые не являются собственностью проекта BSR WATER или XEЛКОМ и обозначены как таковые, может быть воспроизведена без предварительного согласия при условии, что приведена полная ссылка на публикацию в соответствии с указанным выше. Любые карты, представленные в этой публикации, предназначены только для иллюстративных целей и не обязательно обозначают точные границы суверенных государств и образований.

Авторы: Маркус Раудкиви 1 , Тааво Тенно 1 Соавторы: Мария Андреева 2 , Дмитрий Франк-Каменецкий 3 , Людвиг Герман 4 , Агнешка Илола 2 , Стефан Реттиг 5 , Кайса Рийко 3 , Кайса Росквист 6

- 1) Институт химии Тартуского университета
- 2) Союз Балтийских городов, Секретариат Комиссии по устойчивому развитию городов
- Комиссия по защите морской среды Балтийского моря (Хельсинкская Комиссия -ХЕЛКОМ)
- 4) Проман Консалтинг
- 5) Берлинский технический университет
- 6) Экологические службы, администрация города Хельсинки

Авторы хотят поблагодарить всех партнеров проекта BSR WATER за поддержку. © 2021 BSR WATER

Содержание

Пр	едис	ловиє	25
Вв	еден	ие	7
1.	Ис	точни	ки поступления биогенов на канализационные очистные сооружения12
2.	По	токи (биогеновв КОС16
3.	Te	хноло	гии рециклинга биогенов20
	3.1	Отп	повторного использования к восстановлению20
	3.2	Вос	становление фосфора из жидкой фазы21
	3.3	Вос	становление фосфора из ила22
	3.4	Вос	становление фосфора из золы мусоросжигательных установок23
	3.5	Обо	общение технологий восстановления фосфора24
	3.5	5.1	Кристаллизация струвита26
	3.5	5.2	Кристаллизация НАР28
	3.5	5.3	Магнитная сепарация вивианита29
	3.5	5.4	Сорбционные процессы
	3.5	5.5	Выщелачивание (Wet-chemical leaching)
	3.5	5.6	Влажное окисление и сверхкритическое водное окисление
	3.5	5.7	Термохимические процессы
	3.5	5.8	Термоэлектрические процессы
	3.5	5.9	Металлургические процессы
	3.6	Вос	становление азота
4.	Пр	имер	ы повторного использования и восстановления питательных веществ39
	4.1	Неп	осредственное использование биогенов из осадка сточных вод40
	4.1 по		Компостирование канализационного осадка— Муниципальное объединение те окружающей среды региона Хельсинки HSY41
	4.1	2	Термическая конверсия и пиролиз осадка сточных вод – PYREG ®44
	4.1 co		Прямое использование золы сожженного сточного ила — Очистные ния Ульма47

	4.2	Комплексное восстановление фосфора на очистных сооружениях	48
	4.2.1	1 Восстановление струвита из матрицы сброженного осадка - AirPrex®	50
	4.2.2	2 Восстановление фосфора из матрицы иловой жидкости - Pearl®	51
	4.2.3	Восстановление фосфора посредством магнитной сепарации вивианита — Vivimag (KEMIRA)	54
	4.2.4	4 Восстановление фосфорной кислоты из химически осажденного ила — процесс RAVITA	.55
	4.3	Восстановление Р на последующих стадиях в очистных сооружениях	56
	4.3.1	1 Кислотный влажно-химический процесс для восстановления фосфорной кислоты из золы осадка сточных вод - TetraPhos®	.57
	4.3.2	2 Термохимическое обогащение фосфора в золе осадка сточных вод – Ash Dec®	58
	4.3.3	3 Полномасштабные термоэлектрические процессы - Thermphos®	60
5.	Экон	номическая целесообразность восстановления биогенов	62
6.	Испо	ользование восстановленных биогенов	66
	6.1	Биодоступность переработанного фосфора.	.66
	6.2	Оценка риска переработанного фосфора для окружающей среды	.67
7.	Крат	гкое изложение политики	.70
	7.1	Национальные регламенты и действия по осуществлению политики	.71
	7.2	Основные препятствия	72
	Исто	линики	74

Предисловие

Питательные вещества, особенно фосфор, жизненно важны для нашего общества. Поскольку фосфор является одним из основных лимитирующих питательных веществ в сельском хозяйстве, удобрения на основе фосфора использовались веками, и их необходимо будет использовать в обозримом будущем. Однако широкое использование удобрений создало одну из серьезных экологических проблем, с которыми мы сталкиваемся, — эвтрофикацию. Как и в случае с растениями, фосфор также является основным лимитирующим питательным веществом для роста водорослей, и количество фосфора в водных системах значительно увеличилось из-за деятельности человека (стоки с полей, сточные воды с канализационных очистных сооружений (КОС), утечки). За последние десятилетия было предпринято множество различных действий по сокращению количества фосфора, поступающего в море из разных притоков, и общая нагрузка питательных веществ, выбрасываемых в Балтийское море, значительно снизилась.

Канализационные очистные сооружения были одним из основных точечных источников попадания фосфора в окружающую среду. Сегодня усовершенствованная очистка от фосфора является обязательной для большинства средних и крупных очистных сооружений в регионе. Химическое осаждение и биологическое накопление используются для удаления фосфора из потоков сточных вод и связывания его с илом. Затем этот ил обрабатывается различными способами, и довольно часто фосфорный потенциал в нем теряется — согласно сбору ключевых показателей, проведенному в рамках проекта IWAMA, почти 60% обработанного ила напрямую не используется (Raudkivi et al., 2018). Большая часть его сжигается или накапливается на очистных сооружениях и, наконец, захоранивается на свалке.

Почти весь фосфор, который в настоящее время используется в ЕС, импортируется из стран за пределами Европы (Марокко, США и Китай) (European Sustainable Phosphorus Platform, 2017с). Единственный сырой фосфор, имеющийся в ЕС, находится в Финляндии и Эстонии, и его потенциальная добыча очень сложна с экологической точки зрения. Следовательно, в связи с ростом благосостояния в регионах-экспортерах, ростом мирового населения и растущим спросом, фосфор необходим для обеспечения продовольственной безопасности в Европе. Исследования ясно показали, что в настоящее время фосфор в ЕС не обрабатывается устойчивым образом, и он исчезает из пищевой цепи в трех различных областях: ил сточных вод, навоз и органические отходы.

В данном документе рассматриваются возможные решения по восстановлению питательных веществ и фосфора, главным образом из сточных вод и ила. Необходимо

принять более конкретные меры, чтобы позволить КОС и потребовать от них инвестировать в более осуществимые решения. Фосфор может быть восстановлен из множества различных потоков на КОС: из обработанного ила, золы от сжигания, иловой жидкости и т.д. Это было продемонстрировано в ходе проведения научных исследований, пилотного и полномасштабного применения с целью испытания эффективности и осуществимости этих вариантов. Паллета решений служит обзором различных вариантов и может использоваться в качестве руководства при планировании национальных стратегий восстановления фосфора, ключевых технологий и потенциальных применений органами власти, местными специалистами и компаниями. Основное внимание уделяется технологиям, уже испытанным в более крупных масштабах.

Введение

Обзор фосфора (Р) часто делится на две большие категории — элемент, необходимый для роста организма, против крупного источника загрязнения окружающей среды и основной причины эвтрофикации. Поскольку фосфор (или, согласно некоторым исследованиям, совместное действие азота (N) и фосфора (Elser et al., 2007)) является основным лимитирующим питательным веществом в большинстве морских сред, добавки антропогенного фосфора значительно изменили естественный баланс. Результатом этого является огромное количество проблем: плохое качество воды, утрата мест обитания и биоразнообразия, опасности для здоровья человека, что в итоге приводит к большим экологическим и финансовым потерям (Schaum, 2018). В США консервативная оценка финансовых потерь вследствие эвтрофикации показала более 2,2 миллиарда долларов в год, с учетом питьевой воды, восстановления исчезающих видов и утраты имущества и рекреационной ценности прибрежных территорий (Dodds et al., 2009). Нет никаких сомнений в том, что фосфор как загрязнитель является важной проблемой и в регионе Балтийского моря (РБМ) (HELCOM, 2018).

Фосфор входит в состав многих органических молекул, таких как ДНК и АТФ, поэтому он жизненно важен и незаменим для всех форм жизни. Спрос на фосфор и его производство в мире неуклонно растет, согласно последнему отчету и прогнозу Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН, средняя ежегодная тенденция роста составляет около 2% (Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций, 2019). Поскольку фосфор добывается из осадочных месторождений фосфоритов, магматических его ресурсы ограничены и не возобновляются. Хотя средства массовой информации и передают новости об истощении запасов фосфора в ближайшие 50 лет, в основном это основано на устаревших данных о производстве и ресурсах (Van Vuuren, Bouwman and Beusen, 2010). Однако не следует воспринимать это как отсутствие необходимости в лучших решениях исторические опасения по поводу дефицита фосфора были обычным явлением, в то время как опровержение новой информацией обычно не приводило к реализации политики сохранения фосфора или другим практикам (Ulrich and Frossard, 2014). Легкодоступные и осуществимые с финансовой точки зрения месторождения фосфоритных руд истощаются, хотя по текущим оценкам истощение станет проблемой в ближайшие несколько столетий (грубая оценка текущих запасов и добычи показывает возможное истощение через 370 лет) (Desmidt et al., 2015). Еще одна серьезная проблема - высокие концентрации Cd (в среднем от 21 мг/кг, но до 150 мг/кг) во многих запасах фосфоритов, большая часть которых в зависимости от процесса производства удобрений может оставаться в готовой продукции (Robertsa, 2014).

Независимо от того, заканчиваются ли ресурсы фосфора или нет, производство фосфорных удобрений вызывает множество экологических проблем в странах-производителях (породные отвалы, дефицит воды). Ожидается также, что производство станет более дорогим (с нынешних 30-40 долларов за тонну до 110-150 долларов за тонну в зависимости от различных моделей), что приведет к увеличению общих цен на продовольствие и поставит под угрозу нашу продовольственную безопасность (Van Vuuren, Bouwman and Beusen, 2010). Согласно исследованию баланса, потерь и использования фосфора в ЕС (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016), около 1,7 кг/Р ежегодно потреблялось на душу населения в ЕС (2005 г.), около 80% из них приходилось на продукты питания. Это еще больше подчеркивает тот факт, насколько продовольственная безопасность связана с использованием фосфора, при значительно более высоких ценах на фосфор влияние на повседневную жизнь будет огромным.

Поскольку Европейский Союз (ЕС) импортирует более 90% фосфора из других стран (Россия, Марокко, Израиль, Сенегал, Алжир, Тунис), мы зависим от их ценовой политики (European Sustainable Phosphorus Platform, 2017с). Эти потоки импорта фосфора используются неэффективно, и большие его количества утрачиваются из удобренных почв со стоками или транспортируются в городские районы в качестве вторичного фосфора в пищевых продуктах, пищевых добавках и непродовольственных товарах (моющих средствах) (Schaum, 2018). Этот вторичный Р в городских районах затем транспортируется на очистные сооружения и, в конечном итоге, на свалки или поля, при этом большая часть (около 17% от общих системных потерь в 2005 г.) попадает в морскую среду (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016). Для ЕС и РБМ движение фосфора должно быть преобразовано с линейного на круговое, чтобы сохранить безопасность нашей экономики и продуктов питания. Эффективное использование природных ресурсов также является одним из основных факторов становления устойчивого общества, поэтому в сочетании с проблемами окружающей среды повторное использование и восстановление фосфора должно стать одной из наших основных целей на ближайшее будущее.

При более внимательном рассмотрении воздействия фосфора на морскую среду необходимо различать фракции растворимого реактивного Р (SRP – soluble reactive P), растворенного гидролизуемого Р (DHP – dissolved hydrolysable P) и твердых частиц Р (PP – particulate P) (Jarvie et al., 2010). Хотя в зависимости от источника эти фракции могут значительно различаться, обычно SRP имеет самую высокую биодоступность для водной биоты (Schaum, 2018). Водоросли также могут эффективно ассимилировать DHP и даже PP, особенно с более длительным временем удерживания в системе (озера) и в условиях, когда другие фракции Р ограничены (Heisler et al., 2008). Для сточных вод очистных сооружений SRP часто определяется как самая высокая фракция, в то время

как загрязнение в сельской местности приводит к более высоким концентрациям PP (Neal et al., 2010). Следовательно, очистные сооружения могут привести к наиболее значительному загрязнению фосфором в принимающих водоемах, поскольку выбрасываемый фосфор, как правило, более биодоступен, чем сток от сельского хозяйства.

На очистные сооружения в РБМ в течение последнего десятилетия накладывались строгие ограничения по сбросам, поскольку во многих странах предельные значения для фосфора на очистных сооружениях среднего и крупного размера составляют 0,5 мг/л, а для азота — 10 мг/л. Соблюдение этих ограничений привело к значительному снижению притока питательных веществ в морскую среду: уже с 1995 по 2014 год общая нагрузка по фосфору на Балтийское море снизилась с 41 000 т до 31 000 т (Sonesten SLU et al., 2018). Однако на очистных сооружениях это снижение нагрузки по фосфору в сточных водах означает более высокие нагрузки по фосфору для отработанного активного ила (WAS; 90-95% притока фосфора (Cornel and Schaum, 2009)), который сегодня может быть одним из основных источников восстановления вторичного фосфора. Хотя большая часть азота в сточных водах из городских источников переходит в газ молекулярного азота посредством множества биологических процессов, некоторая его часть (около 13-15% притока азота общего (van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018)) остается в отработанном активном иле и также может быть восстановлена.

Из общих потерь фосфора в ЕС ил городских сточных вод отвечает за примерно 18,6%, а потери сектора сточных вод и ила в целом составляют около 30% (включая стоки централизованных и децентрализованных очистных сооружений, неочищенные сточные воды и несобранные сточные воды) (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016). Вместе с органическими отходами восстановлению может подлежать 81,9% от общих потерь. Поскольку общие потери от импортируемого фосфора оцениваются примерно в 50%, успешные операции по восстановлению могут помочь обезопасить региональное самообеспечение (Schaum, 2018).

В предыдущие десятилетия значительная часть ила сточных вод использовалась непосредственно в сельском хозяйстве как в очищенной, так и иногда даже в неочищенной форме. Однако для снижения экологического риска такая практика уже нецелесообразна из-за возросших знаний о различных неорганических и органических загрязнителях в сточных водах и последующем иле (Egle et al., 2016). Сегодня во многих странах РБМ обработанный и тщательно проанализированный ил все еще может использоваться напрямую, в то время как для маркировки отходов, превращенных в продукт, обычно требуется специальный процесс сертификации. Тем не менее, поскольку список различных химических веществ, которые могут абсорбироваться

или адсорбироваться в частицах ила или на них, постоянно растет, прямое использование ила в сельском хозяйстве или рекультивации становятся все менее популярными и даже могут быть исключены из законодательства (Roskosch, 2017). Прямое использование также может повлечь за собой значительные транспортные расходы (25-65% от общих эксплуатационных расходов вместе с утилизацией), поскольку содержание воды в иле часто превышает 70% (Li et al., 2014; Cieslik and Konieczka, 2017).

Сокращение прямого использования ила означает, что необходимы новые технологии для выделения и восстановления фосфора. Поскольку сжигание является одной из растущих практик обработки ила, выделение фосфора из золы мусоросжигательных установок является одной из наиболее важных технологий. Другие исследования показали возможность восстановления фосфора перед сжиганием посредством осаждения либо из осадка сточных вод, либо из иловой жидкости (Cornel and Schaum, 2009). Список вариантов и технологий, над которыми в настоящее время ведется работа, неуклонно растет, в то время как индекс технологической готовности (TRI) и финансовая осуществимость по-прежнему остаются основными препятствиями для широкого внедрения.

Технологии восстановления фосфора в настоящее время находятся в стадии быстрой разработки, при этом создаются как экспериментальные, так и полномасштабные демонстрации существующих идей, а также новые лабораторные пилотные испытания новых подходов. Сегодня в мире насчитывается более 70 полноразмерных заводов по восстановлению фосфора (Ohtake, 2018). Технологии, связанные с осаждением фосфора из растворимой фазы в потоке сточных вод, становятся все более привлекательными для инвестиций. Однако технологии, связанные с выделением фосфора из сожженного осадка сточных вод, не так широко распространены, и целесообразность этих процессов должна быть продемонстрирована в большом масштабе.

На региональном и национальном уровнях могут быть приняты различные меры содействия инвестициям. касающимся выделения фосфора операционных сборов (снижение налогов, софинансирование инвестиций и т. д.). Однако сложно разработать национальные меры поддержки без конкретных целей, стратегий и долгосрочного понимания механизмов (Egle et al., 2016). Следовательно, необходима единая стратегия восстановления фосфора, предпочтительно на уровне ЕС. Регион Балтийского моря может стать первопроходцем с уже налаженным эффективным внутрирегиональным сотрудничеством И совместными мерами. Проверенные руководящие принципы и решения, а также законодательные рекомендации могут быть позже перенесены в другие субрегионы ЕС или даже адаптированы в ЕС в целом. Пересмотренный План действий ЕС по развитию экономики замкнутого цикла (EC Circular economy action plan) обещает разработать Комплексный план управления питательными веществами, обеспечить более рациональное применение питательных веществ и стимулировать рынок восстановленных питательных веществ (Европейская комиссия, 2020).

ХЕЛКОМ представляет собой идеальную платформу для внутреннего сотрудничества в РБМ и должен стать одним из главных помощников в продвижении к более устойчивому и циклическому управлению питательными веществами. Для содействия этим изменениям органам власти необходимы региональные стратегии и руководящие принципы, в то время как и органам власти, и практикам также необходимо понимание возможных хороших решений, адаптируемых технологий и ограничений.

Настоящий документ о паллете решений по рециклингу биогенов призван стать одной из потенциальных основ таких стратегий и руководящих принципов. В этом документе основное внимание уделяется восстановлению фосфора из сточных вод, ила и золы мусоросжигательных установок, а также содержится некоторая информация о возможном восстановлении азота. Ожидается, что другими составляющими стратегий будут разные источники: например, паллета решений, касающихся навоза и сельскохозяйственных стоков. Можно надеяться, что вместе эти подходы к различным потокам питательных веществ могут быть использованы для создания более полного понимания проблем и возможностей повторного использования питательных веществ и послужат прочной основой для будущих законодательных потребностей.

1. Источники поступдения биогенов на канализационные очистные сооружения (КОС)

При рассмотрении источников поступления биогенов на канализационные очистные сооружения в первую очередь необходимо учитывать источник сточных вод. При сравнении коммунальных и промышленных сточных вод концентрация и нагрузка по питательным веществам могут значительно различаться. В связи с этими различиями данные потоки будут рассмотрены отдельно в следующем разделе. Большинство решений и технологий, обсуждаемых в этом документе, традиционно предназначены для муниципальных очистных сооружений, в то время как многие из них также могут быть перенесены на промышленные очистные сооружения с высокими потоками питательных веществ. Кроме того, промышленные сточные воды обычно более предсказуемы, что позволяет использовать конкретные индивидуальные решения, в то время как городские сточные воды могут зависеть от различных факторов, одним из которых является ливневая вода.

При централизованной очистке городские сточные воды собираются по всей городской территории с использованием канализационной сети. Хотя существует большая суточная и сезонная разница в профилях концентрации и нагрузки, сточные воды в основном имеют схожие характеристики. Колебания в общих потоках питательных веществ довольно малы, особенно в содержании фосфора в избыточном иле (Schaum, 2018). На профиль потока также может влиять погода — системы сбора ливневых вод часто не отделены от сточных вод и, следовательно, проходят через очистные сооружения. Это может значительно увеличить гидравлический пик и снизить концентрацию питательных веществ в поступающих сточных водах. В настоящее время многие муниципальные очистные сооружения вложили средства в отдельную канализационную систему для обхода ливневых стоков. Хотя ливневые воды и стоки из непроницаемых зон также могут содержать фосфор (Yang and Toor, 2018), общая нагрузка от водотоков ничтожна по сравнению с нагрузками по питательным веществам, поступающим в очистные сооружения.

Средняя нагрузка по фосфору в неочищенных сточных водах составила 1,8 г Р на душу населения в день (Γ P/(C·d)) (Cornel and Schaum, 2009). По сравнению со средним общим объемом импортированного фосфора на душу населения (2005 г.), составляющим около 4,7 г P/(C·d) (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016), это означает, что около 38% импорта фосфора на душу населения в ЕС попадает в очистные сооружения. Хотя большая часть его поступает из продуктов питания (как животного, так и растительного происхождения), около 13,1% от общего потребления фосфора приходится на бытовую химию, особенно

моющие средства для автоматических посудомоечных машин (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016). Источники фосфора, составляющие нагрузку по фосфору на душу населения на очистных сооружениях, были более подробно показаны в исследовании 2009 года в Великобритании (Comber et al., 2013), что продемонстрировано в Таблице 1.

Таблица 1 — Оценка внутренней фосфорной нагрузки на канализационную сеть Великобритании (Comber et al., 2013), числа округлены в большую сторону; Пищевые добавки1 — добавки в напитки и мясные продукты, такие как дифосфаты натрия и калия (E450a), ортофосфаты кальция (E341), трифосфаты натрия и другие следы, выделяемые в виде мочи.

	Сброс на душу населения в	Процент от общей бытовой	
CEROCI I ACCA ATOR	канализационную сеть	нагрузки	
СБРОСЫ ФОСФАТОВ	(г р/(с·d) (данные		
	Великобритании)		
Пищевые добавки ¹	0,59	29%	
Экскременты	0,21	10,3%	
Моча	0,61	30%	
Стиральные машины	0,275	13,5%	
Автоматические	0,176	8,7%	
посудомоечные машины	0,170	5,770	
Дозирование р в	0.405	5.00/	
водопроводной воде	0,125	6,2%	
Остатки пищи	0,10	4,9%	
Средства личной гигиены	0,022	1%	
ОБЩАЯ БЫТОВАЯ	2,03		
НАГРУЗКА НА			

Экскременты и моча (в сочетании с пищевыми добавками) являются основными источниками фосфора в городских сточных водах, на которые приходится около 69% общей нагрузки. Более 22% фосфора в исследовании явились результатом моющих средств, в то время как ЕС запретил использование фосфорсодержащих моющих средств для стирки в 2013 году (Официальный журнал Европейского Союза, 2012), поэтому эта нагрузка снижена. Однако этот запрет не распространяется на моющие средства для посудомоечных машин из-за отсутствия экономически осуществимых альтернатив (Schaum, 2018). Некоторые другие источники включают дозирование фосфора в водопроводной воде (для уменьшения переноса свинца из труб, в том числе региональных), отходы пищи, сбрасываемые в канализацию, и средства личной гигиены (мыло, лосьоны, лак для волос, зубная паста в качестве основных продуктов, содержащих

фосфор) (Comber et al., 2013). Однако за последнее десятилетие продукты личной гигиены, не содержащие фосфатов, стали более популярными, что еще больше снизило эту небольшую нагрузку.

Помимо фосфора, в городских сточных водах есть много других элементов и веществ, многие из которых потенциально опасны и являются проблемой. Стойкие органические загрязнители (СОЗ), тяжелые металлы, остатки фармацевтических и микропластик являются одними из наиболее распространенных веществ, которые могут попадать в городские сточные воды (Egle et al., 2016). Поскольку модели потребления людей очень сложны и их трудно предсказать или изменить, количество веществ, поступающих на очистные сооружения, может иметь большие суточные и сезонные изменения (сезон гриппа может многократно увеличить количество остатков фармацевтических препаратов (OECD, 2019)). Поскольку эти вещества абсорбироваться частицами ила или адсорбироваться на их поверхности, это основная причина сокращения прямого использования обработанного ила. Анализ сотен различных веществ из ила может быть дорогостоящим (и существуют так называемые неизвестные опасности, которые еще не оценены), и поэтому безопаснее рассматривать как городские сточные воды, так и образующийся ил как потенциальные факторы риска для окружающей среды.

По сравнению с городскими сточными водами, промышленные сточные воды значительно различаются в зависимости от конкретного сектора, отрасли и процесса. Основным промышленным источником фосфора является пищевая промышленность (особенно молочная), тогда как во многих других секторах фосфорная кислота используется для очистки (обработка металлов и травление, электроника) (Schipper et al., 2004). Хотя промышленные сточные воды значительно различаются между собой, состав конкретных сточных вод остается очень похожим, если не меняются процессы или субстраты. Удельные концентрации также можно контролировать с помощью параметров процесса, что невозможно для муниципальных водотоков. Следовательно, концентрация питательных и опасных веществ в промышленных сточных водах и илах может оставаться постоянной, и некоторые из них могут использоваться непосредственно с меньшими рисками.

Однако промышленные стоки и шлам могут сбрасываться на централизованные муниципальные очистные сооружения и смешиваться с муниципальными аналогами. Эта практика часто используется на очистных сооружениях, пытающихся достичь энергетически нейтрального или даже положительного внутреннего энергетического баланса. Прием воды и отходов с высоким содержанием биоразлагаемой органической фракции может значительно увеличить производство биогаза, поэтому такие потоки

ценны и востребованы муниципальными операторами. Хотя промышленные потоки могут быть очищены от опасных веществ и потенциально могли бы использоваться напрямую, смешивание с муниципальными потоками может загрязнять их, что усложняет восстановление фосфора. Этим можно управлять с помощью надлежащего косвенного управления сбросом, установки предельных значений и систем мониторинга. Для очистных сооружений с работающей технологией восстановления фосфора этот тип управления не может быть проблемой, в то время как в настоящее время количество таких станций в РБМ невелико.

Один из основных потоков вторичных фосфатов в окружающую среду поступает из сельского хозяйства — как ливневые стоки с полей, так и неправильное обращение с навозом могут вызвать значительное загрязнение. Обработка отходов убоя также считается областью с наибольшими потерями фосфора (24,1% от общих потерь импортированного фосфора) (van Dijk, Lesschen and Oenema, 2016). Поскольку в будущем может потребоваться сжигание навоза и отходов животноводства, все большее значение приобретают решения по выделению фосфора из золы. К сожалению, зола от навоза и отходов животноводства часто считается непривлекательной для выделения фосфора из-за высоких концентраций цинка и меди (1500 мг/кг и 500 мг/кг соответственно) и низкого содержания фосфата (15-20% P_2O_5) (Schipper et al., 2004). Тем не менее, в этом документе основное внимание уделяется очистке сточных вод и выделению питательных веществ из шлама, иловой жидкости и золы от сжигания шлама.

2. Потоки биогенов в КОС

Понимание потоков и путей на очистных сооружениях важно для поиска ключевых мест для восстановления фосфора. Состав различных фракций фосфора (растворимый реактивный Р (SRP), растворенный гидролизуемый Р (DHP) и твердый Р (PP)) может быть различным в зависимости от того, принимаются ли промышленные сточные воды или используются моющие средства на основе фосфата (Gu et al., 2011). В среднем, можно предположить, что примерно половина поступающего фосфора находится в виде твердых частиц (PP), а половина — в виде растворимого реактивного Р (Schaum, 2018). Ожидается, что при первичном осаждении около 11% фосфора будет удалено с первичным илом (Cornel and Schaum, 2009), в зависимости от времени осаждения, это уменьшение происходит за счет осаждения некоторых из более тяжелых РР.

Сточные воды от первичного осаждения состоят в основном из растворимого реактивного Р (57%) и различных фракций фосфора в виде твердых частиц (~ 40%) (Gu et al., 2011). При регулярной биологической очистке сточных вод (без улучшенного биологического удаления фосфора (ЕВРК)) примерно 28% поступающего фосфора удаляется с избыточным илом (Cornel and Schaum, 2009). Все фракции фосфора, включая РР, включаются в шлам, и при улучшенном биологическом удалении фосфора (ЕВРR) восстанавливается более 90% всех фракций фосфора. Остальные фракции зависят от притока и процесса обработки, в то время как специальные тесты (Gu et al., 2011) показали, что примерно половина из них находится в растворенной форме (SRP и DHP), а половина – в форме твердых частиц. При дополнительном химическом осаждении целью может быть растворенная форма, в то время как восстановление из твердых частиц обычно незначительно. При вторичной очистке организмы, накапливающие фосфат (РАО), могут высвобождать очень небольшое количество SRP обратно в растворенную фазу. В процессе очистки около 90% включается в ил, а остальная часть сбрасывается поступающего фосфора со сточными водами очистных сооружений (Cornel and Schaum, 2009). Эту фракцию можно снизить, применяя третичную очистку, такую как мембранная или песчаная фильтрация (с последующей фильтрацией и коагуляцией были достигнуты концентрации Р до 0,02 мг/л (Li and Brett, 2012)). Краткий обзор потоков фосфора на муниципальных очистных сооружениях можно увидеть на Рисунке 1.

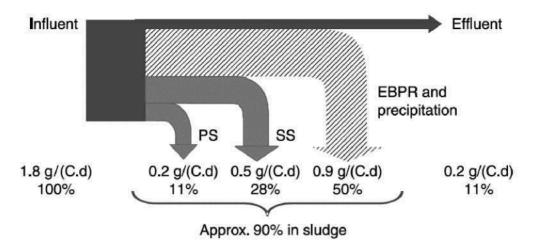


Рисунок 1 — Баланс фосфора для типичной городской станции очистки сточных вод в Германии; PS — первичный ил, SS — вторичный ил, EBPR — улучшенное биологическое удаление фосфора, г/ C.d — граммы на душу населения в сутки (Cornel and Schaum, 2009)

Поскольку большая часть поступающего на очистные сооружения фосфора попадает в шлам, на это также направлено большинство технологий рециклинга фосфора. Как иловая жидкость (стоки от обезвоживания), так и зола от сжигания считаются оптимальными местами с хорошим потенциалом восстановления. Конкретные подходы могут варьироваться в зависимости от используемого процесса удаления фосфора, поскольку химически осажденный и биологически связанный фосфор имеет разные свойства. Создано более 30 различных технологий восстановления фосфора из шлама сточных вод, и постоянно развиваются новые исследования. Однако рекомендуется, чтобы метод фосфора разработан восстановления был или соответствующим образом модифицирован для каждой очистной установки (Cieslik and Konieczka, 2017). Готовые к использованию общие рыночные решения могут быть не такими эффективными в области восстановления фосфора, как во многих других секторах очистных сооружений.

Существует множество различных факторов, которые могут повлиять на выбор технологии восстановления фосфора для очистных сооружений. Например, одним из важных факторов является технология удаления фосфора — исследования показали, что ЕВРК может оказывать значительное влияние на обработку ила в целом, особенно на его обезвоживание. Практика показала, что ЕВРК может уменьшить количество обезвоженного твердого осадка до 3-4% от общего содержания веществ ТS и требует двойной или тройной дозировки полимера (Nicholson et al., 2017). ЕВРК может также увеличить риск осаждения струвитов во время анаэробного сбраживания. В таких случаях целесообразно рассмотреть возможность выделения фосфора из смешанного ила перед

сбраживанием, так как это также может сделать последующую обработку более эффективной и сэкономить на использовании полимеров или обслуживании труб. Такие решения, как термогидролиз и резервуары для предварительной обработки осадка для высвобождения хранимого фосфора, могут быть использованы перед реактором для ферментативного разложения (Schaum, 2018) с потенциальным положительным эффектом для следующих процессов.

Осаждение струвита — еще одна из наиболее распространенных технологий восстановления фосфора, которая в основном используется для выделения фосфора из иловой жидкости. Различные технические решения могут применяться как до, так и после процесса обезвоживания, потенциально также смягчая некоторые негативные последствия EBPR для эффективности обезвоживания (AirPrex process, (Yoshida et al., 2019)). Извлечение фосфора из иловой жидкости также может значительно уменьшить рециркулирующий поток, возвращаемый в биологический процесс, и уменьшить количество необходимого органического углерода или химического осаждения. Эти процессы будут объяснены и рассмотрены более подробно в следующих разделах.

Третьим основным источником восстановления фосфора на очистных сооружениях является зола от сжигания. Во время термической обработки объем шлама значительно уменьшается (70-90%), что значительно увеличивает концентрацию фосфора. В то время как концентрация фосфора в активном иле оценивается в 1-5%, концентрации в золе могут составлять 5-11% и даже до 20% в случае очень специфических технологий (Cieslik and Konieczka, 2017). Извлечение можно проводить различными способами, одна из самых простых и наименее дорогих технологий — это кислотное (H_2SO_4 или HCI) извлечение, тогда как существуют более сложные и эффективные процессы (электродиализ (Guedes et al., 2014), последовательное извлечение SEPHOS (Cornel and Schaum, 2009) и т. д.). Однако важно учитывать, что сжигание как технология применимо только для крупных очистных сооружений (традиционно более 500 000 PE, хотя разрабатываются новые меньшие альтернативы (Endev, 2017; HUBER SE & WTE, 2021)), поэтому вариант для P-восстановления из золы доступен немногим.

На Рисунке 2 показаны все различные точки в полной схеме очистки сточных вод и ила (для крупных очистных сооружений), где могут быть добавлены установки для восстановления фосфора. Как упоминалось ранее, готовые к использованию коммерческие приложения могут быть очень неэффективными, и для возможных решений Р-восстановления рекомендуются модификации, специфичные для очистных сооружений (Cieslik and Konieczka, 2017). В следующих главах мы более подробно

рассмотрим каждый из этих потоков, при этом схожие типы технологий сгруппированы вместе.

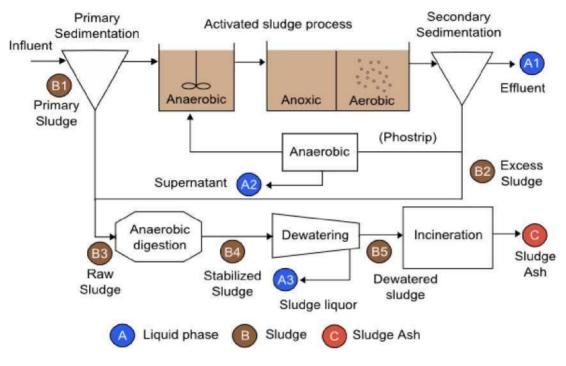


Рисунок 2 — Точки установки технологий восстановления фосфора для больших очистных сооружений (Cornel and Schaum, 2009)

3. Технологии рециклинга биогенов

3.1От повторного использования к восстановлению

Повторное использование питательных веществ из потока отходов само по себе не является новой концепцией — в прошлом как сточные воды, так и ил использовались напрямую для различных целей, включая орошение, удобрение, озеленение, рекультивацию и т. д. Однако в последние десятилетия безопасность воздействия такой практики на окружающую среду подвергается сомнению, поскольку тяжелые металлы, микрозагрязнители, микропластик и патогенные организмы могут передаваться в окружающую среду из сточных вод. Во многих странах мира прямое использование неочищенных или очищенных сточных вод и ила все еще происходит, в то время как основная причина связана с нехваткой соответствующих сооружений утилизации (Вiswas et al., 2009).

Много методов обработки позволяют стабилизировать ил. уменьшая запах, количество патогенных организмов и, в некоторых случаях, концентрацию тяжелых металлов микрозагрязнителей. Компостирование стало стандартным методом для малых и крупных очистных сооружений, поскольку качество очищенного ила возросло по сравнению с прошлыми стандартами. Компостные продукты продавались по всему РБМ, и через них повторно использовались значительные потоки питательных веществ от очистки сточных вод. Основная проблема с этой практикой – увеличение количества микроэлементов (тяжелых металлов, стойких органических загрязнителей (СОЗ), фармацевтических препаратов) в обработанных почвах, поскольку даже обработанный ил все еще может состоять как из известных, так и из неизвестных загрязнителей. Некоторые страны РБМ по-прежнему используют шлам непосредственно, хотя для этого процесса требуются более сложные измерения и стандарты (система сертификации).

В целом практика в ЕС в настоящее время движется к запрету прямого использования ила, особенно для более крупных очистных сооружений (Cieslik and Konieczka, 2017). Хотя меньшим по размеру очистным сооружениям не запрещается прямое использование, требуемые процессы сертификации делают это не только финансово невыгодным, но и сложным. Многие небольшие очистные сооружения, использующие компостирование, гумусообразование или другие процессы, стоят перед неизвестным будущим из-за быстро меняющегося законодательства. Поскольку повторное использование постепенно исключается в РБМ и в ЕС, акцент в управлении питательными

веществами смещается вместо этого в сторону восстановления и повторного использования питательных веществ.

По сравнению с повторным использованием, восстановление и переработка питательных веществ требует более сложных технологических подходов, поскольку ценные компоненты необходимо отделять и извлекать из потоков, в то время как при повторном использовании используется весь поток. Процессы извлечения очень распространены в металлургии и химической промышленности, хотя часто эти зрелые процессы не могут быть непосредственно применены для сточных вод или отработанного активного ила из-за низкой концентрации восстанавливаемых материалов. Для многих процессов чистота входящего материала имеет жизненно важное значение, и некоторые элементы в материале могут тормозить процессы или значительно снижать эффективность. Для перехода от повторного использования к восстановлению необходимы серьезные научные исследования, лабораторные, пилотные и полномасштабные испытания и разработка новых технологий, некоторые из которых представлены в следующих разделах.

3.2 Восстановление фосфора из жидкой фазы

Жидкая фаза на очистных сооружениях в основном относится к сточным водам и сбросной воде (часто называемой иловой жидкостью), в то время как восстанавливаемая форма фосфора в этих потоках представляет собой ион растворимого фосфата (PO_4^{3-}) . Восстановление фосфора из сточных вод может быть труднодостижимым, поскольку концентрация фосфора низкая и, следовательно, восстановленные количества также низкие (Schaum, 2018). Восстановление фосфора из иловой жидкости может быть более осуществимым и представляет больший научный интерес. Поскольку анаэробное сбраживание возможно только на средних и крупных очистных сооружениях, большинство технологий специально нацелены именно на них. С более крупными очистными сооружениями и последующим увеличением производства восстановленного фосфора также легче компенсировать финансовую целесообразность начальных инвестиций.

Тем не менее, были проведены значительные научные исследования в отношении применения жидкофазного восстановления фосфора и на небольших очистных сооружениях. Технологии, нацеленные на анаэробно сброженную иловую жидкость, также были испытаны на небольших очистных сооружениях (<10 000 PE) в США с использованием аэробного перегнивания сточного ила, и была показана потенциальная финансовая осуществимость (Hallas et al., 2019). Подобные методы также могут применяться к сточным водам в других особых случаях, например, для очистки сточных

вод с высокой концентрацией фосфора в результате озонирования сточного ила (вместо обработки ила в Азии иногда используется разложение ила (Saktaywin et al., 2005; Zhang, Tian and Zhang, 2017)).

Наиболее распространенными методами, используемыми для выделения фосфора из жидкой фазы, является реакция кристаллизации, во время которой фосфор осаждается в виде струвитов, гидроксиапатитов или фосфатов кальция (Cieslik and Konieczka, 2017). Эти технологии широко применяются во всем мире от Японии до Дании, поскольку продукты, как правило, можно использовать непосредственно без процесса экстракции. Струвит также имеет низкую растворимость в естественных условиях, поэтому при применении в сельском хозяйстве наблюдается меньшее изменение отвода и вышелачивания ливневых вод. Кроме того. из-за более высоких концентраций Мg рост растений поглощение фосфора может даже увеличиваться, И что было показано в различных экспериментах с различными культурами растений, такими как кукуруза, райграс, салат, бобы и т. д. (Ahmed et al., 2018).

Основными процессами, применяемыми для выделения фосфора из жидких сред в пилотных или полномасштабных приложениях, являются процесс МАР (осаждение струвита, подробности в разделе 3.5.1) и процесс НАР (осаждение гидроксиапатита, подробности в разделе 3.5.2). Различные сорбционные процессы (подробности в разделе 3.5.4), включая ионный обмен и адсорбцию внутреннего слоя, также представляют большой научный интерес, в то время как полномасштабные применения еще не очень хорошо документированы.

3.3 Восстановление фосфора из ила

Как обсуждалось в предыдущих главах, около 90% поступающего на очистные сооружения фосфора передается в активный ил и осажденные минералы, смешанные с илом. В большинстве случаев фосфор в иле нерастворим и его необходимо экстрагировать в более растворимые формы для восстановления, обычно посредством добавления кислоты, основания и/или более высоких температур (Cornel and Schaum, 2009). Само восстановление использует аналогичные методы осаждения, как обсуждалось ранее в последней главе (струвит, гидроксиапатит), при этом также используются некоторые дополнительные минералы, такие как фосфаты кальция (Cieslik and Konieczka, 2017). Потенциал восстановления был продемонстрирован как для несброженного, так и для сброженного ила, причем первый имеет более низкие концентрации фосфора и эффективность, в то время как последний требует добавления большего количества химикатов из-за более высоких концентраций карбонатов (Quist-Jensen et al., 2019).

Основной технологический интерес для извлечения фосфора из осадка сточных вод представляет собой выделение нерастворимого фосфора из сред с помощью различных процессов химического выщелачивания и окисления (Egle et al., 2016). Фосфор присутствует в иле в различных формах, таких как химически связанный фосфор (осажденный), органический связанный фосфор (рост массы ила) и полифосфаты (из EBPR). Например, при подкислении можно легко растворить фосфор, связанный с соединениями металлов, увеличивая концентрацию растворимого фосфора (Quist-Jensen et al., 2019). Однако одной из основных проблем с различными экстракциями, особенно окислением на основе кислоты, является повторное введение тяжелых металлов и других потенциально опасных веществ в жидкую или растворимую форму (Cieslik and Konieczka, 2017). Выделить тяжелые металлы из фосфатного раствора сложно, поэтому в технологических приложениях часто используются дополнительные технологии разделения (ионный обмен, дополнительные реагенты, регулировка pH) (Schaum, 2018).

Фосфор может быть выделен из осадка сточных вод с помощью влажно-химического выщелачивания (раздел 3.5.5), в то время как извлеченный из ила фосфор обычно осаждается в виде МАР (осаждение струвита, подробности в разделе 3.5.1) или НАР (осаждение гидроксиапатита, подробности в разделе 3.5.2). Новые достижения также показали возможное магнитное разделение некоторых фосфатных минералов, таких как вивианит (раздел 3.5.3). Термический гидролиз и другие распространенные технологии, применяемые для дезинтеграции ила, не обсуждаются подробно в этом документе, поскольку их можно рассматривать скорее как метод предварительной обработки перед восстановлением фосфора.

3.4 Восстановление фосфора из золы мусоросжигательных установок

Согласно многим последним докладам, восстановление фосфора более сосредоточено на золе от сжигания осадка сточных вод. Статистика ясно показывает: из золы можно извлечь в 5-10 раз больше фосфора, чем из шлама или жидких форм. К сожалению, необходимая технология сжигания возможна только для очень больших очистных сооружений, поэтому использование этих технологий серьезно ограничено (Cieslik and Konieczka, 2017).

Во время сжигания осадка сточных вод органический материал в осадке разрушается, что значительно сокращает объем материалов (70-90%) (Schaum, 2018). Зола осадка сточных вод (SSA) имеет гораздо более высокие концентрации фосфора, обычно от 5 до 11%, потенциально до 20% (Cieslik and Konieczka, 2017). В ходе процесса разлагаются все органические загрязнители, и в отличие от осадка сточных вод, влажная экстракция значительно проще, так как весь фосфор находится в неорганических образованиях (Cornel

and Schaum, 2009). В SSA фосфор в основном представлен в виде Fe_4 (P_4O_{12})₃ или AI (PO_3)₃, поскольку агенты на основе Fe и AI наиболее распространены при химическом осаждении фосфора. Основываясь на химическом составе осаждения, SSA часто классифицируется как богатая алюминием или богатая железом (Petzet, Peplinski and Cornel, 2012).

Некоторые подходы направлены на прямое использование золы в качестве удобрения из-за снижения содержания тяжелых металлов при высокотемпературном сжигании (процессы при 900-1050°С могут испарять до 90% Си, Zn, Cd и Pb из золы). В то же время другие тяжелые металлы (Cr, Ni) не удаляются, что может стать проблемой для юридических ограничений. Еще одним важным фактором является относительная био-недоступность минерально связанного фосфора, что ограничивает возможное использование SSA в качестве непосредственных удобрений (Cieslik and Konieczka, 2017).

В процессе восстановления фосфора из SSA существует два основных подхода (Petzet, Peplinski and Cornel, 2012):

- а. отделение тяжелых металлов от фосфора;
- b. преобразование P в доступную для растений или промышленно применимую форму.

Наиболее часто применяемые процессы — это влажная химическая экстракция (раздел 3.5.5) и термохимический процесс (раздел 3.5.7), последний из которых часто направлен на испарение тяжелых металлов из SSA (Cornel and Schaum, 2009). Новые подходы, такие как термоэлектрический процесс (раздел 3.5.8), также вызывают большой научный интерес (Egle et al., 2016).

3.5 Обобщение технологий восстановления фосфора

К 2019 году более 80 очистных сооружений (60 из которых были муниципальными) восстановили фосфор в полном объеме с использованием различных методов и процессов (Таблица 2).

В большинстве применяемых процессов использовалась кристаллизация струвита (МАР) или фосфата кальция (НАР) для получения фосфора в биодоступных формах (Shaddel et al., 2019). Кроме того, многие очистные сооружения и отрасли промышленности проявили интерес к методам восстановления фосфора, особенно к извлечению фосфора из SSA для включения восстановленного фосфора в товарные продукты (Egle et al., 2016). Одной из основных проблем на данный момент является финансовая осуществимость, а реалистичный и всеобъемлющий анализ затрат часто очень сложно провести. Существует более 50 различных подходов к восстановлению фосфора, многие из них все

еще находятся в лабораторном масштабе, и в научных публикациях о технологиях часто отсутствует финансовая информация. Это затрудняет оценку потенциальных технологий и подходов не только для операторов и потенциальных инвесторов, но и для лиц, принимающих решения (Egle et al., 2016).

Таблица 2— Обзор мировой практики и проектов восстановления фосфора (Shaddel et al., 2019)

Географическая область	Заводы	Технология/Продукт	Примечания
Северная Америка	Более 15 полномасштабных установок, в основном производящих струвит	Pearl, Multiform, Airprex см. [10]	Отсутствие экономических стимулов и регламентов по восстановлению питательных веществ [10]
Европа	Германия (10), Нидерланды (10), Бельгия (6), Франция (2), Испания (2), Италия (1), Великобритания (2), Дания (4)	Различные технологии, в том числе Airprex, Anphos, Elophos см. [10]	В основном производят струвит из городских и промышленных сточных вод.
Китай и Индия	Китай (Тяньцзинь, Нанкин), Индия, записей не найдено	Airprex, Crystalactor	Китай планирует новые объекты с биологическим удалением фосфора и анаэробным сбраживанием для восстановления энергии.
Африка	Нет заводов, технико- экономические исследования в Южной Африке по восстановлению фосфора из ила и мочи, выделенной из источника	Нет данных	Высокая стоимость, несформировавшийся рынок и неприемлемость
Япония	16 полномасштабных заводов по производству струвита и фосфата кальция	Gifu, PHOSNIX	Сильное общенациональное сотрудничество в области развития рынка, интегрированного производства сталелитейной, сельскохозяйственной и химической промышленности

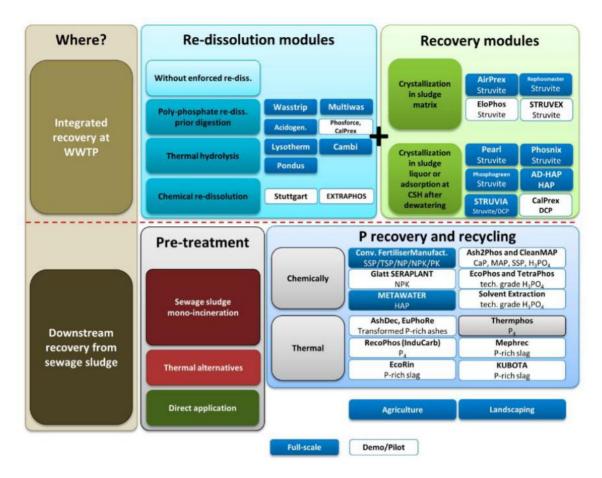


Рисунок 3 — Технологически применяемые концепции восстановления фосфора на различных канализационных очистных сооружениях (Kabbe, 2019; Shaddel et al., 2019)

В контексте данного документа основное внимание уделяется полномасштабным применениям технологий и процессов, в то время как применениям с опубликованной информацией об осуществимости уделяется особое внимание. Поскольку многие из полномасштабных применений основаны на аналогичных технологиях (Рис. 3), основные процессы были определены и будут обобщены в этом разделе (процесс МАР, сорбционные процессы, влажная химическая экстракция, термохимическая экстракция и т. д.), и типовые примеры приведены в разделе 3.6.

3.5.1 Кристаллизация струвита

Осаждение MAP (магний-аммоний-фосфат, также известный как струвит, $MgNH_4PO_4 \bullet 6(H_2O)$ является одним ИЗ наиболее распространенных методов восстановления фосфора. Этот процесс может происходить непреднамеренно на многих очистных сооружениях с реакторами для ферментативного разложения и высокой

щелочностью, так как двумя основными параметрами, способствующими кристаллизации, является магний (особенно оксид магния MgO в качестве осаждающего агента) и высокий рН (более 8,0 используется во многих технических применениях). Этот процесс применим для различных потоков с высокими концентрациями ионов аммония, таких как иловая жидкость, сточные воды свиноферм, продукты выщелачивания с участка свалки и моча (Dai et al., 2018). Реакцию осаждения струвитов можно увидеть на Уравнении 1.

$$Mg^{2+} + NH^{4+} + PO_4^{3-} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 * 6(H_2O)$$

Уравнение1 — Осаждение струвита, также именуемого магний-аммоний-фосфат (MAP)(Doyle and Parsons, 2002)

Струвит растет в виде орторомбических кристаллов (по всем трем осям под прямым углом, рост по разным осям может отличаться по размеру). Это образование кристаллов контролируется рН, степенью перенасыщения, температурой и присутствием других ионов (кальция) и происходит при высоких концентрациях ионов магния, аммония и фосфата на основе равновесной растворимости. Связь между образованием струвита и присутствием ионов напрямую связана со значениями рН, поскольку растворимость струвита снижается, и больше осадков выпадает при более высоких значениях рН (Doyle and Parsons, 2002). Поскольку ионы аммония удаляются из-за образования свободного аммиака при более высоких значениях рН (начиная с рН 8, становясь ограничивающим при значениях рН более 9,8), наиболее эффективными диапазонами рН для осаждения струвита часто считаются от 8 до 9,5 (Booker, Priestley and Fraser, 1999).

Совместное осаждение других минеральных компонентов также происходит во время осаждения струвитов и может оказывать негативное влияние на чистоту продукта, концентрацию тяжелых металлов и степень восстановления фосфора. Основными ионами, мешающими образованию струвитов, являются Al^{3+} , Ca^{2+} и Fe^{3+} . Основными конкурентами за осаждение являются брушит ($CaHPO_4 \bullet 2H_2O$) и брусит ($Mg(OH)_2$). Другие минералы, такие как аморфный фосфат кальция (ACP, $Ca_3(PO_4)_2$), гидроксиапатит (HAP, Ca_5 (PO_4) $_3OH$), магнезит ($MgCO_3$), ньюбериит ($MgHPO_4$), бобьеррит (Mg_3 (PO_4) $_2 \bullet 8H_2O$), доломит ($CaMg(CO_3)_2$) октакальцийфосфат (CP, $Ca_8H_2(PO_4)_6 \bullet 5H_2O$) и трикальцийфосфат (CP, $Ca_3(PO_4)_2$), могут совместно осаждаться в разных условиях, при этом скорость осаждения должна быть ниже, чем у струвита (Hallas et al. др., 2019).

Для образования кристаллов струвита часто требуется затравочный материал, на котором струвит кристаллизуется. Чистота затравочного материала может значительно влиять на чистоту продукта, в то время как кристаллы лучше растут на кристаллической структуре, обычные материалы включают кварц, кварцевый песок и антрацит (Doyle and Parsons,

2002). С технологической точки зрения наиболее распространенными реакторами осаждения струвитов являются реакторы с псевдосжиженным слоем, конкретные процессы и применения можно увидеть в разделе документа, посвященном разбору типичных примеров. Помимо восстановления из иловой жидкости, процесс МАР успешно применялся для извлечения фосфора из ила (перед обезвоживанием) с дополнительной стадией промывки для отделения кристаллов от ила (Schaum, 2018).

Процесс МАР также может привести к значительно более низким концентрациям питательных веществ в возвратных потоках на биологическую очистку, поскольку осаждаются и фосфор, и азот. В то же время необходимость высокой концентрации ионов аммония делает этот процесс неприменимым для городских сточных вод (Dai et al., 2018).

Значимые примеры использования процесса МАР можно прочитать в разделах 4.2.1 и 4.2.2.

3.5.2 Кристаллизация НАР

Метод НАР (гидроксиапатит, также известный как фосфат кальция — $Ca_5(PO_4)_3OH)$) является подходящим методом для восстановления фосфора из сточных вод, поскольку необходимы относительно низкие концентрации фосфора (2-100 мг/л) (Schaum, 2018) и отсутствие ионов аммония. (Dai et al., 2018). Подобно осаждению МАР, затравочные кристаллы необходимы для эффективной кристаллизации, и используются такие материалы, как песок, кальцит, апатит и коровья кость (Chen et al., 2009). Процесс осаждения до затравочных кристаллов описан в Уравнении 2.

$$3HPO^{2}_{4} + 5Ca^{2+} + 4OH \rightarrow Ca_{5}(OH)(PO_{4})_{3} + 3H_{2}O$$

Уравнение 2 – Осаждение гидроксиапатита (HAP) (Joko, 1985)

Осаждение НАР имеет множество преимуществ — в большинстве случаев не требуются осадители (или в небольших количествах), продукт можно легко обезвоживать, и обезвоженный продукт можно непосредственно использовать в качестве фосфорного удобрения. На образование кристаллов гидроксиапатита влияют концентрация фосфата, концентрация кальция, концентрация бикарбоната и рН, последний из которых имеет очень сложный эффект. Подобно МАР, для осаждения НАР требуются щелочные условия, в то время как при значениях рН выше 9 ионы бикарбоната могут частично превращаться в ионы карбоната (посредством равновесной реакции), что может вызвать конкурирующее осаждение карбоната кальция (Chen et al., 2009). Согласно расчетам, идеальное значение Ca/P составляет 1,67, в то время как избыток кальция не увеличивает эффективность восстановления фосфора (Dai et al., 2018).

На процесс могут влиять ионы других металлов в растворе — например, высокие ионы Mg^{2+} могут изменить осаждение в сторону MAP (в зависимости от концентрации ионов аммония), в то время как общая эффективность восстановления фосфора не изменяется. Как высокие концентрации Cu^{2+} , так и Zn^{2+} могут начать соосаждение других минералов, вызывая небольшое снижение как HAP, так и общей эффективности восстановления фосфора (снижение эффективности восстановления фосфора примерно на 5% (Dai et al., 2018).

При использовании различных затравочных материалов полученный продукт кристаллизации может иметь содержание фосфора более 10%, что сопоставимо с фосфоритом (Chen et al., 2009). На основе различных добавок и соотношения Ca/P, концентрации фосфора в сточных водах 0,5 мг/л должно быть довольно легко достичь при более высоких значениях рН (Dai et al., 2018), в то время как в улучшенных условиях могут быть возможны концентрации всего 0,03 мг/л (Joko, 1985).

3.5.3 Магнитная сепарация вивианита

Вивианит является одним из основных минералов фосфата железа ($Fe_3(PO_4)_2 \bullet 8(H_2O)$), образующихся при сбраживании осадка сточных вод, когда в системе присутствует достаточное количество железа (Wilfert et al., 2018). Частицы вивианита обладают магнитными свойствами, которые могут стать сильной альтернативой ранее обсуждавшимся технологиям кристаллизации и осаждения, особенно для очистных сооружений, практикующих химическое удаление фосфора посредством дозирования железа и использования анаэробного сбраживания. Было показано, что вивианит образуется в богатых железом несульфидных условиях в непосредственной близости от органического материала (Rothe, Kleeberg and Hupfer, 2016).

Технологии магнитной сепарации вивианита являются довольно новыми, и в настоящее время проводятся полномасштабные испытания. Подобно струвиту, вивианит также отвечает за накопление минералов на стенках труб, снижая скорость потока и повышая требования к техническому обслуживанию на очистных сооружениях (Antoniewicz, 2018). Преднамеренное извлечение вивианита может привести к дополнительной экономии из-за косвенного влияния на требования к техническому обслуживанию. К настоящему времени пилотные испытания также показали возможность восстановления железа после магнитного разделения вивианита для повторного использования его в качестве химического агента для химического удаления фосфора.

Чтобы сделать технологию осуществимой, количество железа, дозируемого в очистные сооружения, часто необходимо увеличивать. Научные исследования показали,

что увеличение доли фосфора, присутствующего в виде вивианита, прямо пропорционально увеличению содержания Fe. Хотя это может означать дополнительные расходы, более высокое содержание железа во время анаэробного сбраживания также снижает образование H₂S и снижает концентрацию растворимого фосфора в стоках реактора для ферментативного разложения. В результате не было продемонстрировано отрицательного воздействия на другие показатели эффективности удаления, производства биогаза или обезвоживания осадка (Prot et al., 2020), поэтому технология демонстрирует большую применимость.

Однако вивианит имеет несколько ограниченную биодоступность, и его потенциал в качестве удобрения невелик (Schutze, Gypser and Freese, 2020). Чтобы нивелировать это, потребуется переработка вивианита в другие соединения фосфора.

Эта технология в настоящее время разрабатывается KEMIRA под названием Vivimag (пример в разделе 4.2.3).

3.5.4 Сорбционные процессы

В качестве альтернативы осаждению минералов восстановление фосфора из жидкого состояния также возможно посредством сорбции. Были использованы различные методы, такие как электрическая и химическая сорбция и процесс ионного обмена (Schaum, 2018), и они могут эффективно использоваться для сточных вод с низкой концентрацией фосфора. В то же время сорбенты и ионообменные мембраны могут быть дорогостоящими и требовать регенерации, поэтому недорогие материалы (возможные отходы) будут иметь наилучшую финансовую осуществимость (Loganathan et al., 2014).

Было описано пять различных механизмов сорбции фосфатов (Loganathan et al., 2014):

- а. Ионный обмен (внешнесферный поверхностный комплекс);
- b. Лигандный обмен (внутрисферный комплекс);
- с. Водородное связывание;
- d. Поверхностное осаждение;
- е. Диффузия в сорбент.

Хотя различные сорбционные процессы могут использоваться в качестве весьма перспективных методов восстановления фосфора, особенно если можно использовать дешевый сорбент из разных потоков отходов, на данный момент эти процессы в основном применялись в лабораторных испытаниях. Необходимо проверять использование сорбентов в более крупных масштабах, в испытаниях в колоннах непрерывного действия и с использованием несинтетического сырья, с акцентом на затраты на регенерацию сорбента и фактические технологии восстановления фосфора из сорбента

(Loganathan et al., 2014). Некоторые демонстрационные испытания были проведены в Японии, показав потенциальное снижение фосфора в сточных водах (с 1,0 мг/л до 0,03 мг/л) и извлеченный материал с высоким содержанием фосфора (16%) (Schaum, 2018), в то время как более подробные публикации об этой демонстрации не были опубликованы на английском языке.

3.5.5 Выщелачивание (Wet-chemical leaching)

Выщелачивание (Wet-chemical leaching) является одним из наиболее распространенных процессов химической экстракции для восстановления фосфора из отработанного активного ила и SSA (Egle et al., 2016), при этом различают кислотные и щелочные методы растворения. Кислотное растворение обычно считается более эффективным, тогда как тяжелые металлы растворяются вместе с фосфором, который необходимо отделить позже. Фосфор обычно получают с использованием минеральных и органических кислот, наименее дорогой из которых считается H_2SO_4 , в то время как можно использовать многие другие, такие как HNO_3 , HCI, лимонную и щавелевую кислоты. Также можно использовать H_3PO_4 , которая считается самой дорогой альтернативой. Чистота экстрагированного материала лучше с серной кислотой из-за меньшего количества комплексов тяжелых металлов, особенно по сравнению с выщелачиванием HCI (Cieslik and Konieczka, 2017).

Хотя теоретическая химическая потребность восстановления фосфора составляет 3 моль H⁺/моль P, на практике среда также содержит другие растворимые в кислоте компоненты, такие как оксиды кальция, магния, железа, калия и алюминия, карбонат кальция и гидроксид кальция. В различных тестах потребность в кислоте может составлять от 4,4 до 14,1 моль H⁺/моль P в зависимости от исходного материала и используемой кислоты (Petzet, Peplinski and Cornel, 2012). Как количество примесей, так и эффективность восстановления фосфора также зависят от времени экстракции, так как почти 100% восстановление фосфора достигается за 2-4 часа, в то время как до 100 минут считается оптимальным из-за примесей (Cieslik and Konieczka, 2017). Другие процессы, такие как последовательное осаждение, жидкость-жидкостная экстракция, сульфидное осаждение, катионный ионный обмен и нанофильтрация, могут использоваться для удаления катионных примесей из экстрагированного раствора, при этом применение любого из них требует дополнительных финансовых затрат (Petzet, Peplinski and Cornel, 2012).

Щелочное выщелачивание часто считается менее эффективным и может значительно зависеть от состава минералов в шламе. В то же время повторное растворение тяжелых металлов в щелочных условиях минимально, поэтому можно избежать этапа дезактивации и получить чистый продукт (Schaum, 2018). Эффективность восстановления

фосфора в основном зависит от концентраций соединений Al и Ca - Al-P, которые растворяются, а затем осаждаются в виде соединений Ca-P при добавлении CaCl₂. Когда содержание кальция уже высокое, эффективность растворения быстро снижается. Наивысшая эффективность, достигнутая при использовании SSA с низким содержанием кальция и высоким содержанием алюминия, составила 75%, в то время как при высоком содержании кальция она может быть снижена до 0-35% (Petzet, Peplinski and Cornel, 2012). В процессах часто используется NaOH или КОН в качестве выщелачивающих агентов, а диапазон температур составляет 50-90°C (Schaum, 2018).

В рыночных и полномасштабных применениях процесс влажно-химического выщелачивания может быть более сложным — часто могут использоваться несколько стадий выщелачивания или даже комбинации кислотных и щелочных процессов. Как упоминалось в предыдущих разделах, применение многих методов восстановления фосфора должно быть адаптировано к конкретной станции очистки сточных вод, чтобы учесть различное содержание минералов в SSA или химикатах осаждения осадка сточных вод. Это также означает, что финансовая осуществимость процесса может значительно зависеть от местных условий и ее трудно предсказать без специального анализа местных потоков.

Инновационный новый подход к влажно-химическому выщелачиванию, называемый процессом RAVITA, можно найти в качестве примера в разделе 4.2.4.

3.5.6 Влажное окисление и сверхкритическое водное окисление

Для восстановления фосфора из твердых частиц ила можно также использовать различные термохимические процессы, в основном сосредоточенные на воде с более высокой температурой и давлением для разрушения твердых частиц. Как влажное окисление, так и сверхкритическое водное окисление относятся к этой категории, в то время как в первом используется вода в докритических условиях (меньшее потребление энергии), а во втором — в реальных сверхкритических условиях (значительное повышение растворимости органических веществ) (Egle et al., 2016). По сравнению с химическим выщелачиванием эти процессы считаются более экологически безопасными, менее затратными по времени и капиталовложениям, а также с более высокими эксплуатационными (энергетическими) затратами (Munir et al., 2019).

Вода переходит в сверхкритическое состояние после прохождения критической точки (375°С и 220 бар) и приобретает свойства между газом и жидкостью. Как упоминалось ранее, растворимость воды значительно изменяется, неорганические вещества становятся нерастворимыми, а растворимость органических веществ может достигать почти 100%.

Поскольку коэффициент диффузии и подвижность ионов выше, кислород полностью смешивается с водой, и полученная гомогенная смесь может быстро окислять органические соединения без обычных ограничений, что приводит к полному разрушению молекул менее чем за 60 секунд. Этот процесс является экзотермическим и, возможно, может снабжать себя энергией, и во время него фосфор окисляется в P_2O_5 , а затем растворяется и осаждается (восстанавливается до 90% P) (Stendahl and Jafverstrom, 2003).

В процессе докритического влажного окисления смесь воды, шлама и кислорода нагревается до $150-320^{\circ}$ С и давления 20-150 бар. Фосфор выделяется в водную фазу, и органические кислоты производятся из ила (Munir et al., 2019). В отличие от сверхкритического окисления, субстраты не полностью окисляются (полное окисление превращает органический углерод в CO_2 , азот в N_2 , фосфор в P_2O_5 (Stendahl and Jafverstrom, 2003)), что потенциально может быть полезным для других процессов обработки ила в комплексной системе. Получаются высокие концентрации летучих жирных кислот (VFA) (Munir et al., 2019), которые потенциально могут быть использованы для производства биогаза или других ценных материалов. Восстановление фосфора при влажном окислении (до 95%) достигается с последующим осаждением струвита, механизмы которого описаны в разделе 3.5.1.

3.5.7 Термохимические процессы

Одним из распространенных решений по восстановлению фосфора из SSA является термохимическая обработка, которая в основном используется для испарения тяжелых металлов из золы и получения более чистого продукта. Этот процесс также может значительно увеличить биодоступность фосфора, которая, как обсуждалось ранее, является низкой в необработанных SSA (Cieslik and Konieczka, 2017). Поскольку органические загрязнители уже уничтожаются во время сжигания, продукт термохимической обработки может иметь очень низкий фактор риска для окружающей среды.

При более высоких температурах (800-1000°С) большинство оксидов тяжелых металлов имеют низкое давление пара и поэтому не испаряются легко. При преобразовании оксидов в хлориды (посредством добавления HCl, KCl, $MgCl_2$ или $CaCl_2$) температуры испарения значительно снижаются, что позволяет удалять таким образом большие фракции тяжелых металлов (Adam et al., 2009). Хлориды Cd и Pb также легко летучие, Cu и Zn — полулетучие, в то время как Cr и Ni не очень летучие. Эффект значительно зависит от температуры — при более высоких температурах эффективность значительно увеличивается (Havukainen et al., 2016). В то же время биодоступность фосфора

значительно снижается при температуре плавления золы, поэтому обычно используется температура до 1000°C.

Биодоступность фосфора обычно проверяется в тесте на растворимость 2% лимонной кислоты. Обычное суперфосфатное удобрение имеет растворимость 87%, в то время как сырая зола обычно находится в пределах 25-40%. При вторичной термохимической обработке биодоступность фосфора может значительно увеличиться, и в зависимости от температуры могут быть достигнуты высокие показатели биодоступности (86%, 93% и 97% при 800, 900 и 1000°С соответственно) (Adam et al., 2009). Следовательно, остаток вторичной термохимической обработки SSA может использоваться непосредственно в качестве удобрения и может иметь лучшую биодоступность, чем обычные удобрения. Однако этот процесс требует значительных затрат энергии и топлива, особенно с учетом полной схемы процесса сушки-сжигания-термохимической обработки, и цена восстановленного продукта в настоящее время в большинстве случаев не является конкурентоспособной на рынке (Havukainen et al., 2016).

Пример термохимической рециклинга фосфора из SSA, анализ примера Ash Dec® от Outodec можно найти в разделе 4.3.2.

3.5.8 Термоэлектрические процессы

Термоэлектрический метод часто относится к системе электрообогрева печи. Электрическое нагревание легко контролировать, и можно достичь высоких температур, в то время как этот метод (с учетом процессов производства электроэнергии) очень неэффективен в энергетическом отношении. Несмотря на то, что электрическое нагревание исключается из муниципального использования, оно по-прежнему имеет преимущества для промышленного использования, поскольку простое управление высокотемпературными печами дает возможность эффективной оптимизации процессов.

При термоэлектрическом восстановлении фосфора используются очень высокие температуры, генерируемые в печи с электрическим нагревом (1500°C), во время которых фосфат восстанавливается до P_4 (также известного как белый фосфор). Этот газовый поток покидает печь вместе с CO и пылью и затем может подвергаться электростатическому осаждению. Этот процесс также использовался для экстракции фосфата из фосфоритной руды, и уже существующие фабрики могут использоваться с SSA в качестве заменителя фосфатной руды (Schipper et al., 2004).

Когда для процесса используется SSA, примеси в шламе имеют важнейшее значение для эффективности — железо является одним из основных отрицательных факторов, поскольку оно восстанавливается до смеси FeP и FeP_2 и снижает выход белого фосфора

(с 90% восстановления до 50%). Поскольку железо часто используется в процессе очистки сточных вод в качестве агента осаждения, полученная SSA может быть непригодной для процесса (отношение Fe/P более 0,2 считается непригодным) (Schipper and Korving, 2009). К другим параметрам, отрицательно влияющим на процесс, относятся летучие металлы (Zn, Pb, Cd, Sn), которые также могут частично испаряться; хлорид, вызывающий и медь, коррозию системы; влияющая на качество конечного (Schipper et al., 2004). Если взять в качестве примера Нидерланды, около 17% произведенной муниципальной SSA подходят для этого процесса, тогда как с переходом на соли осаждения на основе алюминия это количество может достигнуть около 45% (Schipper and Korving, 2009).

3.5.9 Металлургические процессы

Металлургические процессы обычно подразумевают работу с формованием или экстракцией металлов, хотя некоторые из процессов могут в качестве побочного продукта также производить экстрагированный фосфор (Egle et al., 2016). Технология плавильной газификации, также называемая металлургической газацией расплава, может, например, производить неочищенный отходящий газ для выработки электроэнергии, металлическую фазу железа и жидкий фосфорный шлак с высокой биодоступностью и низким содержанием тяжелых металлов (Adam et al., 2015). Эти типы процессов могут использоваться как для осадка сточных вод, так и для SSA, и температура процесса составляет от 1500 до 2000°C (выше, чем термохимические и термоэлектрические процессы). В зависимости от конкретного процесса тяжелые металлы могут улавливаться в полученном сплаве железа или испаряться за счет добавления хлоридов (обсуждается в разделе 3.5.7), и фосфор может быть отделен посредством газового потока или в виде жидкого шлака. Сообщается о потенциале восстановления до 90%, и можно производить как фосфорную кислоту, так и белый фосфор (Schonberg, Raupenstrauch и Ponak, 2018).

Для металлургических процессов требуется сырье с низким содержанием воды (не менее 80% сухого вещества), тогда как для последующего производства высококалорийного отходящего газа рекомендуются процессы низкотемпературной сушки. Энергетический потенциал — одно из основных преимуществ этого типа процесса, которое потенциально может компенсировать высокие потребности технологии в энергии. Шлак металлического железа также может быть восстановлен и повторно использован, особенно с помощью технологий, использующих испарение тяжелых металлов и сбор из пыли и дымовых газов (Adam et al., 2015).

3.6 Восстановление азота

Хотя основной акцент в рециклинге биогенов в настоящее время делается на фосфоре, азот также является необходимым питательным веществом и ключевой частью удобрений. В то время как естественный цикл фосфора ограничен (конечная точка морского осадкообразования) и может однажды вызвать дефицит легкодоступного фосфора, цикл азота намного сложнее. Инертный азот также является важной частью нашей атмосферы, и азот может быть получен посредством связывания N_2 в аммиак, при этом требуя значительных затрат энергии. Таким образом, если посмотреть на очистные сооружения сточных вод, где аммиак непосредственно превращается обратно в N_2 и теряется в атмосфере, рециклинг азота может быть возможным в будущем. Первые коммерчески применимые технологии разрабатываются уже сейчас (EasyMining Services Sweden AB, 2020), при этом финансовая осуществимость этой практики все еще находится под вопросом.

Азот также является ключевым компонентом множества экологических проблем: ключевым фактором эвтрофикации (Elser et al., 2007) и потенциальным источником парникового эффекта, поскольку N_2O также выделяется во время биологической очистки. Хотя количество N_2O , выбрасываемого во время аэробной фазы очистки сточных вод, составляет около 3% от общих антропогенных выбросов N_2O , поток составляет 26% от общих выбросов парниковых газов водного сектора (Kampschreur et al., 2009). Поскольку энергетическая и климатическая нейтральность являются ключевыми факторами в ближайшем будущем сектора, эти выбросы необходимо сократить, уступив место восстановлению азота как потенциальному решению проблем.

Некоторыми перспективными технологиями для восстановления азота являются отгонка отходов воды воздухом (восстановление 24% азота) и вакуумная или гидрофобная мембранная фильтрация (восстановление примерно 75%). Другие процессы, такие как осаждение струвита или термическая обработка шлама осушающим воздухом, также могут восстанавливать небольшие количества азота (1,1% и 2,1% соответственно при испытаниях на месте), в то время как эти процессы не используются для восстановления азота. Полностью отдельный подход заключается в разделении мочи и фекалий, что позволит снизить азотную нагрузку на очистные сооружения до 60%, при этом потребуется совершенно новая инфраструктура (van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018).

Азот в матрице ила также восстанавливается при непосредственном использовании ила, хотя, как обсуждалось ранее, эти подходы могут оказаться нежизнеспособными в будущем из-за возможного содержания микрозагрязнителей. Однако при сжигании азот полностью испаряется; поэтому при прямом использовании золы или зольных продуктов

рециркулируется только фосфор. Другой способ восстановления азота — это производство материалов из сточных вод или ила. Хотя этот способ не используется в более крупных масштабах, пилотные испытания продемонстрировали потенциал извлечения целлюлозы из твердых частиц, поступающих в сточные воды (Ruiken et al., 2013), и выработку белка из ила (Matassa et al., 2016), и это позволяет восстанавливать значительные нагрузки азота. По мере того как в будущем очистные сооружения потенциально перейдут к рециклингу, эти подходы могут быть рассмотрены, в то время как в настоящее время экономическая целесообразность сомнительна.

Обзор различных технологий и подходов, связанных с восстановлением азота, представлен на Рисунке 4. Большинство этих технологий требует значительных изменений в системах очистки сточных вод, так как возможно только ограниченное восстановление с помощью комплексных решений существующих традиционных схем. Раздельный сбор и обработка мочи — один из наиболее важных вариантов, требующий совершенно новой инфраструктуры и канализационных систем (van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018). Таким образом, в настоящее время восстановление азота не считается финансово выгодным, поскольку основной фактор сокращения выбросов N_2 О не является привлекательным и достаточно прибыльным для крупных инвестиций.

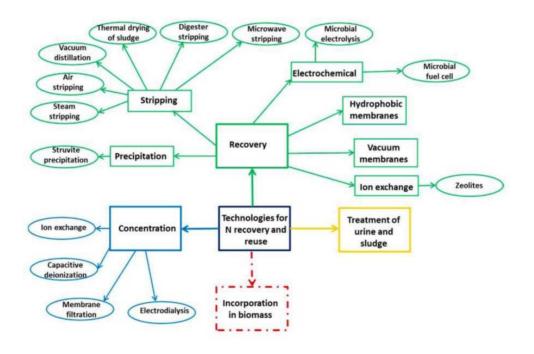


Рисунок 4 — Обзор стратегий с соответствующими технологиями восстановления и повторного использования asoma (van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018)

Если посмотреть на результат восстановления азота из сточных вод, то основное преимущество будет заключаться в потенциальном сокращении парниковых газов, образующихся в процессе очистки. Согласно текущим испытаниям, восстановление не проявляет признаков отрицательного влияния на производство биогаза или какие-либо другие процессы и может привести к значительной экономии энергии аэрации при биологической очистке (van der Hoek, Duijff and Reinstra, 2018). Для комплексных решений для текущей схемы процесса потребуются более убедительные данные, например, различные системы фильтрации. В некоторых случаях, особенно для промышленных очистных сооружений, решения уже могут быть окупаемыми с финансовой точки зрения из-за снижения эксплуатационных расходов очистных сооружений.

Восстановление азота из сточных вод и осадка может стать более важным в будущем с более строгими квотами на выбросы парниковых газов и хорошей правовой базой для рынка переработанной продукции. При строительстве совершенно новых городских канализационных сетей и очистных сооружений раздельный сбор мочи следует рассматривать уже сегодня. Однако в более широком масштабе разработка систем восстановления фосфора выявила трудности с переработанными продуктами, особенно проблемы с законодательством, конкурентоспособностью и прибыльностью. Принимая во внимание предысторию, крупномасштабное восстановление азота на очистных сооружениях намного менее целесообразно, чем восстановление фосфора, по крайней мере, до тех пор, пока не будут внесены существенные изменения в глобальный подход к очистке сточных вод и ила.

4. Примеры повторного использования и восстановления питательных веществ

Как обсуждалось ранее, технологии восстановления фосфора быстро развивались в течение последних десятилетий, но их полномасштабное внедрение все еще только начинается из-за множества юридических, финансовых и технических препятствий. Основными продуктами переработки фосфора являются струвит (МАР), фосфат кальция (НАР) и фосфорная кислота, и осаждение струвита на сегодняшний день является наиболее распространенной технологией. Распределение различных технологий и продуктов, демонстрирующее большое разнообразие различных технологических процессов в разработке, показано на Рисунке 5.

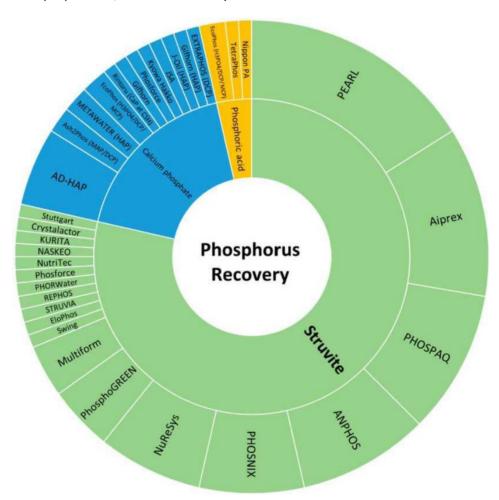


Рисунок 5 — Основные продукты и соответствующие технологии восстановления фосфора (Воспроизведенные) (Shaddel et al., 2019)

Поскольку в настоящее время интерес к восстановлению фосфора очень высок, много различных компаний стремится к новым техническим решениям и новым продуктам, в основном проводя лабораторные и другие небольшие испытания. Столь быстрое развитие и конкурентный характер отрасли также означает зачастую значительное отсутствие объема публикуемой информации, особенно данных о рентабельности и других финансовых данных. Поэтому в этой главе основное внимание уделяется технологиям, уже применяемым на практике, и перспективным разработкам с хорошей опубликованной информацией. Каждое принципиальное решение описывается одним примером, и исчерпывающий обзор всех технологий и торговых марок не будет представлен в этом документе.

В этой главе также описаны широко используемые технологии непосредственного использования, поскольку многие более сложные технологии подходят только для средних и крупных очистных сооружений. Непосредственное использование все же может рассматриваться для небольших очистных сооружений, поэтому представлены примеры основных технологий, используемых в настоящее время, таких как компостирование и гумификация.

4.1 Непосредственное использование биогенов из осадка сточных вод

Прямое использование очищенного осадка сточных вод по-прежнему является жизнеспособным вариантом для большей части региона Балтийского моря, особенно для небольших очистных сооружений. В последнее десятилетие наблюдается тенденция к прекращению прямого использования и поиску альтернатив, в основном из-за большого разнообразия загрязняющих веществ в сточных водах и иле, которые потенциально могут нанести вред окружающей среде. Поскольку эти загрязнители включают в себя патогенные микроорганизмы, тяжелые металлы, органические микрозагрязнители и микропластик, анализ безопасности ила практически невозможен из-за огромного количества различных анализируемых веществ. Например, Германия прямо запретила непосредственное использование осадка на крупных очистных сооружениях. Текущие очистные сооружения имеют переходный период 12 или 15 лет (для установок с более чем 100 000 или 50 000 РЕ соответственно), чтобы начать переработку фосфора из осадка сточных вод другими методами.

Современные традиционные технологии обработки ила стабилизируют ил и могут обеспечить гигиенизацию сопутствующими процессами во время стабилизации или специальными технологическими процессами. Проверка содержания тяжелых металлов в иле стала доступной, и сегодня большинство муниципальных очистных сооружений

снизили содержание тяжелых металлов в сточных водах. Недавние исследования (включая сравнительный анализ и экспертизу осадка проекта IWAMA) продемонстрировали, что очистные сооружения в РБМ имеют относительно низкое содержание тяжелых металлов в иле и могут соответствовать предельным значениям, определенным для использования биологических отходов (Saveyn and Eder, 2014).

В отличие от патогенных микроорганизмов и тяжелых металлов, органические микрозагрязнители часто не разлагаются в обычных процессах и поэтому могут быть непредсказуемыми. Измерить широкий спектр органических загрязнителей сложно, дорого и из-за отсутствия исходных данных результаты часто бывают неубедительны. Эта проблема как с известными, так и с неизвестными загрязнителями является одной из основных причин снижения перспектив прямого использования ила.

Важно отметить, что большинство технологий рециклинга фосфора достигают финансовой целесообразности только в крупных масштабах. Очень немногие испытанные методы подходят для очистных сооружений ниже 50 000 или даже 100 000 РЕ, что значительно сокращает возможные варианты. Централизация всей обработки ила на одном большом предприятии могла бы быть возможным вариантом для густонаселенных районов, но большие части РБМ малонаселены. Таким образом, до тех пор, пока не будет разработана дешевая и хорошо масштабируемая технология восстановления фосфора, единственным вариантом восстановления для небольших очистных сооружений является прямое использование обработанного ила.

4.1.1 Компостирование канализационного осадка — Муниципальное объединение по защите окружающей среды региона Хельсинки HSY

Компостирование осадка сточных вод — широко используемая технология для стабилизации и гигиенизации осадка сточных вод. Хотя компостирование в условиях окружающей среды часто связано с проблемами запаха, основным преимуществом технологии является гигиенизация, достигаемая в ходе процесса вследствие повышенной температуры процесса (выше 60°С). Кроме того, было показано, что компостирование снижает концентрацию некоторых стойких органических загрязняющих веществ. Во время компостирования ила или навоза диапазон удаления антибиотиков составляет 17–100% (Ezzariai et al., 2018).

Результатом компостирования обычно является стабильный, похожий на почву продукт, который можно использовать в качестве удобрения (продукта для улучшения почвы) в сельском хозяйстве, а также в озеленении или рекультивации в качестве почвы для газонов или сада. В РБМ компостирование осадка сточных вод широко используется в

Финляндии, Эстонии и Швеции. Эти страны также создали свои собственные системы обеспечения для контроля процесса и качества продукции. В Швеции Шведская ассоциация водоснабжения и канализации в сотрудничестве с другими организациями создала добровольную систему сертификации осадка REVAQ. В Эстонии создана система сертификации на правовой основе Прекращения состояния отходов для осадка сточных вод. Эти системы обеспечения качества являются инструментами для обеспечения высококачественного компоста из осадка сточных вод для непосредственной переработки для сельского хозяйства и зеленых насаждений.

Хотя компостирование в основном используется на очистных сооружениях среднего размера (2 000–100 000 PE), его можно использовать также на крупных очистных сооружениях, таких как площадка компостирования Метсапиртти в Хельсинки.

Муниципальное объединение по защите окружающей среды региона Хельсинки (HSY) — это экологический орган, осуществляющий руководство услугами водоснабжения и канализации для более чем одного миллиона жителей столичного региона Хельсинки. С 1994 года HSY также управляет площадкой для компостирования ила в Метсапиртти, где ежегодно обрабатывается около 85 000 т ила (содержание твердых частиц 30%) (Vaananen, 2018). Площадка для компостирования занимает 18 га (Рис. 6) и имеет водонепроницаемое покрытие. Сточные воды собираются и обрабатываются на очистных сооружениях Вийкинмаки (Хельсинки).

Система контроля качества на участке компостирования хорошо отработана и включает отслеживание каждой партии продукта, включая состав, достигнутые температуры, параметры стабилизации и гигиенизации. Контроль качества поступающего осадка сточных вод является частью системы непрерывного контроля очистных сооружений Вийкинмаки. Отчетность о процессе ежегодно передается в Управление безопасности пищевых продуктов Финляндии (EVIRA).



Рисунок 6 — Идентификационные номера компостных рядов площадки компостирования Мецапиртти (Vaananen, 2018)

HSY продает три различных продукта компоста (данные за 2016 г.): почва для газонов (48%), почва для сада (18%) и компост для улучшения почвы (34%). В 2016 году общий объем продаж компоста с завода по производству компоста Метсапиртти составил 120 500 м³. Поскольку в последние годы содержание тяжелых металлов в сточных водах в Финляндии снижается, накопление в иле невелико (Таблица 3).

Ежегодные эксплуатационные расходы на компостную площадку составляют около 4,7 тысяч евро, из которых затраты на персонал составляют 6%, затраты на материалы – 34%, а услуги сторонних организаций – 60%.

- Себестоимость шлама составляет около 38 евро/т шлама.
- Доход от продажи компоста составляет 1,6 тысяч евро.
- Цена композитного грунта, включая НДС и транспорт, составляет около 20-33 евро/м³.

 Цены на компост колеблются от 2 до 5 евро/м³ в зависимости от объема загрузки и места поставки.

Таблица 3 - Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в сельскохозяйственном иле и смеси ила по сравнению с концентрациями в почве газона Мецапиртти (Vaananen, 2018)

	Предельные значения мг/кг твердых веществ	Средние значения аналитических данных 2010-2013	Концентрация в почве газона в процентах от предельного значения
Мышьяк	25	3,8	15%
Кадмий	1,5	0,24	16%
Хром	300	17	5,7%
Медь	600	91	15%
Ртуть	1,0	0,13	13%
Никель	100	8,5	8,5%
Свинец	100	7,8	7,8%

4.1.2 Термическая конверсия и пиролиз осадка сточных вод – PYREG ®

Пиролиз – это термическая технология, при которой частичное разложение органического материала происходит в отсутствие кислорода. Температура стадии пиролиза обычно составляет от 500°С до 700°С. Конкретные продукты пиролиза варьируются в зависимости от температуры процесса и включают в себя газообразные (сингаз), жидкие (биотопливо) и твердые фракции (биоуголь). Пиролиз считается технологией с очень высоким потенциалом рециклинга фосфора, так как различные органические микрозагрязнители также карбонизируются при более высоких температурах. Это может привести к значительному снижению концентрации стойких органических загрязнителей в продуктах и снижению связанных с этим рисков для окружающей среды при использовании продуктов для удобрений.

Хотя пиролиз является обычным процессом производства биотоплива из древесины и биоотходов (около 326 действующих компаний, производящих биоуголь, согласно отчету Международной инициативы биоугля за 2015 год (International Biochar Initiative)), пиролиз осадка сточных вод не является очень распространенной практикой. Хотя в последнее время пиролиз рассматривался как одна из технологий восстановления

фосфора из осадка сточных вод, лишь несколько компаний (PYREG® и AVA Cleanphos®) в настоящее время разрабатывают и тестируют такие применения.

PYREG GmbH — компания, предоставляющая различные системы и технологии, связанные с карбонизацией биомассы и осадка сточных вод. Непрерывный процесс может достигать энергетически автономного состояния, так как сингаз, полученный во время пиролиза, может использоваться в качестве топлива в самом процессе (PYREG GmbH, 2020).

В процессе PYREG® используется принцип сухой карбонизации, что означает, что обезвоженный или предварительно высушенный ил (> 50% сухого остатка) подается в реактор, нагретый до 500-700°С. Осадок сточных вод проходит дегазацию и карбонизацию, что значительно снижает общее количество. Полученный продукт называется углекислой золой, в которой концентрация микрозагрязнителей снижается, и патогенные микроорганизмы уничтожаются за счет эффекта термической гигиенизации процесса. Концентрация Р в конечном продукте составляет до 15% P_2O_5 , а доступность для растений составляет около 80% (Eliquo Technologies, 2020).

Сингаз, образующийся в результате реакций дегазации и карбонизации в этом медленном процессе пиролиза, впоследствии сжигается в камере с горелкой FLOX® при температуре 1250°С. Разработана технология горелки с низким уровнем выбросов NO_x, позволяющая избежать вторичной очистки газа. Например, компактный модуль PYREG® P500 имеет годовую пропускную способность 1100 т сухого вещества и производит около 610 т углекислой золы (содержание P 10-20%). Потребляемая мощность составляет около 18 кВт электроэнергии, и может быть произведено до 150 кВт тепловой энергии.

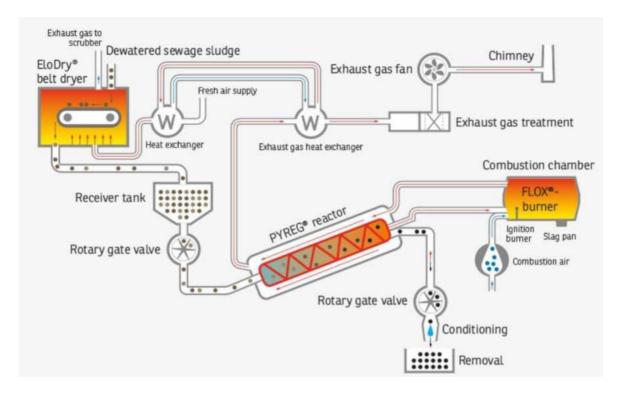


Рисунок 7- Схема процесса технологии пиролиза PYREG® (Eliquo Technologies, 2020).

Технология пиролиза PYREG® в настоящее время используется более чем в 30 полномасштабных применениях, включая 4 установки пиролиза осадка сточных вод: Unkel, Германия (1200 т сухого вещества в год, с 2015 года); Хомбург, Германия (1200 т сухого вещества в год, с 2016 г.); Редвуд, Калифорния (1200 т сухого вещества в год, с 2016 г.) (European Sustainable Phosphorus Platform, 2020). Биоуголь осадка сточных вод PYREG® также зарегистрирован как удобрение в Швеции (PYREGphos). В 2015 году РУREG подала ходатайство о внесении поправки в удобрения с биоуглем в Министерство сельского хозяйства Германии и была принята в качестве метода восстановления фосфора в 2017 году.

Однако биоуголь из осадка сточных вод не включен в действующий Регламент ЕС по удобрениям (Huygens et al., 2019). Однако на главной странице компаний (Eliquo Technologies, 2020) указано, что полученный фосфорный субстрат разрешен законом на всей территории Европы в качестве удобрения.

4.1.3 Прямое использование золы сожженного сточного ила — Очистные сооружения Ульма

Сжигание – это еще один процесс термической обработки, который происходит при более высоких температурах (800–1200°С) по сравнению с пиролизом, рассмотренным в предыдущем подразделе. Во время сжигания органические вещества полностью разлагаются, поэтому все органические загрязнители и патогенные микроорганизмы уничтожаются, при этом даже содержание тяжелых металлов может быть в некоторой степени снижено. Хотя прямое использование золы от сжигания осадка сточных вод не очень распространено, зола может, например, использоваться в Германии, если она соответствует требованиям Немецкого постановления по удобрениям (Plank, 2018).

При моносжигании осадка сточных вод и очень осторожной эксплуатации можно достичь соответствия без больших дополнительных инвестиций или полного изменения технологии. Например, очистные сооружения Ульма (220 000 PE) в Германии используют двухэтапную стратегию: во-первых, перенос Р в осадок сточных вод должен быть как можно выше (значение сточных вод должно быть ниже 0,1 мг/л), во-вторых, осадок сточных вод должен быть как можно более чистым. Это означает очень строгий контроль входящих потоков сточных вод и внешнего ила для сокращения количества тяжелых металлов, переносимых в ил (Schaum, 2018).

На очистных сооружениях Ульма фосфор химически осаждается с использованием солей алюминия, и общий выход золы составляет около 600 т Р/год. Одним из основных загрязнителей как минеральных, так и переработанных Р-удобрений является кадмий, и образующаяся зола из Ульма имеет концентрацию кадмия 7-8 мг Cd/кг P_2O_5 , что значительно ниже по сравнению с другими продуктами удобрения (33 мг Cd в суперфосфате, 67 мг Cd в тройном суперфосфате, 26 мг Cd в MAP) (Plank, 2018). Поскольку немецкое постановление по удобрениям устанавливает два разных предела концентрации загрязняющих веществ (максимально допустимое значение загрязнения и декларированное значение для конечного пользователя), зола от сжигания осадка сточных вод ниже всех максимальных значений, в то время как только Ni превышает декларируемое значение (максимальное значение 80 мг/кг сухого вещества, заявленное значение 40 мг/кг сухого вещества и значение очистных сооружений в Ульме 50 мг/кг сухого вещества) (Schaum, 2018). Это позволяет золе продаваться как фосфатное удобрение и продается компанией sePura GmbH (как soliPur® 160P) (Plank, 2018).

Основным преимуществом этой практики является относительная стоимость производства — не требуется никаких дополнительных затрат на регулярную очистку очистных сооружений. Единственные сопутствующие расходы связаны с транспортировкой золы к

дистрибьютору, в то время как затраты на захоронение значительно ниже. Однако основной проблемой является низкая доступность для растений фосфатных удобрений на основе золы, особенно их кратковременная доступность (растворимость фосфора 48% в тестах с лимонной кислотой) (Schaum, 2018). Это означает, что не весь фосфор, содержащийся в удобрении, быстро усваивается растениями, что снижает общую эффективность удобрения. Вследствие такой низкой эффективности использования зола из Ульма потенциально будет использоваться на новом объекте AshDec® (пример технологии можно найти в разделе 4.3.2), строящемся на мусоросжигательном заводе в Альтенштадте (RePhoR, 2021).

4.2 Комплексное восстановление фосфора на очистных сооружениях

Самый простой подход к извлечению фосфора из сточных вод - это извлечение его в процессе очистки сточных вод. Эти процессы классифицируются как комплексные технологии восстановления фосфора. Несмотря на то, что рентабельность извлечения фосфора по-прежнему очень низка вследствие низкой продажной цены восстановленного фосфора, многие из этих технологий были внедрены в полном объеме из-за соответствующих эксплуатационных выгод для очистных сооружений (Schaum, 2018). Следовательно, комплексные решения по извлечению фосфора могут иметь полезные побочные эффекты для процесса обработки, такие как повышенная обезвоживаемость и уменьшение нежелательного осаждения струвитов в трубах.

По месту проведения технологического вмешательства комплексные методы восстановления фосфора подразделяются на следующие:

- кристаллизация в матрице ила (AirPrex®);
- кристаллизация в иловой воде после обезвоживания (Pearl®, Struvia®, Phosphogreen®, AD-HAP®).

Важной частью большинства комплексных технологий является наличие растворимого фосфата в точке кристаллизации. Поскольку при химическом удалении фосфора из сточных вод посредством осаждения с помощью Fe³⁺ или Al³⁺ образуется нерастворимый осадок, комплексное восстановление предпочтительно сочетать с технологией биологического удаления фосфора. Некоторые новые исследования с использованием магнитной сепарации (вивианит) также могут быть использованы вместе с химическим удалением фосфора, хотя эти подходы все еще находятся в стадии разработки (Prot et al., 2019).

Ostara (Pearl® и WASSTRIP®), Veolia (STRUVIA ™), Suez (Phosphogreen) и Phosnix — основные полноразмерные технологии, используемые для переработки фосфора в форму струвита. Гидроксиапатит и смеси фосфатных солей использовались при выщелачивании щелочной золы Metawater в полном объеме (METAWATER, 2019) или в Технологическом институте Карлсруэ (Karlsruhe Institute of Technology, 2015).

Во многих случаях технологическое решение для улучшенного повторного растворения фосфора используется до технологии кристаллизации для увеличения выхода кристаллизации. На рынке представлено несколько технологий повторного растворения:

- В процессе Cambi® (Cambi Group AS) используется термический гидролиз (thermal hydrolysis) для извлечения фосфора из осадка сточных вод. Реакторы ТН могут быть установлены во входящем, обходном или выходном потоке анаэробного реактора для ферментативного разложения. Это приводит к улучшению растворимого фосфора и улучшенной обезвоживаемости.
- Lysotherm® (Eliquio Stulz GmbH) это термический гидролиз под давлением (аналогичный Cambi®), в основе которого лежит теплообменник типа «труба в трубе».
- Процесс Pondus ™ (Pondus Verfahrenstechnik GmbH) представляет собой термохимический гидролиз при 160–180°С для повышения растворимости фосфора перед подачей осадка в анаэробный реактор для ферментативного разложения.
- В процессе Wasstrip® используются анаэробные условия после EPBR для высвобождения фосфора, магния и кальция из ила перед процессом сгущения. Фосфор может быть восстановлен из отходов воды сгустителя, с повышенными концентрациями фосфора.
- Другие аналогичные технологии процесс HCHS (компания Harsleev), Bio Thelys ™ /
 Exelys ™ (Veolia Water Technologies), метод TurboTec® (Sustec), ZERO SLUDGE
 (NewLisi S.p.A.) и MultiWAS ™ (Multiform Harvest Inc.).

Технологии повторного растворения фосфора являются относительно зрелыми технологиями, и во многих случаях они устанавливаются на очистных сооружениях независимо от процесса восстановления фосфора для увеличения выхода биогаза во время анаэробного сбраживания или для повышения обезвоживаемости. Поскольку они не зависят от методов восстановления Р и могут быть интегрированы самостоятельно, эти технологии не рассматриваются подробно в этом документе.

4.2.1 Восстановление струвита из матрицы сброженного осадка - AirPrex®

Струвит, также известный как фосфат магния-аммония (МАР), может быть восстановлен из матрицы сброженного ила перед процессом его обезвоживания. Повышенное биологическое удаление фосфора при биологической очистке сточных вод является необходимым условием процесса. Технологии повторного растворения Р, рассмотренные в предыдущем разделе (4.2), также часто используются вместе с этими процессами.

Технология AirPrex® от CNP — Technology Water and Biosolids (патент Berliner Wasser Betriebe) — один из наиболее отработанных примеров извлечения струвитов из матрицы сброженного ила (Centrisys CNP, 2020). Процесс происходит между анаэробным сбраживанием и обезвоживанием и состоит из дополнительного технологического реактора и блока разделения (Рис. 8).

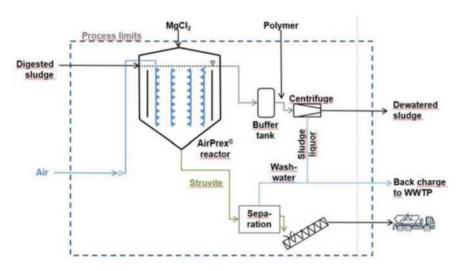


Рисунок 8 — Схема процесса технологии кристаллизации струвита AirPrex® (Ortwein, 2018)

Сброженный ил подается в реактор отгонки воздухом, где концентрация CO_2 снижается, и pH повышается примерно до 7,8-8,2. Одновременно в реактор добавляется $MgCl_2$, который способствует образованию кристаллов струвита. Особая конфигурация реактора представляет собой запатентованное решение, предназначенное для ускорения роста и отделения более крупных кристаллов.

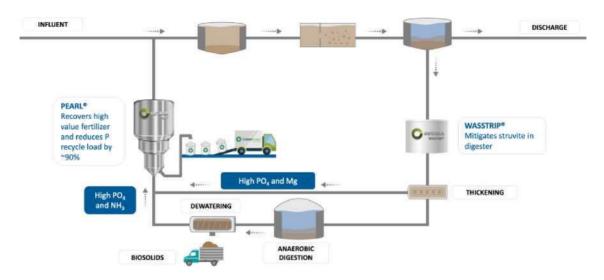
Повышение обезвоживаемости ила часто рассматривается как главное побочное преимущество процесса — уменьшение количества фосфат-ионов и пропорциональное увеличение ионов двухвалентных металлов приводит к снижению водосвязывающей способности ила. Результаты полномасштабных стандартных образцов показали,

что увеличение концентрации сухих веществ в обезвоженном иле составляет примерно 2-4%, а снижение расхода полимерных флокулянтов – до 35% (Ortwein, 2018).

Предполагается, что процесс AirPrex® будет относительно легко интегрирован в основной процесс очистных сооружений с анаэробной стабилизацией ила. С 2009 по 2020 год было завершено 13 полномасштабных внедрений технологии, и процесс присутствует на рынке (Centrisys CNP, 2020). Самый большой завод AirPrex® был построен в Амстердаме, где ежегодно обрабатывается около 160 000 т осадка. Завод оснащен био-Р и усовершенствованной конфигурацией реактора AirPrex® (3 резервуара в серии с 10-часовой HRT), что дополнительно увеличивает степень восстановления фосфора за счет ежедневной выгрузки примерно 2-3 тонн кристаллического струвита. Инвестиционная стоимость процесса составила 3 миллиона евро, и ежегодная экономия только на обслуживании и утилизации составила около 400 000 евро. Эти обстоятельства предполагают, что текущий период окупаемости инвестиций в технологии составляет около 7-8 лет без учета возможных дополнительных доходов от продажи произведенного струвита (Ortwein, 2018).

4.2.2 Восстановление фосфора из матрицы иловой жидкости - Pearl®

Восстановление фосфора из иловой жидкости до сих пор является наиболее широко используемой концепцией, и многие компании предлагают полномасштабные технологии. Более подробное исследование примера будет сосредоточено на Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc с сочетанием двух технологий, представленных на рынке (Pearl® и WASSTRIP®). Хотя это сочетание также подходит для отдельного использования, оно приводит к очень высокому эффективному восстановлению фосфора из иловой жидкости (Рис. 9).



Pисунок 9 — Процесс технологии кристаллизации струвита Pearl® и WASSTRIP® (Lee, 2018)

Процесс Pearl® восстанавливает фосфор из жидкостей сточных вод посредством контролируемого осаждения струвита при добавлении растворимых солей магния. Процесс происходит в расширяющемся реакторе с псевдоожиженным слоем с восходящим потоком и особой геометрией реактора для поддержки эффективного удаления питательных веществ и извлечения высококачественных коммерческих удобрений. Основным фактором, влияющим на процесс Pearl®, является сбросная вода из процесса обезвоживания после установки для анаэробного сбраживания.

Если на очистных сооружениях используется биологическое удаление фосфора, перед сгущением и сбраживанием используется отдельный анаэробный реактор для избыточного ила (процесс WASSTRIP®), что приводит к повторному высвобождению растворимых фосфатов из фосфор-аккумулирующих организмов. Такой подход снижает неконтролируемое осаждение струвита в реакторе для ферментативного разложения, улучшает обезвоживаемость (до 4%) и снижает расход полимера (Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc, 2017), обеспечивая дополнительное преимущество для восстановления фосфора и сокращая время окупаемости технологии.

Комбинированная технология Ostara имеет общую степень восстановления фосфора около 40-45%. На сегодняшний день Ostara имеет 18 действующих систем Pearl по всему миру производительностью от 65 до 1260 кг PO_4 -P в сутки. Гранулы восстановленного струвита имеют торговую марку CrystalGreen® (Gysin, Lycke and Wirtel, 2018), которая зарегистрирована как коммерческое удобрение (Рисунок 10).



Рисунок 10 – Продукт Crystal Green ® (Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc, 2019)

В среднем предприятиям Pearl® была обещана окупаемость капитальных вложений в течение 3-7 лет и обеспечение безотказной работы более чем на 95% (Рисунок 11). Эксплуатационные расходы зависят от размера очистных сооружений и снижаются с увеличением обслуживаемого населения.

Следующие эксплуатационные расходы представляют собой очистные сооружения в размере около 250 000 PE (Gysin, Lycke and Wirtel, 2018):

- Потребность в электроэнергии 1,6 кВтч/кг восстановленного фосфора;
- Потребность в тепле 3,0 кВтч/кг восстановленного фосфора;
- Химическая потребность 2,4 кг ${\rm MgCl_2/kr}$ восстановленного фосфора и 0-2 кг ${\rm NaOH/kr}$ восстановленного фосфора.

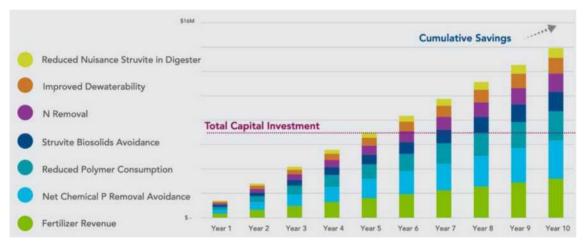


Рисунок 11 - Инвестиции окупаются за 5 лет (в среднем при стандартной установке двух систем) (Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc, 2017).

4.2.3 Восстановление фосфора посредством магнитной сепарации вивианита – Vivimag (KEMIRA)

В качестве новой и инновационной альтернативы осаждению МАР или НАР осаждение вивианита и последующая магнитная сепарация в настоящее время вызывают большой интерес. Никаких отчетов о долгосрочном полномасштабном применении технологии, подобных предыдущим анализам примеров, в настоящее время не опубликовано. Тем не менее, потенциальная технология, разрабатываемая в настоящее время КЕМІRA, была определена как одна из самых перспективных инноваций в области восстановления фосфора в регионе.

Как обсуждалось ранее в разделе 3.5.3, магнитная сепарация вивианита является потенциальным методом для очистных сооружений, основанным на химическом удалении фосфора (Wilfert et al., 2018). Также были проведены пилотные испытания с последующим модулем восстановления после получения вивианита, что позволяет производить удобрения и восстанавливать железо из минерала. Основными преимуществами этого комбинированного процесса указывались снижение затрат на утилизацию осадка, повторное использование железа в качестве сырья, производство высококачественного удобрения и уменьшение проблем отложения вивианита на различных насосах и клапанах (Wetsus, 2018).

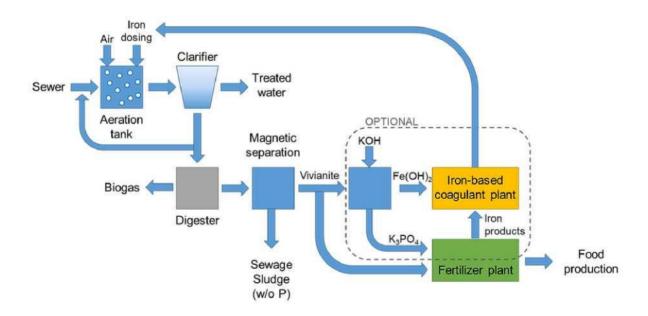


Рисунок 12 - Осаждение вивианита, магнитная сепарация и последующее восстановление дозирующего агента (Wetsus, 2018)

4.2.4 Восстановление фосфорной кислоты из химически осажденного ила – процесс RAVITA

Процесс RAVITA — одна из очень перспективных инновационных технологий восстановления фосфора, которая в настоящее время разрабатывается Муниципальным объединением по защите окружающей среды региона Хельсинки HSY. Процесс RAVITA основан на восстановлении фосфорной кислоты из сточных вод и в настоящее время изучается в пилотном проекте в масштабе 1000 PE на очистных сооружениях Вийкинмаки в Хельсинки (Helsinki Region Environmental Services HSY, 2020). Этот новый подход вызвал большой международный интерес, а также стал одним из трех победителей конкурса BONUS Return (Rosmarin and Ek, 2019).

Фосфор в процессе RAVITA извлекается из химически осажденного ила, что означает, что био-Р не является обязательным условием технологии. Химически осажденный ил растворяют в растворе фосфата металла, из которого получают фосфорную кислоту. Большинство химикатов в течение всего процесса регенерируются и могут использоваться циркулярно.

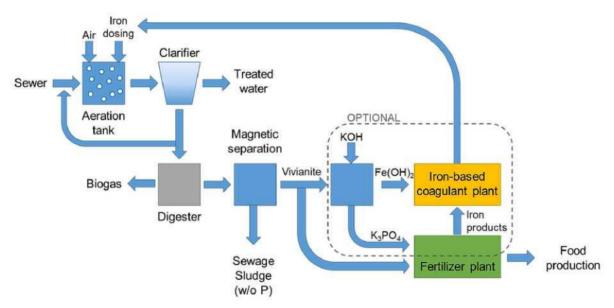


Рисунок 13 — Технологическая схема процесса RAVITA (Helsinki Region Environmental Services HSY, 2020)

Развитие технологии неуклонно продолжается — первые небольшие пилотные испытания были проведены в 2018 году, а в начале 2020 года начал работать пилотный технический проект на очистных сооружениях Виикинмаки с целью количественной оценки важных

данных, таких как потребление энергии и химикатов, балансы масс процесса и стоимости, и качество продукции. Первые пилотные испытания показывают, что более 80% фосфора может быть восстановлено из химически осажденного ила, и всего может быть восстановлено около 55-60% поступающего фосфора (Baltic Smart Water Hub, 2020).

4.3 Восстановление Р на последующих стадиях в очистных сооружениях

По сравнению с комплексными решениями, технологическое развитие восстановления фосфора на последующих этапах в основном все еще находится на стадии исследований и еще не достигло фазы внедрения и полномасштабных испытаний. Для большинства технологий хорошие данные можно найти только в лабораторных и пилотных применениях, при этом первые несколько технологий в настоящее время приближаются к полномасштабным применениям (Schaum, 2018; Remondis Group, 2019). Поскольку такие крупномасштабные инвестиции представляют собой большой финансовый риск, внедрение технологий восстановления фосфора на последующих стадиях было отмечено банкротствами (Thermphos® в 2012 году, EcoPhos® в 2020 году (Prayon, 2020)), и технологии переходили из рук в руки между компаниями (Italmatch Chemicals Group, 2020), что послужило причиной задержки многих запланированных внедрений.

На данный момент основные крупномасштабные инвестиции были осуществлены в химическое извлечение фосфора из золы осадка сточных вод (SSA). Наиболее перспективные технологии для PБМ включают в себя (European Sustainable Phosphorus Platform, 2020):

- TetraPhos® (Remondis) растворение SSA в фосфорной кислоте и последующее фракционирование, производство фосфорной кислоты и побочных продуктов, таких как гипс и осажденные соли;
- Ash2Phos® (EasyMining) растворение SSA в соляной кислоте, образование фосфата кальция и побочных продуктов, таких как осадители и коагулянты;
- EcoPhos® растворение SSA в фосфорной кислоте, производство фосфорной кислоты и осажденных солей (объявлено банкротство в 2020 году, патенты перешли в собственность Prayon (Prayon, 2020);
- PHOS4Green (Glatt) обработка SSA фосфорной кислотой с последующим гранулированием в пеллеты;
- AshDec® (Outotec) термохимическое извлечение фосфора из SSA;
- RecoPhos® thermal (Italmatch) термоэлектрическое производство фосфорной кислоты из SSA.

Зола осадка сточных вод также может быть добавлена к традиционному производству удобрений на основе фосфоритной руды, что осуществляется ICL (ICL, 2019) и ранее производилось в Thermphos® (Schipper and Korving, 2009).

4.3.1 Кислотный влажно-химический процесс для восстановления фосфорной кислоты из золы осадка сточных вод - TetraPhos®

TetraPhos® — это процесс восстановления фосфора из SSA компанией REMONDIS, при этом несколько пилотных установок работают в течение многих лет, и полномасштабное производство планируется к вводу в эксплуатацию в 2020 году. В процессе используется фосфорная кислота для растворения SSA, и обогащенная фосфорная кислота затем обрабатывается серной кислотой для получения высококачественной фосфорной кислоты, и побочными продуктами являются гипс и соли металлов (Rak and Lebek, 2016).

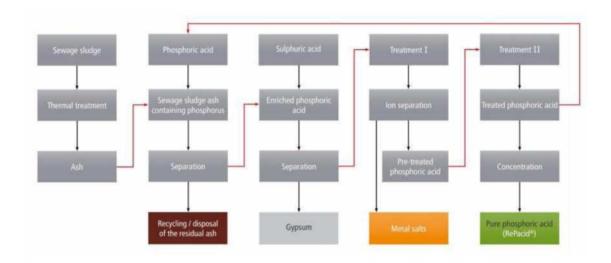


Рисунок 14 – Обзор схемы процесса TetaPhos® (Rak and Lebek, 2016)

В ходе процесса можно достичь степени восстановления около 80% Р в SSA, сначала обработав золу фосфорной кислотой, затем очистив продукт выщелачивания серной кислотой и, наконец, используя ионный обмен и селективную нанофильтрацию для получения фосфорной кислоты промышленного качества (Remondis , 2018). Схематическое изображение всего процесса приведено на Рисунке 14. Продукт выпускается под торговой маркой RePacid®.

Демонстрационное экспериментальное применение процессов находится на заводе по сжиганию осадка сточных вод WFA Elverlingsen GmbH, Вердоль, Германия, входная масса SSA составляет около 50 кг сухого вещества в час, и в час производится около 18 кг H_3 PO₄

(Remondis, 2018). Полномасштабный завод в Гамбурге с ожидаемой пропускной способностью SSA около 20 000 т/год (European Sustainable Phosphorus Platform, 2020).

Конкретные подробности о финансовой осуществимости не разглашаются, и о прибыльности технологии сообщалось в официальном пресс-релизе (BioEnergy International GmbH, 2018). Помимо фосфорной кислоты, также производятся гипс и соли различных металлов (железа или алюминия), которые могут повысить устойчивость и осуществимость технологии.

4.3.2 Термохимическое обогащение фосфора в золе осадка сточных вод – Ash Dec®

Dec® – это процесс термохимической обработки, в настоящее Ash зарегистрированный как торговая марка Outotec. В этом процессе используются более высокие температуры 800-1000°C во вращающейся печи, где большинство тяжелых металлов испаряется из-за добавления доноров хлора (MgCl₂ и CaCl₂) или натрия (Na₂SO₄) (Desmidt et al., 2015). Этот процесс также увеличивает биодоступность фосфора, поскольку в зависимости от доноров фосфаты трансформируются при более высоких температурах (Adam et al., 2015). Примеры образующихся минералов включают фаррингтонит $(Mg_3(PO_4)_2)$, станфилдит $(Ca_4Mg_5(PO_4)_6)$ и ренанит $(CaNaPO_4)$ (Desmidt et al., 2015), которые в опытах в горшках и полевых экспериментах продемонстрировали повышение эффективности удобрения извлеченного фосфора (Adam et al., 2009). Эта обработанная зола позже смешивается с другими питательными веществами, гранулируется и в настоящее время продается под торговой маркой PhosKraft (удобрение NPK с содержанием $N-P_2O_5-K_2O$ в количестве 20-5-8). Продукт также содержит значительно меньше кадмия и урана, чем аналогичные удобрения на основе фосфатных руд (Desmidt et al., 2015).

Подобно другим процессам восстановления фосфора на последующих стадиях, Ash Dec® использовался только В крупномасштабной пилотной до СИХ пор фазе (производительность подачи золы около 7 т/день) (Desmidt et al., 2015). Хотя завод может быть автономным отдельно от других объектов, значительная экономия в отношении потребности в тепловой энергии может быть достигнута при объединении с установкой для моносжигания. Дополнительная экономия на оборудовании, совместной очистке отходящих газов и других системах делает комбинированные установки более экономически целесообразными (Adam et al., 2015). Полномасштабный объект AshDec® в настоящее время планируется построить на мусоросжигательном заводе Альтенштадт в Баварии, Германия, и он должен быть готов и введен в эксплуатацию к 2023 году (RePhoR, 2021).

Помимо SSA и донора ионов, для процесса также требуется восстановитель, чтобы облегчить реакцию между материалом донора ионов и фазами фосфора в золе. В процессе Ash Dec® в качестве восстановителя используется гранулированный высушенный осадок сточных вод (более 80% сухого вещества). Технологическая схема процесса со всеми необходимыми входными потоками показана на Рисунке 15.

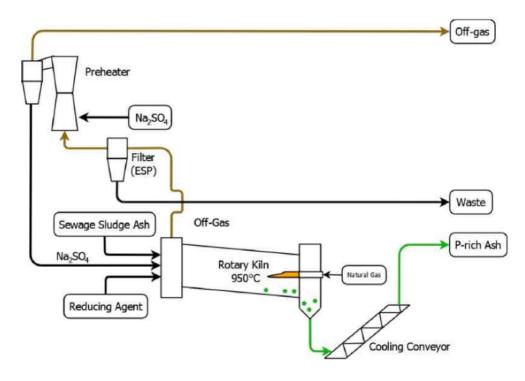


Рисунок 15 — Технологическая схема процесса Ash Dec $^{\circ}$, использующего Na2SO4 в качестве донора натрия (Adam et al., 2015)

Пилотная эксплуатация процесса Ash Dec® позволила достичь непрерывной степени восстановления фосфора более 90% с конечным содержанием фосфора в продукте 5-10% (Adam et al., 2015). Было показано увеличение биодоступности и снижение концентрации Cd, Cu, Pb и Zn, в то время как специфический эффект обеззараживания тяжелых металлов зависит от донора ионов (более высокая степень обеззараживания хлором, чем донорами натрия) (Schaum, 2018). В сочетании с установкой для моносжигания осадка может быть возможен положительный энергетический баланс, если используются наилучшая разработанная технология для рекуперации энергии (Adam et al., 2015).

Никаких конкретных данных анализа затрат для процесса Ash Dec® не публиковалось, в то время как предполагаемые дополнительные затраты на технологию по сравнению с моносжиганием показаны как 5-20% (более низкие затраты на использование натрия и более высокие затраты на использование хлора). Годовая стоимость технологий Ash Dec® оценивается примерно в 2 евро на кг восстановленного фосфора (Egle et al., 2016).

4.3.3 Полномасштабные термоэлектрические процессы - Thermphos®

Процесс Thermphos был первой в Европе полномасштабной технологией восстановления фосфора, позволяющей извлекать белый фосфор (P_4) из золы осадка сточных вод. Компания Thermphos International является крупным производителем различных производных фосфора из фосфоритной руды и в 2006 году начала испытания по замене некоторых невозобновляемых источников фосфата золой осадка сточных вод с мусоросжигательного завода в Северном Брабанте (Schipper and Korving, 2009). Полномасштабный процесс проходил с 2007 по 2012 год с использованием SSA в качестве источника фосфора на некоторых линиях получения P_4 . В конце 2012 года компания объявила о банкротстве, и все производство было остановлено (DutchNews, 2012). Поскольку это первый и единственный полномасштабный процесс восстановления на последующих стадиях в Европе, технология, экономические аспекты и проблемы будут подвергнуты тщательной оценке.

Компания Thermphos адаптировала тот же процесс, используемый для фосфатной руды (Рисунок 16), для восстановления фосфора из SSA, золу восстанавливали с помощью кокса и гравия (SiO_2 для образования шлака) в печи с погруженной дугой при высоких температурах (нагревали до 1500° C с помощью нагрева электрическим сопротивлением). При этих температурах фосфат выходит из печи в виде газа (P_4) вместе с CO и пылью и может конденсироваться. Остатки, оставшиеся в печи, образуют шлак, который можно повторно использовать в строительных работах (Schipper et al., 2004).

Поскольку железо также восстанавливается в этом процессе, результатом высоких концентраций железа в исходном материале является смесь FeP и Fe₂P вместо P₄. Это снижает выход процесса и увеличивает потребление энергии и сырья (Schipper and Korving, 2009). В то время как в фосфоритной руде соотношение Fe/P обычно меньше 0,05, в золе осадка сточных вод соотношение варьируется от 0,1 до 1,5. Считалось, что максимальное подходящее молярное соотношение составляет 0,2-0,3 моль Fe/моль P (Desmidt et al., 2015). Следовательно, в процессе Thermphos можно было использовать только золу с очистных сооружений с использованием глубокого биологического удаления фосфора или дозирования алюминия для удаления фосфора, поскольку дозирование железа для осаждения увеличивало соотношение Fe/P до недопустимых значений. Поскольку 64% очистных сооружений использовали железо в качестве осаждающего агента (25% использовали глубокое биологическое удаление фосфора и 11% были достаточно малы и не было необходимости в дополнительном удалении фосфора) в Нидерландах, количество возможной золы осадка сточных вод для процесса с самого начала представляло собой потенциальную проблему. (Schipper and Korving, 2009).

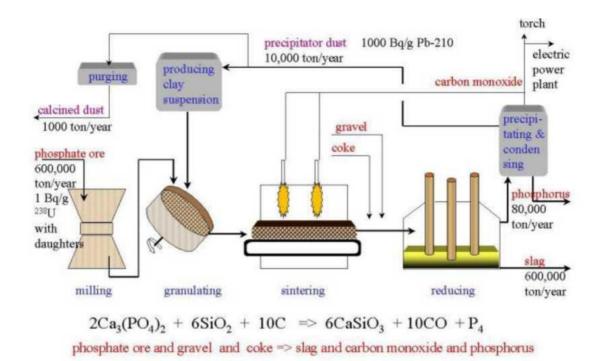


Рисунок 16 – Технологическая схема процесса Therphos (Erkens, 2018)

Одним из основных преимуществ процесса Thermphos было использование существующей инфраструктуры, что значительно снижало начальные затраты на процесс. Благодаря сотрудничеству с местными очистными сооружениями удалось увеличить количество производимого шлама с низким содержанием железа, и отдельная линия на установке для сжигания была выделена для золы с низким содержанием железа (Schipper and Korving, 2009). Потенциал восстановления процесса Thermphos был очень высоким (85-95%), и P_4 является универсальным источником фосфора, который может использоваться в удобрениях, кормах, химической промышленности и т. д. Так как процесс был адаптирован из переработки фосфоритной руды, дополнительные затраты на переработку фосфора считаются довольно низкими и в основном связаны с более низкой начальной концентрацией фосфора в субстрате (Egle et al., 2016).

Компания Thermphos объявила о банкротстве в 2012 году, так как европейский рынок в течение многих лет был наводнен иностранным продуктом P_4 , что сделало производство на основе фосфоритной руды и SSA финансово невыполнимым. Никаких упоминаний о банкротстве, связанном с переработкой SSA, не было, и в качестве основной причины были указаны невозможные рыночные цены, установленные иностранной компанией (DutchNews, 2012).

5. Экономическая целесообразность восстановления биогенов

Одним из основных препятствий рециклинга фосфора из сточных вод, осадков сточных вод и золы является экономическая осуществимость процессов. Хотя часто сообщалось, что запасы фосфоритной руды истощены, что вызывает небольшую панику во всем мире, долгосрочные цены снижаются с 2008 года (Рисунок 17). Как показывает множество различных отчетов, запасов по-прежнему достаточно на сотни лет (Ulrich and Frossard, 2014), поэтому возможно, что значительных финансовых инициатив, чтобы начать рециклинг фосфора, еще долго не будет. Хотя прогнозируется рост цен на удобрения в течение этого столетия в 2–3 раза (Van Vuuren, Bouwman and Beusen, 2010), ценность фосфора все еще остается низкой. Вместо этого экономическая осуществимость многих решений может исходить из других эксплуатационных преимуществ (общих с комплексными решениями), а не из продажи переработанных продуктов фосфора.

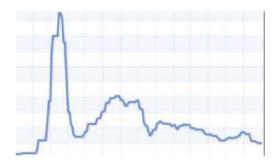


Рисунок 17 — Месячные цены на фосфоритную руду (Марокко) с 1990 по 2020 год (IndexMundi, 2020)

Значительная часть потенциальной экономии также может быть получена за счет сокращения погрузочно-разгрузочных работ, транспортировки и утилизации, а также снижения энергопотребления (Schaum, 2018). Сравнение затрат между производством струвита и обычными удобрениями показывает, что рентабельное восстановление фосфора может быть достигнуто при сочетании высоких показателей восстановления и регионального спроса (Gaterell et al., 2000). Однако одной из самых больших финансовых неопределенностей является сам переработанный продукт и его рентабельность - во всех исследованиях в оценках используется общая рыночная стоимость элементов, поскольку в настоящее время не существует для переработанных продуктов. Этот подход также не учитывает биодоступность материалов, которая может увеличить рыночную цену на некоторые восстановленные продукты (Egle et al., 2016).

материалов, которая может увеличить рыночную цену на некоторые восстановленные продукты (Egle et al., 2016).

Как обсуждалось ранее, многие технологии и подходы все еще находятся в лабораторных или пилотных масштабах, поэтому трудно правильно оценить все соответствующие затраты и экономию. Одно из немногих возможных сравнений - это потенциал восстановления фосфора из разных потоков и с помощью различных технологий. Поскольку общая стоимость технологии обычно оценивается в евро за тонну P или P_2O_5 , степень восстановления является одной из наиболее важных величин, которую следует учитывать - высокие выходы восстановления часто связаны с гораздо более высокой экономической эффективностью, в то время как фактическая экономическая эффективность также зависит от стоимости вложений и эксплуатации. Сравнение степени восстановления различных технологий представлено на Рисунке 18.

Технологии восстановления фосфора из водной фазы (входящий поток, надосадочная жидкость реактора для ферментативного разложения), как правило, имеют самые низкие степени восстановления (15-25%), за некоторыми исключениями (показано, что REM-NUT® и DHV Crystalactor® достигают восстановления до 40-50%) (Schaum, 2018). Большинство этих технологий требуют использования глубокого биологического удаления фосфора для удаления фосфора из сточных вод, поэтому они не применимы для осаждающих очистных сооружений. Это также может иметь большое значение для восстановления фосфора из осадка сточных вод, поскольку требуется различная экстракция или разложение, независимо от того, является ли фосфор органически или минерально связанным (Quist-Jensen et al., 2019). Хотя около 90% поступающего фосфора связаны в осадке сточных вод, степень восстановления при использовании различных технологий составляет около 40-70%, поскольку концентрация фосфора в иле недостаточно высока для очень эффективного восстановления. Более высокие показатели восстановления могут быть возможны при широком использовании разложения и химикатов, в то время как достижение дополнительного выхода восстановления может значительно увеличить эксплуатационные расходы, разрушая потенциал финансовой осуществимости.

Наибольший потенциал восстановления имеет зола осадка сточных вод (70-85%), так как органическое вещество уже удалено, а концентрации фосфора намного выше, чем в других фазах. Хотя полномасштабное восстановление фосфора из SSA все еще находится в стадии разработки, расширение масштаба, централизация установок для сжигания и высокая выходная мощность показывают, что эта стратегия может иметь наибольший потенциал среди различных подходов (Egle et al., 2016).

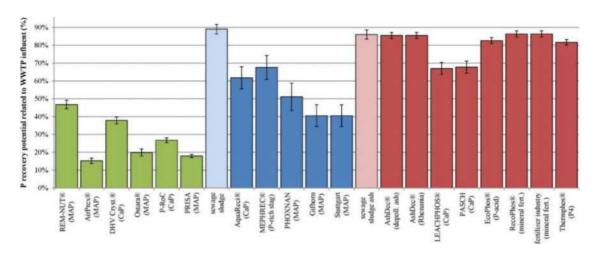


Рисунок 18 - Потенциал восстановления фосфора с помощью различных технологий (по сравнению с притоком очистных сооружений), зеленый цвет представляет технологии по извлечению фосфора из водной фазы, синий - из ила, а красный - из золы от сжигания (Egle et al., 2016)

С учетом этого выхода в предыдущей литературе были сделаны оценки затрат на восстановление фосфора с помощью различных технологий (Рисунок 19, (Egle et al., 2016)). Поскольку доходы от продажи продукции являются неопределенными, и экономия от эксплуатационных расходов, спроса на энергию и транспортировки зависит от конкретных случаев, они были исключены из расчета на диаграмме. Очень высокая стоимость некоторых технологий связана с большой потребностью в смолах и химикатах, в то время как в среднем основные затраты связаны с инвестиционными затратами на оборудование (реакторы кристаллизации). Различные процессы, связанные с илом (влажно-химические, влажное окисление), как правило, более дороги, и широкое использование химикатов не становится дешевле в больших масштабах. И наоборот, ожидается, что восстановление фосфора из SSA будет хорошо масштабироваться с большими восстанавливаемыми нагрузками, особенно с использованием термических технологий (Ash Dec®), не использующих широкую химическую обработку. Химическая экстракция из SSA дороже в пересчете на PE, при этом могут быть достигнуты очень низкие удельные затраты на продукт (RecoPhos®) (Egle et al., 2016).

Поскольку сравнительной базовой линией в отрасли является цена на удобрения на основе фосфоритной руды, некоторые технологии имеют потенциал достижения аналогичных затрат при очень хорошем сырье и эксплуатации. С учетом факторов, не включенных в этот расчет (доходы и экономия), во многих случаях возможны экономически эффективные решения (Schaum, 2018). Тем не менее, риски вложений в рециклинг фосфора очень высоки, так как цены производства едва

ли конкурентоспособны с рыночными ценами. Если смотреть только на затраты, восстановление фосфора на очистных сооружениях в настоящее время нерентабельно, а рентабельность слишком значительно зависит от местных параметров. Это также снижает конкурентоспособность и переносимость технологий восстановления фосфора, поскольку во многих случаях общая финансовая эффективность становится очевидной только после тщательного исследования или пилотных испытаний.

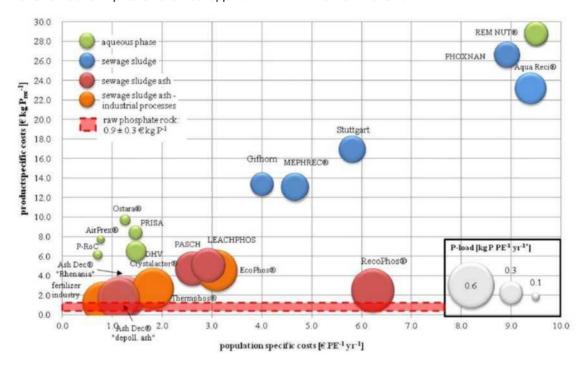


Рисунок 19 - Годовые затраты различных технологий восстановления фосфора, как по сравнению с PE, так и с производимым материалом. Экономия от эксплуатационных расходов и доход от продажи восстановленных продуктов не учитываются (Egle et al., 2016).

Поэтому широкое применение различных технологий восстановления фосфора на очистных сооружениях в регионе Балтийского моря в настоящее время может быть затруднено. В то же время технологии с каждым годом совершенствуются, значительно улучшая рентабельность и переносимость. Вместе с этим развитием постепенно раскрываются фактические бизнес-возможности и затраты. Первые бизнес-модели рециклинга Р уже представлены на рынке, и Ostara является одним из лидеров. Например, процесс PEARL® продается в качестве капитальной покупки или как модель платы за обработку (без затрат на установку, ежемесячная плата за обработку), в то время как обе формы поставляются с соглашением о покупке восстановленного Р-материала. Это упрощает адаптацию Р-восстановления – очистные сооружения могут выбирать между капитальными вложениями или долгосрочными ежемесячными сборами за обработку, при этом с гарантией наличия покупателя произведенного продукта без выхода на рынок (Otoo and Drechsel, 2018). По мере того, как все больше компаний будет внедрять рыночные решения восстановления фосфора, ожидается, что разнообразие различных бизнес-моделей будет увеличиваться, что в значительной степени повлияет на фактические затраты и риски для очистных сооружений.

6. Использование восстановленных биогенов

В настоящее время основной акцент на использование восстановленных питательных веществ делается на производстве различных удобрений, первые из которых уже поступают на рынок. Ранее восстановленный фосфор также использовался для производства P_4 для потенциального использования в химической промышленности и производстве, но это прекратилось с банкротством Thermphos®. При химическом растворении, таком как ранее упомянутые TetraPhos® и EcoPhos®, фосфорная кислота также может быть произведена для различных промышленных применений, но эти технологии не были реализованы в полном объеме (European Sustainable Phosphorus Platform, 2020).

Поскольку из-за правовых рамок в настоящее время нет широкой поддержки для помощи переработанным фосфорным продуктам, выживание в рыночной конкуренции является основным препятствием, с которым приходится сталкиваться большинству продуктов (Rosmarin and Ek, 2019).

На рынке удобрений важны два существенных фактора - биодоступность питательных веществ в продукте и воздействие на окружающую среду. Поскольку основная конкуренция ведется против удобрений на основе фосфоритных руд, в качестве основы для сравнения используются обычные удобрения, представленные в настоящее время на рынке. В следующих разделах будут представлены исследования в обеих областях.

6.1 Биодоступность переработанного фосфора

При рассмотрении удобрений одной из наиболее важных характеристик является биодоступность питательных веществ. В коммерческих удобрениях эффективность усвоения растениями очень высока, что в то же время не означает, что все питательные вещества фактически усваиваются растениями. Биодоступность показывает возможное поглощение, в то время как методы удобрения, осадки и эрозия могут значительно снизить эффективность. Поглощение растениями также может зависеть от типа почвы, ее значения рН и многих других факторов.

Чаще всего биодоступность измеряется различными лабораторными методами, такими как тесты на экстракцию с водой, лимонной кислотой, цитратом аммония или минеральными кислотами, тогда как результаты разных методов значительно различаются (Weinfurtner, 2011). Полевые испытания, такие как испытания в горшках и полевые испытания, заслуживают большего доверия, хотя в литературе часто недостаточно данных.

На Рисунке 20 обобщены данные из литературы, показывающие концентрации питательных веществ и различия между общим фосфором и биодоступным фосфором. Продукты МАР чаще всего сравнивают с обычными удобрениями, поскольку они содержат почти 100% фосфора, доступного для растений, особенно в кислых почвах. Концентрация фосфора в МАР составляет около 10-12%, и он не растворяется в воде (Egle et al., 2016). Продукты фосфата кальция (НАР, 13-17% Р) менее стабильны в отношении доступности для растений, лучше для кислых почв, но бедны в нейтральных и щелочных почвах. В золе вод биодоступность очень низкая, осадка сточных но различные восстановления показывают лучшие результаты. Например, продукты AshDec® поглощаются растениями до 90% в кислых и нейтральных почвах, в то время как щелочные почвы снова представляют собой проблему, общая лучшая биодоступность может быть достигнута с использованием источников натрия, а не хлора при термической обработке. Подобные результаты можно увидеть и с другими технологиями (Egle et al., 2016).

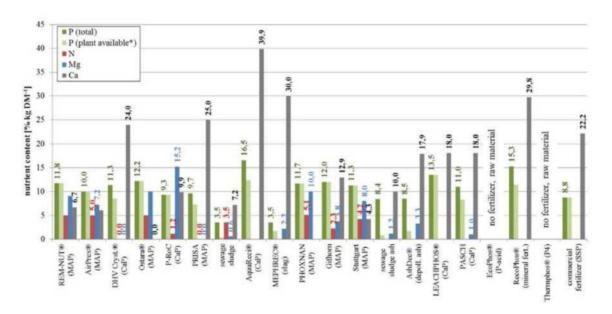


Рисунок 20 — Содержание биодоступного фосфора и других питательных веществ в переработанных продуктах (Egle et al., 2016)

6.2 Оценка риска переработанного фосфора для окружающей среды

Поскольку основными ограничениями для прямого использования осадка сточных вод являются различные опасные компоненты, продукты переработанного фосфора также должны быть оценены с точки зрения экологической безопасности. Поскольку в большинстве технологий рециклинга используется сильное окисление и кислотное

выщелачивание, стойкие органические загрязнители обычно разлагаются, в то время как тяжелые металлы все еще могут быть включены в продукты (Bloem et al., 2017). Так как в условиях конкуренции на рынке продукты переработанного фосфора в основном пытаются заменить обычно используемые удобрения, такие как суперфосфат и различные минеральные удобрения, экологический риск оценивается посредством сравнения возможных опасностей.

Одним из распространенных сравнений является содержание кадмия в органических, минеральных и переработанных удобрениях, что может очень благоприятно представить переработанные продукты (Рисунок 21). Кадмий является одним из тяжелых металлов, часто испаряемых при сжигании, что приводит к очень низким концентрациям кадмия в переработанных продуктах из SSA, в то время как в фосфоритной руде очень высокое содержание кадмия, которое переходит во все продукты (0,8 мг Cd/кг P_2O_5 в переработанных продуктах из SSA по сравнению с 25-105 мг Cd/кг P_2O_5 в других продуктах) (Kratz, Schick and Schnug, 2016). Не все тяжелые металлы испаряются во время термообработки SSA (Cu, Fe, Ni и т. д.), поэтому для лучшего сравнения потенциальной опасности различных продуктов удобрения тяжелые металлы следует суммировать и рассматривать как одно целое.

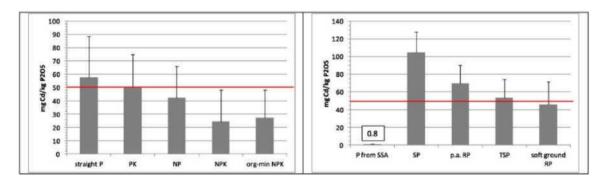


Рисунок 21 - Средние концентрации кадмия в различных удобрениях (РК, NP, NPK - макроэлементные удобрения (фосфор, азот, калий, SSA - зола осадка сточных вод, SP - суперфосфат, р.а. RP - частично подкисленная фосфоритная руда, TSP - тройной суперфосфат) (Kratz, Schick and Schnug, 2016)

Один из методов отображения общего потенциального вреда продукта в виде коэффициента представлен на Рисунке 22. Единицы ущерба рассчитываются посредством сравнения концентрации каждого тяжелого металла с контрольным значением (в данном случае из органического компоста), которые суммируются и соотносятся с содержанием фосфора в продукте. Таким образом, становится яснее, что продукты, извлеченные из жидкой фазы и фазы шлама, имеют очень низкое содержание тяжелых металлов

и потенциальную опасность (Ueno and Fujii, 2001), в то время как большинство продуктов на основе SSA имеют более высокие значения единицы опасности (Egle и др., 2016). Однако все переработанные продукты имеют более низкую степень опасности, чем коммерческий суперфосфат, хотя, используя данные из литературы, единицы опасности суперфосфата могут достигать 0,4 из-за очень высоких средних концентраций кадмия (Kratz, Schick and Schnug, 2016).

Как упоминалось ранее, тяжелые металлы являются основной проблемой при оценке экологического риска продуктов переработанного фосфора. Следы других загрязнителей, таких как органические микрозагрязнители и патогенные микроорганизмы, были обнаружены в низких концентрациях в результате влажно-химических процессов в иле и в струвите, хотя в гораздо более низких концентрациях (Antakyal et al., 2012). Однако при рассмотрении SSA процесс сжигания уничтожает все патогенные микроорганизмы и органические микрозагрязнители, поэтому полученные продукты могут иметь более высокие значения опасности в отношении тяжелых металлов, но при этом быть более безопасными в отношении содержания стойких органических загрязнителей.

В целом, все продукты переработанного фосфора имеют значительно меньший экологический риск использования, чем прямое использование осадка сточных вод, золы осадка сточных вод или даже коммерческих минеральных удобрений на основе фосфоритной руды. Следовательно, загрязнение переработанных продуктов не следует рассматривать как препятствие, поскольку подходы повышают безопасность внесения удобрений. Как обсуждалось ранее, основные барьеры на рынке остаются финансовыми, так как процессы восстановления фосфора могут иметь трудности при конкуренции с затратами на производство традиционных удобрений.

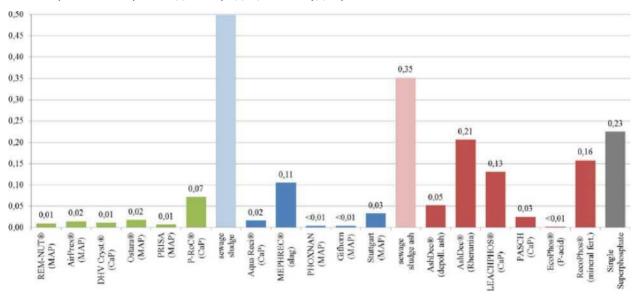


Рисунок 22 - Единицы ущерба различных восстановленных материалов по сравнению с единичным суперфосфатом. В отношении органического компоста единицы ущерба показывают, насколько больше общая концентрация тяжелых металлов (As, Cd, Cr, Cu, Hq, Ni, Pb, Zn) на грамм фосфора (Eqle et al., 2016).

7. Краткое изложение политики

Одним из основных препятствий на пути перехода к рециклингу биогенов является состояние действующих законодательств, которые часто не ориентированы на экономику замкнутого цикла. Первый пакет безотходной экономики был выпущен Европейской комиссией в конце 2015 года, и переход к ней - длительный процесс, поскольку она охватывает все государства-члены ЕС. Рециклинг биогенов был обозначен как один из ключевых моментов в первом пакете безотходной экономики (Европейская комиссия, 2015), в то время как разное качество и экологические стандарты удобрений в странах-членах были обозначены как главный барьер. Комиссия предложила пересмотреть регламент ЕС по удобрениям, чтобы поддержать признание органических удобрений и удобрений на основе отходов и помочь им в рыночной ситуации.

Новый регламент по удобрениям (Европейская комиссия, 2019) был принят в июне 2019 года с целью гармонизации условий производства органических и переработанных удобрений и содействия их более широкому использованию для дальнейшего развития безотходной экономики. Маркировка СЕ для удобрений была введена в соответствии со строгими требованиями, и ее использование будет способствовать свободному обращению на рынке ЕС. В то же время удобрения, не имеющие маркировки СЕ, были разрешены на национальном рынке на основании собственного законодательства государств-членов. Новый регламент распространяется на все виды удобрений (минеральные, органические, улучшители почвы, материалы для выращивания и т. д.), и полный регламент вступит в силу через три года с даты публикации (16 июля 2022 года). Новый регламент по удобрениям - один из первых, в котором новым продуктам был присвоен статус "End-of-Waste" «Прекращение состояния отходов» (European Sustainable Phosphorus Platform, 2019).

Если смотреть на новый регламент с точки зрения осадка сточных вод, новые правила очень строги, и маркировка СЕ не может быть достигнута при использовании ила, компоста из ила или сброженного органического осадка. Никакая конкретная категория для продуктов из переработанного ила не включена в 11 Категорий компонентных материалов (СМС), в то время как СМС10 и СМС11 определены довольно расплывчато и могут включать их. В то же время рабочая группа STRUBIAS, подкласс Рабочей группы Комиссии по удобрениям, предложила 3 новых СМС, непосредственно связанных с переработанными продуктами из ила (СМС 12: Осажденные фосфатные соли или производные, СМС 13: Материалы термического окисления или производные, СМС 14: Материалы пиролиза или газификации), которые будут добавлены в новый регламент по удобрениям (European Sustainable Phosphorus Platform, 2019b).

В связи с пакетом безотходной экономики законодательная база по отходам также была пересмотрена и вступила в силу в июле 2018 года (Европейский Союз, 2018), и официальная оценка Рамочной директивы по водным ресурсам была завершена, в результате чего было принято решение не пересматривать ее (Генеральный директорат по окружающей среде Европейской комиссии, 2019 г.).

7.1 Национальные регламенты и действия по осуществлению политики

Несмотря на то, что новый регламент Европейского Союза по удобрениям устанавливают общую основу для продуктов удобрений во всех государствах-членах, использование и производство продуктов удобрений, не соответствующих новым установленным правилам, по-прежнему разрешено на национальных рынках. Многие страны уже установили свои собственные критерии Прекращения состояния отходов для удобрений, в том числе компоста из ила. Система сертификации REVAQ в Швеции использовалась как история успеха во многих различных случаях, так как в самой высокой точке было сертифицировано по REVAQ более 50% очищенного осадка сточных вод в Швеции (European Sustainable Phosphorus Platform, 2019а). Подобные системы сертификации используются во всем регионе Балтийского моря, некоторые из них были более успешными, а другие в основном не использовались из-за общественного мнения или строгих требований.

В последние несколько лет опасность различных органических микрозагрязнителей и остатков фармацевтических препаратов становится все более очевидной, что также изменило общественное и научное мнение об использовании очищенного осадка сточных вод в сельскохозяйственных целях. Даже хорошо работающая система REVAQ в Швеции в настоящее время находится под пристальным вниманием, так как различные экологические организации оказывают давление на правительство, чтобы оно прекратило использование для земли осадка сточных вод. Правительство Швеции начало расследование, и хотя предложение о полном запрете повторного использования осадка было отложено, вместо него были предложены новые и более строгие требования к качеству и проверки каждые пять лет. Тем не менее многие предприятия, такие как шведские мукомольные комбинаты, не принимают зерно, удобренное осадком сточных вод, и выращенные таким образом культуры не могут быть сертифицированы как органические (Stockholm Environment Institute, 2020).

В то время как в Швеции обсуждение в основном продолжается, Германия уже приняла решение о более строгих регламентах обработки и повторного использования ила. В ближайшие 12-15 лет восстановление фосфора станет обязательным для очистных сооружений более 50 000 РЕ, если содержание фосфора в иле превышает 2% в пересчете

на сухое вещество. Операторы очистных сооружений должны представить властям свою концепцию рециклинга фосфора к концу 2023 года (Pollution Control Service GmbH, 2017). На небольших очистных сооружениях по-прежнему может быть возможность прямого использования ила, но это строго ограничивается новым немецким законодательством о внесении удобрений (Директива о нитратах). Основное внимание в законодательстве уделяется моносжиганию осадка сточных вод и последующему извлечению фосфора из золы осадка сточных вод. Обязательный рециклинг фосфора также обсуждается в Австрии и Швейцарии (European Sustainable Phosphorus Platform, 2017b, 2017a).

7.2 Основные препятствия

Хотя рециклинг фосфора на очистных сооружениях делает большие шаги вперед, остается еще много проблем, которые необходимо решить. По мере того как продукты переработанного фосфора поступают на рынок удобрений, им приходится конкурировать с отраслью минеральных удобрений с очень высокими объемами производства, долгосрочными инвестициями, многолетним опытом и оптимизацией (Rosmarin and Ek, 2019). Чтобы выйти на рынок удобрений, необходимы очень большие инвестиции в переработку фосфора. Национальные и даже общеевропейские стимулы будут одним из ключевых факторов, определяющих, насколько широко рециклинг фосфора будет распространен на очистных сооружениях.

Одна из основных проблем экономически осуществимой переработки питательных веществ из сточных вод и ила заключается в том, что для большинства технологий производственные затраты могут превышать рыночную стоимость произведенных удобрений. Хотя с помощью этих технологий может быть достигнута косвенная экономия (более низкие затраты на обслуживание анаэробного сбраживания с осаждением струвитов и т. д.), цена фосфоритной руды на мировом рынке все еще очень низка, что снижает экономическую эффективность технологий (Carolus et al., 2018).

Другой проблемой, потенциально снижающей экономическую осуществимость рециклинга биогенов на очистных сооружениях, являются транспортные расходы продукции. Поскольку эти затраты во многом зависят от конкретных ситуаций и бизнесмоделей, они являются важной темой, которую следует учитывать (Carolus et al., 2018). Хотя большинство продуктов, полученных из осадка сточных вод (струвит, зола), значительно легче по весу, чем осадок сточных вод (значительно сниженное содержание воды и органических веществ), может добавляться транспортировка осадка сточных вод на централизованную установку для сжигания отходов, золы - на установку для восстановления, а полученного продукта - в центры дистрибуции и рынки. Локализованные бизнес-модели могут иметь значительно более низкие транспортные

расходы, но более крупные централизованные системы, необходимые для рециклинга фосфора в масштабах страны, могут быть очень неэффективными, особенно в районах с низкой плотностью населения.

Дополнительная активная нормативная поддержка, такая как обязательство по рециклингу или субсидии ЕС, будет иметь жизненно важное значение для преодоления этих барьеров (Rosmarin and Ek, 2019). Изменения в новом регламенте по удобрениям, включающие продукты переработанного фосфора из сточных вод и ила, как это предлагает рабочая группа STRUBIAS, будут необходимы для преодоления барьеров в торговле продуктами и гармонизации критериев качества (European Sustainable Phosphorus Platform, 2019b). Новые бизнес-модели и новые операции требуют активной поддержки, чтобы выйти на рынок, где доминируют крупные компании по производству минеральных удобрений.

Источники

Adam, C. et al. (2009) 'Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery', Waste Management, 29(3), pp. 1122–1128. doi: 10.1016/j.wasman.2008.09.011.

Adam, C. et al. (2015) Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency.

Ahmed, N. et al. (2018) 'Struvite recovered from various types of wastewaters: Characteristics, soil leaching behaviour, and plant growth', Land Degradation & Development, 29(9), pp. 2864–2879. doi: 10.1002/ldr.3010.

Antakyal, D. *et al.* (2012) 'Effect of Micropollutants in Wastewater on Recovered Struvite', *Proceedings of the Water Environment Federation*. Water Environment Federation, 2011(1), pp. 575–582. doi: 10.2175/193864711802867577.

Antoniewicz, P. (2018) *Understanding And Coping With StruviteVivianite Formation In WWTPs, Water Online*. Available at: https://www.wateronline.com/doc/understanding-and-coping-with-struvite-vivianite-formation-in-wwtps-0001 (Accessed: 14 September 2020).

Baltic Smart Water Hub (2020) *Piloting phosphorus recovery by RAVITA process*. Available at: https://www.balticwaterhub.net/innovation/ravita-process (Accessed: 24 January 2021).

BioEnergy International GmbH (2018) *BDI receives order to plan an innovative special plant - BDI-BioEnergy International GmbH*. Available at: https://www.bdi-bioenergy.com/en/newsroom/detail/bdi-receives-order-to-plan-an-innovative-special-plant (Accessed: 25 February 2021).

Biswas, B. K. *et al.* (2009) 'Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel', *Journal of Environmental Sciences*, 21(12), pp. 1753–1760. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62484-5.

Bloem, E. et al. (2017) 'Contamination of organic nutrient sources with potentially toxic elements, antibiotics and pathogen microorganisms in relation to P fertilizer potential and treatment options for the production of sustainable fertilizers: A review', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 607–608, pp. 225–242. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.274.

Booker, N. A., Priestley, A. J. and Fraser, I. H. (1999) 'Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7), pp. 777–782. doi: 10.1080/09593332008616874.

Carolus, J. et al. (2018) State of the art report on economic models in BSR, BONUS RETURN project, Deliverable No: D.2.4. Available at:

https://www.bonusprojects.org/bonusprojects/the_projects/blue_baltic_projects/return (Accessed: 7 September 2020).

Centrisys CNP (2020) *CNP Process: AirPrex®*. Available at: https://www.centrisys-cnp.com/airprex (Accessed: 3 April 2020).

Chen, X. et al. (2009) 'Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal', *Journal of Environmental Sciences*, 21(5), pp. 575–580. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62310-4.

Cieślik, B. and Konieczka, P. (2017) 'A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of "no solid waste generation" and analytical methods', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, pp. 1728–1740. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.11.116.

Comber, S. *et al.* (2013) 'Domestic source of phosphorus to sewage treatment works', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 34(10), pp. 1349–1358. doi: 10.1080/09593330.2012.747003.

Cornel, P. and Schaum, C. (2009) 'Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs', *Water Science and Technology*, 59(6), pp. 1069–1076. doi: 10.2166/wst.2009.045.

Dai, H. *et al.* (2018) 'Effects of commonly occurring metal ions on hydroxyapatite crystallization for phosphorus recovery from wastewater', *Water (Switzerland)*. MDPI AG, 10(11). doi: 10.3390/w10111619.

Desmidt, E. et al. (2015) 'Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor and Francis Inc., 45(4), pp. 336–384. doi: 10.1080/10643389.2013.866531.

van Dijk, K. C., Lesschen, J. P. and Oenema, O. (2016) 'Phosphorus flows and balances of the European Union Member States', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 542, pp. 1078–1093. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.048.

Directorate-General for Environment European Commission (2019) 'Evaluation of EU water legislation concludes that it is broadly fit for purpose but implementation needs to speed up | European Commission', European Commission website. Available at: https://ec.europa.eu/info/news/evaluation-eu-water-legislation-concludes-it-broadly-fit-purpose-implementation-needs-speed-2019-dec-12_en (Accessed: 26 August 2020).

Dodds, W. K. et al. (2009) 'Eutrophication of U. S. freshwaters: Analysis of potential economic damages', Environmental Science and Technology, 43(1), pp. 12–19. doi: 10.1021/es801217q.

Doyle, J. D. and Parsons, S. A. (2002) 'Struvite formation, control and recovery', *Water Research*. Elsevier Ltd, pp. 3925–3940. doi: 10.1016/S0043-1354(02)00126-4.

DutchNews (2012) 'Europe's only phosphorus firm Thermphos declared bankrupt - DutchNews.nl', *dutchnews.nl*, 21 November. Available at: https://www.dutchnews.nl/news/2012/11/europes_only_phosphorus_firm_t_1/ (Accessed: 26 March 2020).

EasyMining Services Sweden AB (2020) *EasyMining - Recycling nitrogen from wastewater*. Available at: https://www.easymining.se/newsroom/articles-news/n-project (Accessed: 1 March 2021).

Egle, L. *et al.* (2016) 'Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 571, pp. 522–542. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019.

Eliquo Technologies (2020) *PYREG*®. Available at: https://www.eliquo-tech.com/en/pyreg.html (Accessed: 18 June 2020).

Elser, J. J. et al. (2007) 'Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems', *Ecology Letters*, 10(12), pp. 1135–1142. doi: 10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x.

Endev (2017) *PAKU process*. Available at: https://www.endev.fi/en/front-page/ (Accessed: 17 February 2021).

Erkens, W. (2018) 'Electro-thermal elemental phosphorus production and workplace realted affairs with natural radionuclides', in 3rd European ALARA Network Workshop.

European Commission (2015) *Closing the loop - An EU action plan for the Circular Economy*. Brussels: European Commission. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52015DC0614 (Accessed: 26 August 2020).

European Commission (2019) *EUR-Lex - 32019R1009 - EN - EUR-Lex*. Brussels: European Commission. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009 (Accessed: 26 August 2020).

European Commission (2020) *A new Circular Economy Action Plan - For a cleaner and more competitive Europe*. Brussels. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN (Accessed: 7 September 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2017a) *Austria opts for manadatory phosphorus recovery from sewage sludge*. Available at: https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/1396-austria-manadatory-p-recovery (Accessed: 1 September 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2017b) *ESPP eNews no. 15 - September 2017*. Available at: https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/enews/1540-enews15#_Toc494453761 (Accessed: 1 September 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2017c) 'European Sustainable Phosphorus Platform', (January). Available at: https://www.phosphorusplatform.eu/links-and-resources/pfacts# (Accessed: 22 January 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2019a) 'Developments in regulatory and downstream user prespectives in sewage sludge management in Europe: drivers, challenges, opportunities', in *ECSM'2019: 5th European Conference on Sludge Management*. Liège, Belgium. Available at: https://www.slideshare.net/NutrientPlatform/ecsm2019-european-conference-on-sludge-management (Accessed: 26 August 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2019b) *STRUBIAS proposals for EU Fertilisers Regulation*. Available at: https://www.phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/1535-strubias-proposals-for-eu-fertilisers-regulation (Accessed: 26 August 2020).

European Sustainable Phosphorus Platform (2020) ESPP – DPP – NNP phosphorus recovery technology catalogue.

European Union (2018) 'EUR-Lex - L:2018:150:TOC - EN - EUR-Lex', Official Journal of the European Union. Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L:2018:150:TOC (Accessed: 26 August 2020).

Ezzariai, A. et al. (2018) 'Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes', Journal of

Hazardous Materials, 359(July), pp. 465-481. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.092.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019) World fertilizer trends and outlook to 2022. Rome, Italy: FOOD & AGRICULTURE ORG.

Gaterell, M. R. *et al.* (2000) 'An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing uk fertiliser markets', *Environmental Technology (United Kingdom)*. Taylor & Francis Group , 21(9), pp. 1067–1084. doi: 10.1080/09593332108618050.

Gu, A. Z. *et al.* (2011) 'Treatability and fate of various phosphorus fractions in different wastewater treatment processes', *Water Science and Technology*, 63(4), pp. 804–810. doi: 10.2166/wst.2011.312.

Guedes, P. et al. (2014) 'Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 34(5), pp. 886–892. doi: 10.1016/j.wasman.2014.02.021.

Gysin, A., Lycke, D. and Wirtel, S. (2018) 'The Pearl® and WASSTRIP® processes (Canada)', in *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater*. doi: 10.2166/9781780408361 359.

Hallas, J. *et al.* (2019) 'Struvite Phosphorus Recovery from Aerobically Digested Municipal Wastewater', *Sustainability*, 11(2), p. 376. doi: 10.3390/su11020376.

Havukainen, J. *et al.* (2016) 'Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment', *Waste Management*. Elsevier Ltd, 49, pp. 221–229. doi: 10.1016/j.wasman.2016.01.020.

Heisler, J. et al. (2008) 'Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus', Harmful Algae, 8(1), pp. 3–13. doi: 10.1016/j.hal.2008.08.006.

HELCOM (2018) Economic and social analyses in the Baltic Sea region – HELCOM Thematic assessment 2011-2016. Available at: http://stateofthebalticsea.helcom.fi/humans-and-theecosystem/use-of-baltic-marine-waters/ (Accessed: 8 May 2020).

Helsinki Region Environmental Services HSY (2020) *Ravita process*. Available at: https://www.hsy.fi/ravita (Accessed: 24 January 2021).

van der Hoek, J. P., Duijff, R. and Reinstra, O. (2018) 'Nitrogen recovery from wastewater: Possibilities, competition with other resources, and adaptation pathways', *Sustainability* (*Switzerland*). MDPI AG, 10(12). doi: 10.3390/su10124605.

HUBER SE & WTE (2021) *Sludge incinieration plant Halle-Lochau, Germany - sludge2energy GmbH*. Available at: https://www.sludge2energy.de/references/sludge-incinieration-plant-halle-lochau-germany.html (Accessed: 17 February 2021).

Huygens, D. et al. (2019) Technical proposals for selected new fertilising materials under the Fertilising Products Regulation (Regulation (EU) 2019/1009). doi: 10.2760/186684.

ICL (2019) *Producing Fertilizers with Recycled Phosphate*. Available at: https://icl-groupsustainability.com/reports/producing-fertilizers-with-recycled-phosphate/ (Accessed: 1 March 2021).

IndexMundi (2020) *Rock Phosphate - Monthly Price - Commodity Prices - Price Charts, Data, and News*. Available at: https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=120 (Accessed: 26 March 2020).

International Biochar Initiative (no date) *International Biochar Initiative*. Available at: https://biochar-international.org/ (Accessed: 15 August 2020).

Italmatch Chemicals Group (2020) *Italmatch Chemicals Group acquires the RecoPhos Project Technology - Italmatch Chemicals*. Available at: https://www.italmatch.com/italmatch-chemicals-group-acquires-the-recophos-project-technology/ (Accessed: 25 February 2021).

Jarvie, H. P. et al. (2010) 'Streamwater phosphorus and nitrogen across a gradient in rural-agricultural land use intensity', *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 135(4), pp. 238–252. doi: 10.1016/j.agee.2009.10.002.

Joko, I. (1985) 'Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method', *Water Science and Technology*, 17(2-3–3 pt 1), pp. 121–132. doi: 10.2166/wst.1985.0124.

Kabbe, C. (2019) *Global Summary on Phosphorus Recovery*. Available at: http://www.globalwaterresearchcoalition.net/ (Accessed: 30 January 2020).

Kampschreur, M. J. et al. (2009) 'Nitrous oxide emission during wastewater treatment', Water Research. Elsevier Ltd, 43(17), pp. 4093–4103. doi: 10.1016/j.watres.2009.03.001.

Karlsruhe Institute of Technology (2015) *Research Environmental Technology*. Available at: https://www.cmm.kit.edu/english/297.php (Accessed: 3 April 2020).

Kratz, S., Schick, J. and Schnug, E. (2016) 'Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany', *Science of the Total Environment*. Elsevier, 542, pp. 1013–1019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.046.

Lee, R. M. (2018) 'Ostara Nutrient Recovery Solutions', in *Ohio Nutients Workshop*.

Li, B. and Brett, M. T. (2012) 'The impact of alum based advanced nutrient removal processes on phosphorus bioavailability', *Water Research*, 46(3), pp. 837–844. doi: 10.1016/j.watres.2011.11.055.

Li, R. et al. (2014) 'Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge', Waste Management. Elsevier Ltd, 34(7), pp. 1211–1216. doi: 10.1016/j.wasman.2014.03.022.

Loganathan, P. et al. (2014) 'Removal and recovery of phosphate from water using sorption', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. Taylor and Francis Inc., 44(8), pp. 847–907. doi: 10.1080/10643389.2012.741311.

Matassa, S. *et al.* (2016) 'Autotrophic nitrogen assimilation and carbon capture for microbial protein production by a novel enrichment of hydrogen-oxidizing bacteria', *Water Research*. Elsevier Ltd, 101, pp. 137–146. doi: 10.1016/j.watres.2016.05.077.

METAWATER (2019) *Phosphorus recovery system*. Available at: https://www.metawater.co.jp/eng/solution/product/sewer/rin_collection/ (Accessed: 3 April 2020).

Munir, M. T. *et al.* (2019) 'Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 232, pp. 1043–1052. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.06.007.

Neal, C. et al. (2010) 'The strategic significance of wastewater sources to pollutant phosphorus levels in English rivers and to environmental management for rural, agricultural and urban catchments', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., pp. 1485–1500. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.020.

Nicholson, J. D. et al. (2017) Phosphorus Release and Thermal Hydrolysis Pretreatment Effects on the Dewatering Properties of a Bio-P Biosolid in Anaerobic Digestion.

OECD (2019) *Pharmaceutical Residues in Freshwater - Hazards and Policy Responses*. OECD. doi: 10.1787/c936f42d-en.

Official Journal of the European Union (2012) *EUR-Lex - 32012R0259 - EN - EUR-Lex, 14 March 2012*. Available at: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2012/259/oj (Accessed: 24 January 2020).

Ohtake, H. (2018) *Phosphorus recovery and reuse from wastewater - International Water Association*. Available at: https://iwa-network.org/phosphorus-recovery-and-reuse-from-wastewater/ (Accessed: 2 April 2020).

Ortwein, B. (2018) 'Bernhard. 2018. "AirPrex® Sludge Optimization and Struvite Recovery from Digested Sludge." in Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Waste', in *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater*. IWA Publishing. doi: 10.2166/9781780408361_343.

Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc (2017) *Nutrient Recovery Solutions*. Available at: http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/03/Ostara_NRS_BROCHURE_170328.pdf (Accessed: 3 April 2020).

Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc (2019) *Crystal Green*®. Available at: https://crystalgreen.com/nutrient-recovery/ (Accessed: 3 April 2020).

Otoo, M. and Drechsel, P. (2018) Resource recovery from waste: business models for energy, nutrient and water reuse in low- and middle-income countries, Resource Recovery from Waste. Routledge. doi: 10.4324/9781315780863.

Petzet, S., Peplinski, B. and Cornel, P. (2012) 'On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both', *Water Research*, 46(12), pp. 3769–3780. doi: 10.1016/j.watres.2012.03.068.

Plank, H. (2018) 'Sewage sludge ashes for agricultural application in Germany', in *IWAMA 4th International Capacity Development Workshop: Smart Sludge Management*. Tartu. Available at: http://www.iwama.eu/material/videos/video-recycling-sewage-sludge-ash-agricultural-application-germany.

Pollution Control Service GmbH (2017) New German Sewage Sludge Regulation sets the Standard for Phosphorus Recovery | Drupal. Available at: https://www.pcs-consult.de/en/news/New-German-Sewage-Sludge-Regulation-sets-the-Standard-for-Phosphorus-Recovery (Accessed: 1 September 2020).

Prayon (2020) *Prayon acquires part of Ecophos assets*. Available at: https://www.prayon.com/en/news/2020/05/prayon-acquires-part-of-ecophos-assets (Accessed: 25 February 2021).

Prot, T. *et al.* (2019) 'Magnetic separation and characterization of vivianite from digested sewage sludge', *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V., 224, pp. 564–579. doi: 10.1016/j.seppur.2019.05.057.

Prot, T. *et al.* (2020) 'Full-scale increased iron dosage to stimulate the formation of vivianite and its recovery from digested sewage sludge', *Water Research*. Elsevier Ltd, 182, p. 115911. doi: 10.1016/j.watres.2020.115911.

PYREG GmbH (2020) *Carbonization - efficient and profitable*. Available at: https://www.pyreg.de/karbonisierung/?lang=en (Accessed: 3 April 2020).

Quist-Jensen, C. A. *et al.* (2019) 'Pilot-scale study for phosphorus recovery by sludge acidification and dewatering', *Environmental Technology*, pp. 1–7. doi: 10.1080/09593330.2019.1588385.

Rak, A. and Lebek, M. (2016) 'Clean technology for P-recycling to phosphoric acid: REMONDIS TetraPhos ® ESPP (European Sustainable Phosphorus Platform)', in. Brussels. Available at: https://phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP conference Phosphorus stewardship/Rak-Remondis-ESPP-1-12-16.pdf (Accessed: 24 March 2020).

Raudkivi, M. et al. (2018) Key Figure Data for Sludge Benchmark. City of Turku.

Remondis (2018) Acid extraction of phosphorus from sewage sludge incineration ash: REMONDIS TetraPhos®.

Remondis Group (2019) Water from Hamburg – phosphorus for the world, Remondis Aktuell. Available at: https://www.remondis-aktuell.com/en/012019/water/water-from-hamburg-phosphorus-for-the-world/ (Accessed: 25 March 2020).

RePhoR (2021) *R-Rhenania*. Available at: https://www.bmbf-rephor.de/en/joint-projects/r-rhenania/ (Accessed: 1 March 2021).

Robertsa, T. L. (2014) 'Cadmium and phosphorous fertilizers: The issues and the science', in *Procedia Engineering*. Elsevier Ltd, pp. 52–59. doi: 10.1016/j.proeng.2014.09.012.

Roskosch, A. (2017) 'New German Sewage Sludge Ordinance', in *HELCOM Workshop on sewage sludge handling practices*. Vilnius.

Rosmarin, A. and Ek, F. (2019) *Closing the loop on nutrient losses from agriculture and cities - a review of ecotechnologies, best practices*. Available at: https://www.bonusreturn.eu/closing-the-loop-on-nutrient-losses-from-agriculture-and-cities-a-review-of-ecotechnologies-best-practices-policies-and-economics-striving-towards-a-more-sustainable-baltic-sea-region/ (Accessed: 18 May 2020).

Rothe, M., Kleeberg, A. and Hupfer, M. (2016) 'The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments', *Earth-Science Reviews*. Elsevier B.V., pp. 51–64. doi: 10.1016/j.earscirev.2016.04.008.

Ruiken, C. J. et al. (2013) 'Sieving wastewater - Cellulose recovery, economic and energy evaluation', *Water Research*. Elsevier Ltd, 47(1), pp. 43–48. doi: 10.1016/j.watres.2012.08.023.

Saktaywin, W. et al. (2005) 'Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery', *Water Research*, 39(5), pp. 902–910. doi:

10.1016/j.watres.2004.11.035.

Saveyn, H. and Eder, P. (2014) *End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals.* doi: 10.2791/6295.

Schaum, C. (2018) *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future - Removal and Recovery from Wastewater, Water Intelligence Online*. IWA Publishing. doi: 10.2166/9781780408361.

Schipper, W. J. *et al.* (2004) 'Phosphate Recycling in the Phosphorus Industry', *Phosphorus Research Bulletin*. Japanese Association of Inorganic Phosphorus Chemistry, 15(0), pp. 47–51. doi: 10.3363/prb1992.15.0_47.

Schipper, W. J. and Korving, L. (2009) 'Full-scale plant test using sewage sludge ash as raw material for phosphorus production', in Ashley, K., Mavinic, D., and Koch, F. (eds) *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. London: IWA Publishing. Available at: https://www.researchgate.net/publication/270510294_Full-scale_plant_test_using_sewage_sludge_ash_as_raw_material_for_phosphorus_production (Accessed: 2 February 2020).

Schönberg, A., Raupenstrauch, H. and Ponak, C. (2018) 'Recovery of Phosphorus in Sewage Sludge Treatment', in *IRCC 2018*. Vienna: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH.

Schütze, E., Gypser, S. and Freese, D. (2020) 'Kinetics of Phosphorus Release from Vivianite, Hydroxyapatite, and Bone Char Influenced by Organic and Inorganic Compounds', *Soil Systems*. MDPI AG, 4(1), p. 15. doi: 10.3390/soilsystems4010015.

Shaddel *et al.* (2019) 'Sustainable Sewage Sludge Management: From Current Practices to Emerging Nutrient Recovery Technologies', *Sustainability*, 11(12), p. 3435. doi: 10.3390/su11123435.

Sonesten SLU, L. et al. (2018) Baltic Sea Environment Proceedings No. 153 Baltic Marine Environment Protection Commission Sources and pathways of nutrients to the Baltic Sea HELCOM PLC-6. Available at: http://www.helcom.fi (Accessed: 22 January 2020).

Stendahl, K. and Jäfverström, S. (2003) 'Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation', in *Water Science and Technology*, pp. 185–190. doi: 10.2166/wst.2003.0050.

Stockholm Environment Institute (2020) *Sanitation and circular economy*. Stockholm. Available at: https://www.sei.org/wp-content/uploads/2020/01/sei-2020-pb-sludge-crossroads.pdf (Accessed: 27 August 2020).

Ueno, Y. and Fujii, M. (2001) 'Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant', *Environmental Technology (United Kingdom)*, 22(11), pp. 1373–1381. doi: 10.1080/09593332208618196.

Ulrich, A. E. and Frossard, E. (2014) 'On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity', *Science of the Total Environment*. Elsevier, 490, pp. 694–707. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.04.050.

Väänanen, M. (HSY water services) (2018) 'Final use practices - case Helsinki region', in *IWAMA* 4th International Capacity Development Workshop: Smart Sludge Management. Tartu.

Van Vuuren, D. P., Bouwman, A. F. and Beusen, A. H. W. (2010) 'Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion', *Global Environmental Change*. Pergamon, 20(3), pp. 428–439. doi: 10.1016/J.GLOENVCHA.2010.04.004.

Weinfurtner, K. (2011) 'Bewertung von Sekundärphosphaten aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche hinsichtlich Wirkung auf Bodenparameter und technische Produktqualität', in Schlusspräsentation der Förderinitiative 'Kreislaufwirtschaft für Pflanzen-Nährstoffe, insbesondere Phosphor'. Berlin.

Wetsus (2018) ViviMag. Available at: https://www.vivimag.nl/about (Accessed: 17 February 2021)

Wilfert, P. et al. (2018) 'Vivianite as the main phosphate mineral in digested sewage sludge and its role for phosphate recovery', *Water Research*. Elsevier Ltd, 144, pp. 312–321. doi: 10.1016/j.watres.2018.07.020.

Yang, Y. Y. and Toor, G. S. (2018) 'Stormwater runoff driven phosphorus transport in an urban residential catchment: Implications for protecting water quality in urban watersheds', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 8(1), p. 11681. doi: 10.1038/s41598-018-29857-x.

Yoshida, H. *et al.* (2019) 'Full scale implementation of airprex phosphorus recovery and the development of a mechanistic process model in GPS-XTM', in *91st Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference, WEFTEC 2018*. Water Environment Federation, pp. 5308–5316. doi: 10.2175/193864718825138745.

Zhang, Jian, Tian, Y. and Zhang, Jun (2017) 'Release of phosphorus from sewage sludge during ozonation and removal by magnesium ammonium phosphate', *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Verlag, 24(30), pp. 23794–23802. doi: 10.1007/s11356-017-0037-8.