



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ
ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΥΜΑΤΩΝ**

Ευαγγελία Ροντογιάννη

Αθήνα, Μάρτιος 2012

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Επιβλέπων: Δ. Μαμάης, Επίκουρος Καθηγητής

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Μαμάη Δανιήλ, ο οποίος υπήρξε και ο επιβλέπων καθηγητής της παρούσας εργασίας, για το ενδιαφέρον που με περιέβαλε και με στήριξε, καθ' όλη τη διάρκεια, στην προσπάθεια εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ναλμπάντη Ιωάννη και το Λέκτορα κ. Νουτσόπουλο Κωνσταντίνο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου από την Β' κατεύθυνση για τη συνεργασία και τη φιλία μας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Περίληψη.....	1
	Extended Abstract.....	2
1	Εισαγωγή.....	9
2	Αξία της επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων και των συστατικών τους σε οικονομικούς και ποιοτικούς όρους.....	14
	2.1 Γενικά.....	14
	2.2 Αποκεντρωμένη επεξεργασία αστικών λυμάτων.....	17
	2.3 Κεντρική επεξεργασία αστικών λυμάτων.....	19
	2.3.1 Ανάκτηση προϊόντων.....	19
	2.3.1.1 Νερό.....	19
	2.3.1.2 Ενέργεια.....	21
	2.3.1.3 Θρεπτικά συστατικά.....	22
	2.3.2 Τεχνολογικός εξοπλισμός.....	23
	2.3.3 Αναερόβια χώνευση.....	24
	2.3.4 Αξιοποίηση βιοαερίου.....	25
	2.3.5 Περαιτέρω επεξεργασία λυμάτων.....	25
	2.3.6 Αξιοποίηση αποξηραμένου χούμου.....	26
3	Ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου.....	27
	3.1 Εθνικές νομοθεσίες και κανονισμοί.....	27
	3.2 Πιθανά σημεία της εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων για την ανάκτηση του φωσφόρου.....	28
	3.3 Τελικά προϊόντα.....	30
	3.3.1 Φωσφορικό ασβέστιο.....	30
	3.3.2 Στρουβίτης.....	31
	3.3.3 Στάχτη λυματολάσπης.....	35
	3.4 Οι βασικότερες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου.....	37
	3.4.1 Κρυσταλλοποίηση και καθίζηση.....	37
	3.4.2 Τεχνολογίες υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών.....	38
	3.4.3 Θερμοχημική επεξεργασία.....	39
4	Βιομηχανικές μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου.....	41
	4.1 Κρυσταλλοποίηση φωσφορικού ασβεστίου.....	42
	4.1.1 Διαδικασία κρυσταλλοποίησης μέσω της μεθόδου CRYSTALACTOR.....	42
	4.1.1.1 Κατάλοιπα της επεξεργασίας.....	43
	4.1.1.2 Απόδοση και συγκέντρωση των λυμάτων.....	44

4.1.1.3	Παράμετροι της διαδικασίας.....	45
4.1.1.4	Εφαρμογές της μεθόδου CRYSTALACTOR.....	45
4.1.1.4.1	Ανάκτηση φωσφόρου από τις βιομηχανίες τροφίμων.....	45
4.1.1.4.2	Εφαρμογή της μεθόδου CRYSTALACTOR για την ανάκτηση φωσφόρου σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων.....	46
4.2	Κατακρήμνιση / Κρυσταλλοποίηση του στρουβίτη.....	48
4.2.1	Διαδικασία AIR PREX.....	48
4.2.1.1	Ανάπτυξη της διαδικασίας.....	49
4.2.1.2	Περιγραφή της διαδικασίας.....	51
4.2.1.3	Οικονομικά μεγέθη.....	53
4.2.2	Διαδικασία PEARL PROCESS.....	54
4.2.2.1	Εγκατάσταση στην OSTARA.....	54
4.2.2.2	Εγκατάσταση στο Durham.....	55
4.2.2.2.1	Διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου.....	59
4.2.2.2.2	Εκκίνηση και απόδοση της διαδικασίας ανάκτησης φωσφόρου.....	60
4.2.2.2.3	Επιπτώσεις της λειτουργίας του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου στη γενικότερη απόδοση της εγκατάστασης.....	62
4.2.2.2.4	Λειτουργία της εγκατάστασης και συντήρηση.....	64
4.2.2.2.5	Οικονομικά στοιχεία της εγκατάστασης.....	65
4.2.2.2.6	Αξιολόγηση του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου ως βιώσιμη επιλογή.....	66
4.2.3	Η διαδικασία Phosnix.....	68
4.3	Διαδικασίες υγρής φάσης με χρήση χημικών.....	70
4.3.1	Η διαδικασία Seaborne.....	70
4.3.1.1	Ανάπτυξη της διαδικασίας.....	70
4.3.1.2	Περιγραφή της διαδικασίας.....	71
4.3.1.3	Κόστος και εμπειρίες από την λειτουργία της μεθόδου.....	74
4.4	Περίληψη των βιομηχανικών μεθόδων.....	75
5	Μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο.....	78
5.1	Μέθοδοι κρυσταλλοποίησης κατακρήμνισης.....	78
5.1.1	Μέθοδος P-RoC.....	78
5.1.2	Μέθοδος ανάκτησης φωσφόρου PRISA.....	80
5.1.3	Η μέθοδος REM NUT®.....	80
5.1.3.1	Ανάπτυξη μεθόδου.....	80
5.1.3.2	Περιγραφή της μεθόδου.....	81
5.1.3.3	Κόστος μεθόδου και αποτελέσματα της εφαρμογής της.....	82

5.2	Μέθοδοι υγρής φάσης με χρήση χημικών.....	83
5.2.1	Η μέθοδος SEPHOS και advanced SEPHOS.....	83
5.2.2	Η μέθοδος PASH.....	84
5.2.3	Μέθοδος BIOCON®.....	85
5.2.4	Η μέθοδος AQUA RECI.....	87
5.3	Θερμο-χημικές μέθοδοι.....	88
5.3.1	Η μέθοδος ASH DEC.....	88
5.3.1.1	Περιγραφή της μεθόδου.....	88
5.3.1.2	Κόστος και εμπειρίες από την εφαρμογή της μεθόδου.....	89
5.3.2	Η μέθοδος ΜΕΡΗREC.....	90
5.4	Περίληψη των πειραματικών μεθόδων.....	91
6	Οικονομικά μεγέθη και βιωσιμότητα μεθόδων ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου.....	94
7	Οικονομική αξιολόγηση της ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου.....	100
7.1	Ανάκτηση φωσφόρου από ροές λυμάτων παγκοσμίως.....	101
7.2	Η ανάπτυξη του πληθυσμού σε περίοδο εξάντλησης των αποθεμάτων.....	102
7.3	Οικονομική αξιολόγηση της κρυσταλλοποίησης του στρουβίτη.....	104
7.4	Εξοικονόμηση σε χημικά και διαχείριση λυματολάσπης.....	106
7.5	Χρήση στρουβίτη σε διεργασίες που έχουν να κάνουν με την γη.....	106
8	Συμπεράσματα.....	107
9	Βιβλιογραφία.....	110

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αυξηθεί η ανησυχία για τους πεπερασμένους πόρους φωσφόρου και τη σπουδαιότητα της ανάκτησής του. Υπολογίζεται ότι οι πόροι του φωσφόρου παγκοσμίως πρόκειται να εξαντληθούν σε 150-200 χρόνια και η παγκόσμια παραγωγή φωσφόρου θα κορυφωθεί το 2033 δημιουργώντας την ανάγκη για ανακάλυψη υλικών που θα αντικαταστήσουν τον ορυκτό P. Η λύς των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων αποτελεί μία αξιόλογη πηγή φωσφόρου δεδομένου ότι με τις σύγχρονες τεχνολογίες μπορεί να μετατραπεί πάνω από το 90% του φωσφόρου από τα λύματα σε ιλύ.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η ανάλυση των σύγχρονων μεθόδων ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου από την ιλύ των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, τη στάχτη από την καύση της ιλύος και την υγρή φάση μετά την αναερόβια επεξεργασία στην οποία περιέχεται διαλυτός φώσφορος. Οι μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου περιλαμβάνουν την κρυσταλλοποίηση και κατακρήμνιση, τις μεθόδους υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών και τις θερμοχημικές μεθόδους. Κατά την κρυσταλλοποίηση και κατακρήμνιση, ο φώσφορος μετατρέπεται σε στερεά μορφή με προσθήκη χημικών και ρύθμιση του pH. Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών ανακτούν το δεσμευμένο φώσφορο της ιλύος ή της στάχτης με έκπλυση με οξύ ή βάση και γίνεται ανάκτηση του διαλυτού φωσφόρου με διάφορες μεθόδους, από τις οποίες η πιο κοινή είναι η κατακρήμνιση. Επίσης, η στάχτη που παράγεται με την καύση της ιλύος υφίσταται επεξεργασία με θερμοχημικές μεθόδους προσθέτοντας άλατα χλωρίου και θερμαίνοντας τη στάχτη σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το σημείο βρασμού των σχηματισμένων χλωριούχων αλάτων των βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα την εξάτμισή τους.

Η παρούσα εργασία μελετά τις τεχνολογίες που βασίζονται στις παραπάνω μεθόδους και έχουν εφαρμοστεί τόσο σε βιομηχανική κλίμακα όσο και σε πειραματικό-πilotικό στάδιο. Επίσης, γίνεται οικονομική αξιολόγηση των μεθόδων ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου και μελέτη της βιωσιμότητάς τους. Οι περισσότερες από τις βιομηχανικές μεθόδους βασίζονται στην κρυσταλλοποίηση ή την κατακρήμνιση. Η κατακρήμνιση αποτελεί μία μέθοδο που έχει μελετηθεί ευρέως και έχει αποδειχθεί ότι είναι οικονομικά πιο βιώσιμη από τις μεθόδους υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών. Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας απαιτούν τη χρήση χημικών και παρέχουν περιορισμένα αποτελέσματα από τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα. Οι θερμοχημικές μέθοδοι δεν έχουν εφαρμοστεί ακόμα σε μεγάλες εγκαταστάσεις οπότε δεν μπορούν να αξιολογηθούν επαρκώς με τα παρόντα αποτελέσματα.

Extended Abstract

Introduction

Since the implementation of the EC Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD) (21 May 1991), a number of fundamental changes in wastewater treatment have occurred. Two of the changes directly impact upon water companies' treatment of sludge produced from wastewater treatment facilities.

- Dumping of sewage sludge at sea is now prohibited
- Nitrogen and phosphorus limits have been imposed to reduce the potential of eutrophication of sensitive inland and coastal waters

Phosphorus is currently sourced predominantly from phosphate rocks. Phosphorus is an essential nutrient for plants growth and 80% of the phosphorus produced is used to manufacture fertilisers. Based on the reserves left, phosphorus rocks could be depleted at the turn of this century if the increase in the rate of demand is unchanged. Recycling of phosphorus discharged to the environment through various waste streams must be considered seriously to reduce dependence on phosphate rocks and ensure a supply of phosphorus for the future through sustainable development. Recovery of phosphorus and nitrogen from waste streams has potential to recover more than 90% of dissolved phosphorus from digester supernatant as struvite. This recovery is technically feasible and economically beneficial. The payback period of a struvite plant processing 55 000 m³/d of waste stream could be less than five years.

Furthermore, it is estimated that there are 7 000 million tons of phosphate rocks as P₂O₅ remaining in reserves that could be economically mined. The human population consumes 40 million tons of P as P₂O₅ each year. It is predicted that P demand will increase by 1.5% each year. Estimates are that the resource could be exhausted in as little as 100–250 years. There are 11 000 million tons of phosphate rocks that cannot be processed economically at present. Even if these reserves could be processed economically in the future, they are not a renewable resource and therefore, recovering phosphorus from waste streams is a significant breakthrough technology.

Applications of phosphorus recovery in wastewater technology

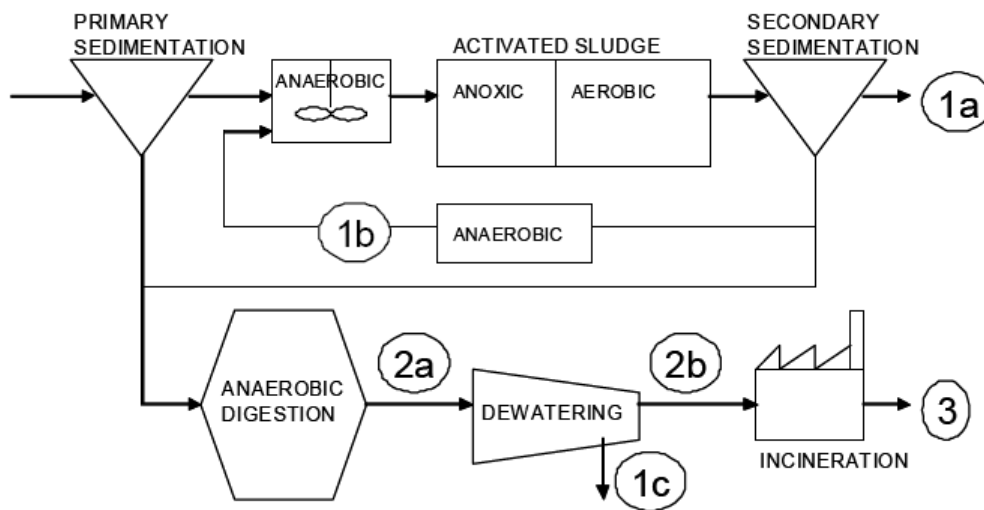


Figure 1: Possible locations for phosphorus recovery

In Figure 1 different applications of potential phosphorus and nitrogen recovery processes are illustrated via the scheme of a model wastewater treatment plant. The letters A–C indicate potential locations of phosphorus and nitrogen recovery from the liquid phase, i.e. the effluent of the wastewater treatment plant (A), the supernatant liquor from side-stream treatment (B), and the sludge liquor (C).

The numbers 1 to 6 indicate potential applications of phosphorus and nitrogen recovery from sewage sludge, i.e. primary (1), excess (2) and raw sludge (3), stabilized sludge before and after dewatering (4 and 5) and sewage sludge ash (6). As in wastewater treatment plants without phosphorus removal 90–95% of the incoming phosphorus load is contained in the sewage sludge, the theoretical recovery potential is significantly higher than with separation processes from the aqueous phase.

The final products of these applications are calcium phosphate, struvite and ash.

The main phosphorus and nitrogen recovery technologies

Phosphorus and nitrogen recovery during wastewater treatment (Crystallization/Precipitation)

The implementation of phosphorus and nitrogen recovery during wastewater treatment allows for the separation of already dissolved phosphorus and nitrogen applying relatively basic technologies.

Phosphorus recovery is particularly successful in combination with biological phosphorus removal in side streams (supernatant liquor of the anaerobic stripper) or from process water during sludge treatment. The phosphorus-rich water is fed into a precipitation/crystallization tank, where by adding calcium or magnesium salts and, where need be, seed crystals, phosphorus and nitrogen are removed as calcium phosphate or magnesium ammonium phosphate.

Wet chemical technologies

The wet chemical treatment of sewage sludge involves that in a first step phosphorus, bound in sewage sludge is dissolved by adding acid or base, in combination with temperature if necessary. Thereby, in most cases (heavy) metals are re-dissolved as well. After the insoluble compounds have been removed, phosphates can be separated from the phosphorus-rich water, e.g. via precipitation, ion exchange, nanofiltration, or reactive liquid–liquid extraction.

The same technologies can be applied to recover phosphorus from sewage sludge ash. The advantage here is that by disintegrating the organic matter – including all organic pollutants– there is an enrichment of phosphorus. In contrast to sewage sludge, solid-liquid separation after alkaline or acidic treatment is significantly easier to realize due to the exclusively inorganic formation of the sewage sludge ash.

Thermochemical treatment

Via specific thermochemical treatment of sewage sludge ash it is possible to remove heavy metals and, at the same time, improve the plant availability of phosphorus process. Based on the thermochemical approach, ashes are exposed–under suitable conditions–to chlorine containing substances, potassium chloride or magnesium chloride, and treated thermally. With high temperatures, a large percentage (%) of the heavy metals is turned into heavy metal chlorides which vaporize, thus removing them from the ashes. The heavy metals are captured at flue gas treatment.

Industrial Scale Processes

The most important processes concerning recovering P and N that have been applied on industrial scale are Crystalactor (crystallization of calcium phosphate), Air Prex (precipitation of struvite), Pearl Process (precipitation of struvite), Phosnix (precipitation of struvite) and Seaborn (wet chemical technology).

Crystalactor

An advanced alternative is to apply crystallization instead of precipitation. The Crystalactor, a fluid-bed type of crystallizer, has been developed for this purpose. Instead of bulky sludge, this process generates high purity phosphate crystal pellets that can be re-used in many ways. Recovery of phosphate becomes more and more important since it is a sustainable solution to the environmental problems related to the mining and processing of natural phosphate resources.

The Crystalactor enables phosphate removal and recovery by means of several process routes. The most important routes are:

- Crystallization as calcium phosphate (CP)
- Crystallization as magnesium phosphate (MP)
- Crystallization as magnesium ammonium phosphate (MAP)
- Crystallization as potassium magnesium phosphate (KMP)

The chemistry of the process is comparable to the conventional precipitation. By dosing a suitable reagent to the water (e.g. lime, calcium chloride, soda, caustic soda), the solubility of the target component is exceeded and subsequently it is transformed from the aqueous solution into solid crystal material. The primary difference with conventional precipitation is, that in the crystallization process the transformation is controlled accurately and that pellets with a typical size of approx. 1 mm are produced instead of fine dispersed, microscopic sludge particles.

The Air Prex procedure

Spontaneous precipitation of struvite was a problem at Waßmannsdorf WWTP causing incrustations to the sludge treatment equipment. The problem was solved by developing a method for controlled precipitation of struvite in cooperation with Technical University of Berlin.

The principle in the AirPrex is the same as in the old method: airstripping of CO₂ to adjust pH and a dosage of MgCl₂ to induce the struvite precipitation. The main difference is the possibility to remove struvite continuously from the bottom of the reactor. In addition, it provides more efficient phosphorus recovery: whereas the effluent from the old precipitation tanks contained 50 mg/l PO₄P, the new reactor can reach concentrations as low as 5 mg/l PO₄P showing a decrease of 98% in the PO₄P content.

The Pearl Process

The Pearl® process was developed in University of British Columbia(Canada), and it holds an U.S. Patent 7622047 B2. It has a fluidized bed reactor recovering nutrients from sludge liquor as struvite.

The influent is sludge liquor from dewatering process typically containing 100 – 900 mg/l PO₄P if the WWTP has biological phosphorus removal.

Typically, the process removes 85 % of phosphorus and 10 – 15% of ammonium. The chemical used for precipitation and the pH adjustment are MgCl₂ and NaOH, respectively. Struvite production rate is 500 kg/d; the final product contains 10% of magnesium.

The Phosnix process

The Phosnix process was developed in Japan by Unitika Ltd Environmental and Engineering Div. The process is a side stream process that can treat water from a number of processes including digester, industrial and biological nutrient removal systems.

The inflow to the reactor is liquid phase from sludge dewatering, containing approximately 120 mg/l PO₄P. The reactor is an airagitated column with chemical dosing equipment. The sludge liquor is pumped to the bottom of the reactor and the chemicals, sodium hydroxide and Mg(OH)₂ are added for precipitation and pH adjustment to pH. Crystals grow, and sink to the bottom of the column where they are removed periodically.

The Seaborn Process

The first fullscale implementation is located at Gifhorn WWTP in Germany.

The process consists of three main steps: acid leaching, removal of heavy metals and the precipitation of struvite. In addition to these steps, the process contains stripping unit for ammonium recovery.

Table 1 presents the estimates of price for recovered phosphorus including the values for crystallization processes Crystalactor® and AirPrex, and the wet chemical process Seaborne.

Table 1: The price of recovered phosphorus (€/t)

Process	Phase	Product	€/t P	Reference
Crystalactor®	Liquid	Calcium phosphate	7 300	(Gaanstra <i>et al.</i> 1998)
---	Sludge	Struvite	1 235 - 2 833	(Jeanmaire and Evans 2001)
---	Liquid	---	3 600	(Balmér 2003)
---	Sludge	---	8 800	(Balmér 2003)
Seaborne	Sludge	Struvite	40 000	(Bayerle 2010)
AirPrex	Sludge liquid	Struvite	390	(Lengemann 2010a)
PASH	Ash	Calcium phosphate	2 900	(Montag and Pinnekamp 2009)

Pilot and Laboratory Scale Processes

However, there are processes that have been used on a pilot and laboratory scale. These are

➤ *the P-Roc process (Crystallization/Precipitation)*

The P-RoC (Phosphorus Recovery from wastewater by Crystallization of calcium phosphate compounds) is a crystallization process using calcium silicate hydrate (CSH) as seed material to produce calcium phosphates from concentrated side stream. The maximum recovery potential is estimated 45% of total phosphorus.

➤ *the PRISA process (Crystallization/precipitation)*

The PRISA process (Phosphorus Recovery by ISA) process aims at phosphorus and ammonium recovery precipitating struvite from supernatant liquor separated from the sludge in the thickeners before and after anaerobic digestion.

➤ *the Rem Nut® ion exchange process (Crystallization/precipitation)*

The principal of the Rem Nut® (Removal of Nutrients) process is to remove nutrients from secondary treatment effluent with ion exchange columns using cationic resin for ammonium ions and basic resin for phosphate ions. The regeneration of the resins produces nutrient containing eluents that are mixed with magnesium salt precipitating the nutrients as struvite.

➤ *the Sephos and advanced Sephos process (wet chemical)*

The SEPHOS process (Sequential Precipitation of Phosphorus) was developed in the Technical University of Darmstadt (Germany), at the Institute of Water Technology (WAR). The SEPHOS Process is based on the wet chemical approach of phosphorus recovery from sewage sludge ash. Further processing with the advanced SEPHOS process recovers calcium phosphate that can be used in agriculture.

➤ *the PASH process (wet chemical)*

Developed in the Institute of Applied Polymer Science (IAP) at Aachen University (Germany), the PASH (Phosphorus recovery from Ash) process recovers phosphorus as calcium phosphate from incinerated sewage sludge ash.

➤ *the Biocon process (wet chemical)*

The BioCon process recovers phosphorus as phosphoric acid from sewage sludge ashes. The process was developed in Denmark and consists of three parts: sludge drying, sludge incineration, and recovery unit with ion exchangers.

➤ *the Aqua Reci process (wet chemical)*

A pilot plant is located in Karlskoga, Sweden. The process uses supercritical water oxidation (SCWO) with conditions of $p > 221$ bar and $T > 374$ °C. Under these conditions, pure oxygen is added for complete oxidation of sludge constituents.

➤ *the ASH DEC process (thermochemical)*

The ASH DEC process treats mono-incinerated sewage sludge ashes by a chloride dosage and thermal treatment in order to remove heavy metals making the product suitable for agricultural use.

➤ *the Mephrec process (thermochemical)*

The Mephrec (Metallurgical Phosphorus Recovery) process was developed by the German company Ingitec. The process recovers phosphorus and energy from dried sludge.

Conclusion

To sum up, phosphorus recovery has received increasing attention as the phosphate rock resources deplete and the need for finding a replacing source of phosphorus becomes even more important. At the same time, a great amount of sewage sludge is disposed off by using methods that do not ensure the sustainable recycling of the nutrients bound in the sludge.

Furthermore, as the most economical way to dispose the sludge, the agricultural use, appears to be increasingly restricted, new technologies are needed to recover phosphorus from sludge and to process it into a suitable form for fertilizing purposes.

It is necessary to recognize the consequences of the depletion of the phosphorus resources nationally on the governmental level as well as globally. The developments of the recovery methods conserve the remaining phosphorus resources, and ensure that reliable technology will be available, when the secondary raw materials become increasingly important source of phosphorus.

1 Εισαγωγή

Η παραγωγή λυμάτων σε μεγάλη κλίμακα είναι αναπόφευκτη συνέπεια των σύγχρονων κοινωνιών. Τα λύματα είναι συνήθως επικίνδυνα για τον πληθυσμό και το περιβάλλον και γι' αυτό είναι απαραίτητη η επεξεργασία τους πριν τη διάθεσή τους στους υδάτινους αποδέκτες όπως:

- λίμνες
- ποτάμια
- θάλασσες
- και γενικώς στην επιφάνεια της γης

Υποχρεωτικά η επεξεργασία των αστικών αγροτικών και βιομηχανικών λυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου και αζώτου στα λύματα. Αυτά τα θρεπτικά συστατικά ευθύνονται άμεσα για τον ευτροφισμό (υπερβολική ανάπτυξη αλγών στους υδάτινους όγκους) στα ποτάμια, στις λίμνες και στις θάλασσες παγκοσμίως. Συνεπώς, η διάθεση των λυμάτων αποτελεί μόνιμη απειλή για τη μείωση των αποθεμάτων του φρέσκου νερού σε παγκόσμια κλίμακα αλλά και της εξάντλησης των αποθεμάτων του φωσφόρου.

Σε περιπτώσεις ευαίσθητων, στον ευτροφισμό, αποδεκτών όπου ο φωσφόρος αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης των φυτικών οργανισμών, πριν από τη διάθεση των λυμάτων στους υδάτινους όγκους, είναι υποχρεωτική η απομάκρυνση του φωσφόρου. Δυστυχώς, σε πολλές περιπτώσεις αυτό δεν πραγματοποιείται με αποτέλεσμα την πρόκληση ρύπανσης σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της απουσίας στεγανών στα περιβαλλοντικά οικοσυστήματα. Η βιομηχανία επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιεί διάφορες μεθόδους για την απομάκρυνση του φωσφόρου. Ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούνται σε μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις και άλλες είναι μόνο πειραματικά προγράμματα και για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ακόμα σε μικρή κλίμακα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η απομάκρυνση του φωσφόρου γίνεται με μετατροπή των φωσφορικών ιόντων στα λύματα σε στερεό υπόλειμμα. Αυτό το υπόλειμμα μπορεί να είναι κατακρήμνισμα αδιάλυτου άλατος, μάζα μικροοργανισμών σε ενεργό ιλύ ή φυτική βιομάζα σε τεχνητούς υγροβιότοπους. Αυτές οι προσεγγίσεις δεν ανακυκλώνουν το φώσφορο ως ένα πραγματικά διατηρήσιμο προϊόν γιατί ο φώσφορος απομακρύνεται μαζί με άλλα προϊόντα των λυμάτων, μερικά από τα οποία είναι τοξικά. Τα μη διαλυτά φωσφορικά άλατα είτε θάβονται σε ΧΥΤΑ μετά από καύση του οργανικού μέρους είτε χρησιμοποιούνται ως λίπασμα, εφόσον η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων ελαχιστοποιεί τους παθογόνους για τον άνθρωπο οργανισμούς και τα τοξικά συστατικά τους.

Ο ευτροφισμός των υδάτινων όγκων αποτελεί ένα μεγάλο, παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η κύρια αιτία του είναι η διάθεση των θρεπτικών στοιχείων του αζώτου και του φωσφόρου απ' ευθείας από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ή έμμεσα από τις απορροές των αγροτικών περιοχών και τα στραγγίσματα της ιλύος που εναποτίθενται στους ΧΥΤΑ.

Με την εφαρμογή της Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων (UWWTD) 97/271/EC (21 May 1991), παρουσιάστηκαν μία σειρά από θεμελιώδεις αλλαγές στην επεξεργασία των λυμάτων. Δύο από αυτές τις αλλαγές έχουν άμεσο αντίκτυπο στη διαχείριση της παραγόμενης ιλύος σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Doyle et al. 2002).

- Δεν επιτρέπεται η απόρριψη της ιλύος στη θάλασσα
- Υπεβλήθησαν περιορισμοί στις συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου με σκοπό τη μείωση της πιθανότητας ευτροφισμού σε ευαίσθητες περιοχές και παράκτια νερά.

Καθώς η απόρριψη της ιλύος στη θάλασσα (και στους άλλους υδάτινους όγκους) απαγορεύεται, εφαρμόζονται μέθοδοι επεξεργασίας της ιλύος και εξετάζονται διαφορετικές εναλλακτικές για τη διάθεσή της σε μια προσπάθεια για τη διαχείριση του αυξανόμενου όγκου της.

Η απομάκρυνση συστατικών που περιέχουν άζωτο και φώσφορο αποτελεί βασικό στοιχείο της οδηγίας (UWWTD) 97/271/EC και έχει ως στόχο τη μείωση και την αποτροπή δημιουργίας ευτροφισμού στις ευαίσθητες και τις παράκτιες περιοχές.

Υπό τις παρούσες συνθήκες, οι απαιτήσεις για την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου βασίζονται στο μέγεθος του πληθυσμού και στην ελάχιστη απαιτούμενη μείωσή τους. Με τα πιο αυστηρά κριτήρια που υπεβλήθησαν σε σχέση με την απομάκρυνση των θρεπτικών (Doyle et al. 2002), αναπτύχθηκαν μέθοδοι επεξεργασίας που σχετίζονται με την αφαίρεση των ενώσεων που περιέχουν άζωτο και φώσφορο. Η απομάκρυνση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων φωσφόρου από τα λύματα έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μεγαλύτερων συγκεντρώσεων αζώτου, φωσφόρου και μαγνησίου στην ιλύ. Αυτός ο συνδυασμός των ιόντων που βρίσκονται στην ιλύ, προερχόμενος από τις διαδικασίες απομάκρυνσης θρεπτικών και ειδικά από τη βιολογική απομάκρυνση των θρεπτικών, οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Αυτό το ανόργανο κρυσταλλικό στερεό, που αποτελείται από μαγνήσιο, άζωτο και φώσφορο είναι το εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο ή αλλιώς στρουβίτης.

Καθώς οι αυστηροί νόμοι απαιτούν τη σημαντική μείωση των επιπέδων των θρεπτικών στοιχείων, δόθηκε ιδιαίτερη ώθηση στην υπάρχουσα βιομηχανία λυμάτων. Το σύγχρονο κεντρικό θέμα δεν είναι η ελαχιστοποίηση του φωσφόρου (το οποίο έχει ικανοποιητικά επιτευχθεί με την κατακρήμιση μετάλλων και πολυμερών) αλλά η ανακύκλωσή του. Η ανακύκλωση του φωσφόρου μετατρέπει το αιχμηρό πρόβλημα της διάθεσης σε πρώτη ύλη, η οποία δρα ευεργετικά για τη βιομηχανία και την κοινωνία, καθώς ο φώσφορος έχει σημαντική συνεισφορά, σαν λίπασμα, στην ευημερία των ανθρώπινων κοινωνιών.

Πίνακας 1.1 – Οδηγία UWWTD για την απομάκρυνση φωσφόρου και αζώτου από τα αστικά λύματα			
Παράμετρος	Ισοδύναμος πληθυσμός	Συγκέντρωση (mg/L)	Ελάχιστη μείωση (%)
Ολικός φώσφορος	10.000-100.000	2	80
	>100.000	1	80
Ολικό άζωτο	10.000-100.000	15	70-80
	>100.000	10	70-80

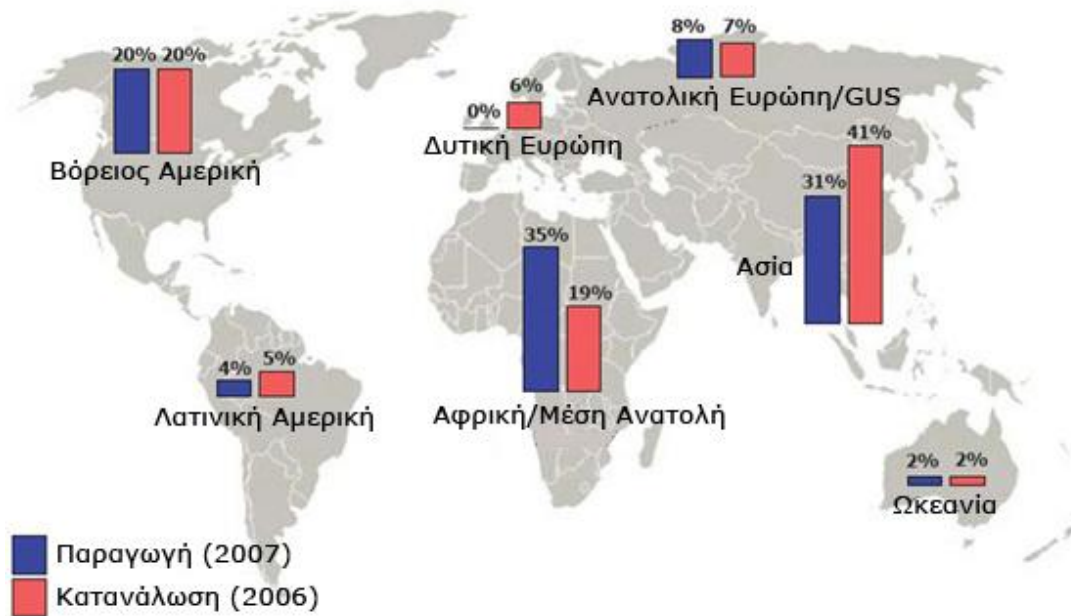
Πίνακας 1.2 – Σύγκριση ενεργού ιλύος, με βιολογική απομάκρυνση αζώτου (BNR) και χωνεμένη ιλύ με βιολογική απομάκρυνση αζώτου (BNR) (Doyle.et.al,2002)				
Παράμετροι	Μονάδες	Ενεργός ιλύς	Ιλύς με βιολογική απομάκρυνση αζώτου	Χωνεμένη ιλύς με βιολογική απομάκρυνση αζώτου
Ολικό COD	mg/L	13.640	15.320	442
Ολικά στερεά	mg/L	11.080	12.620	28960
Ολικό άζωτο	mg/L	399	486	2072
Ολικός φώσφορος	mg/L	143	335	1428
Διαλυτός φώσφορος	mg/L	34	55	317
Ολικό ασβέστιο	mg/L	247	686	1027
Ολικό μαγνήσιο	mg/L	39	108	275
pH	pH	7.4	7.2	7

Όλες οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων που διαθέτουν τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων ελαχιστοποιούν το φώσφορο (είτε με χημική είτε με βιολογική απομάκρυνση) ως μη ανακυκλώσιμο υλικό (τα φωσφορικά μέταλλα κατακρημνίζονται μαζί με πληθώρα άλλων συστατικών των λυμάτων). Αυτό που χρειάζεται είναι μια διαδικασία απομάκρυνσης του φωσφόρου που να διαχωρίζει τον φώσφορο από τα άλλα συστατικά των λυμάτων, έτσι ώστε να μπορεί να ανακυκλωθεί σαν λίπασμα ή σαν συστατικό σε άλλα πολύτιμα προϊόντα φωσφόρου.

Η νέα τεχνολογία της κρυσταλλοποίησης του στρουβίτη (Εναμμώνιο φωσφορικό μαγνήσιο, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) και του υδροξυαπατίτη (φωσφορικό ασβέστιο, $Ca_5(PO_4)_3OH$, HAP), ως μία εναλλακτική τεχνολογία απομάκρυνσης φωσφόρου μπορεί να λειτουργήσει ως καταλύτης για την απομάκρυνση του φωσφόρου σαν ανακυκλώσιμο προϊόν.

Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται η κατανάλωση και η παραγωγή φωσφόρου σε παγκόσμια κλίμακα. Όπως παρατηρείται η Βόρειος Αμερική είναι αυτάρκης και πρέπει να σημειωθεί πως μικρές ποσότητες φωσφόρου εισάγονται από το Μαρόκο (U.S. Geological Survey 2010). Η Αφρική και η Μέση Ανατολή παρουσιάζουν αυξημένη παραγωγή φωσφόρου σε σύγκριση με τις ποσότητες που καταναλώνουν. Τα ποσά που περισσεύουν εξάγονται σε άλλες χώρες ανά τον κόσμο με αποτέλεσμα η Αφρική και ιδιαίτερα η Βόρειος Αφρική να είναι από τους πιο σημαντικούς εξαγωγείς φωσφόρου στον κόσμο. Στην Ασία, παρόλο που η παραγωγή φωσφόρου βρίσκεται σε αρκετά υψηλά επίπεδα, η κατανάλωση από την άλλη μεριά είναι ιδιαίτερα υψηλή με αποτέλεσμα να απαιτούνται εισαγωγές ορυκτού φωσφόρου έτσι ώστε να καλυφθεί το κενό που εμφανίζεται μεταξύ παραγωγής και κατανάλωσης. Στην Ευρώπη παρατηρείται το φαινόμενο από την μία στην Δυτική Ευρώπη να μην υπάρχουν σχεδόν καθόλου φυσικοί πόροι φωσφόρου και από την άλλη η Ανατολική Ευρώπη να παράγει όσο φώσφορο χρειάζεται για να καταναλώσει. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ορυκτού

φωσφόρου υπάρχουν στη Φινλανδία όπου για παράδειγμα στο ορυχείο της περιοχής Siilinjärvi παράγονται 850 000 t/έτος πετρωμάτων φωσφόρου με συγκεντρώσεις P_2O_5 36% (Ylinen 2009).

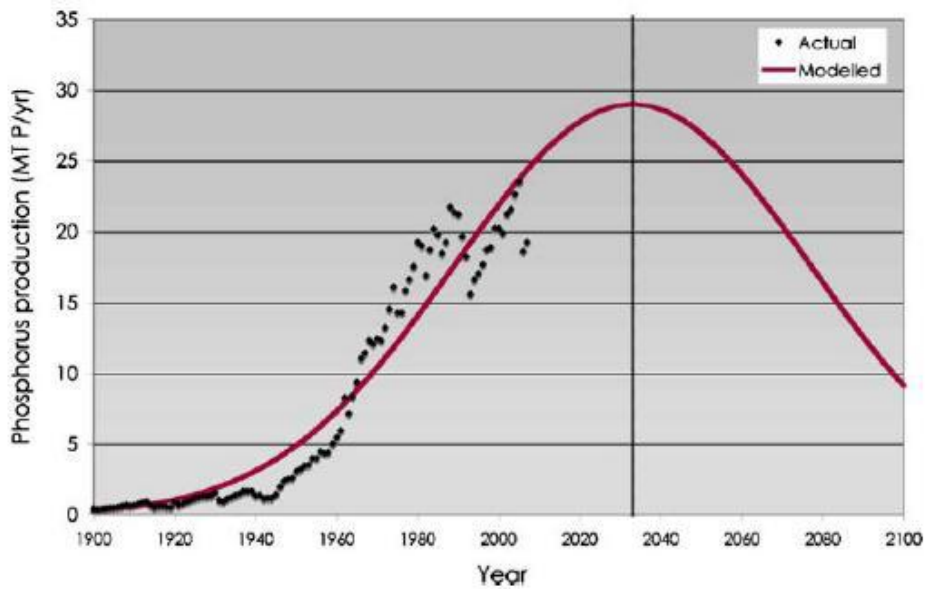


Σχήμα 1.1 – Παγκόσμια παραγωγή Φωσφόρου (Adam 2009)

Το 2008, η τιμή του ορυκτού φωσφόρου ανέβηκε παγκοσμίως λόγω της αυξημένης γεωργικής ζήτησης και των περιορισμένων κοιτασμάτων ορυκτού φωσφόρου. Η τιμή στις ΗΠΑ σχεδόν διπλασιάστηκε και η μέση τιμή των εξαγωγών από χώρες όπως η Βόρειος Αφρική ανήλθε στα 400 ευρώ/τόνο, τιμή πενταπλάσια σε σύγκριση με την μέση τιμή στις ΗΠΑ το 2007 (U.S. Geological survey 2009). Ταυτόχρονα οι τιμές άλλων θρεπτικών στοιχείων όπως είναι η ποτάσα, το άζωτο αλλά και το θείο αυξήθηκαν επηρεάζοντας ανάλογα τις τιμές των λιπασμάτων. Οι τιμές έπεσαν μετά το 2008 αν και η εν λόγω κρίση έδειξε πως η προσωρινή ύπαρξη ελλείψεων αλλά και το αυξανόμενο κόστος στην παραγωγή λιπασμάτων μπορεί να λάβει χώρα ανά πάσα στιγμή και πως η εξαφάνιση ποιοτικών και μεγάλων κοιτασμάτων ορυκτού φωσφόρου μπορεί να επηρεάσει άμεσα τις αγορές δημιουργώντας κλίμα αβεβαιότητας.



Σχήμα 1.2 – Διακυμάνσεις τιμών ορυκτού φωσφόρου στις ΗΠΑ (Mongabay 2010)



Σχήμα 1.3 – Μέγιστη παραγωγή φωσφόρου (Cordell et al. 2009)

Πίνακας 1.3 – Παραγωγή φωσφόρου παγκοσμίως (U.S. Geological survey 2009 and 2010)				
	2006	2007	2008	2009
Παραγωγή (Mt)	142	156	161	158

2 Αξία της επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων και των συστατικών τους σε οικονομικούς και ποιοτικούς όρους

2.1 Γενικά

Η ολοένα και αυξανόμενη έλλειψη νερού αναγνωρίζεται παγκοσμίως ως μία από τις πιο σημαντικές μελλοντικές απειλές για την ανθρωπότητα. Κατ' επέκταση κρίνεται απαραίτητο να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε στρατηγικές επαναχρησιμοποίησης του νερού (Fritzmann *et al.*, 2007).

Πλέον η ελαχιστοποίηση των αποθεμάτων του πόσιμου νερού αλλά και του νερού κατάλληλου για καλλιέργειες δεν αποτελεί αποκλειστικό πρόβλημα των άγονων περιοχών της γης. Η συνεχής πληθυσμιακή ανάπτυξη, το ολοένα και υψηλότερο βιοτικό επίπεδο, η βιομηχανοποίηση, οι κλιματικές αλλαγές, η αύξηση της γεωργικής παραγωγής αλλά και η αστικοποίηση των πληθυσμών έχουν ως αποτέλεσμα το νερό να αποτελεί έναν πόρο που ολοένα και περισσότερο παρουσιάζει μεγαλύτερη έλλειψη. Αυτή η έλλειψη αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη μιας περιοχής (Singh, 2007). Σύμφωνα με τις προβλέψεις των Ηνωμένων Εθνών μέχρι το 2050 γύρω στους 2 με 7 δισεκατομμύρια ανθρώπους θα αντιμετωπίζουν προβλήματα σχετικά με την έλλειψη νερού. Αλλά ακόμα και σήμερα 80 χώρες, οι οποίες αποτελούν το 20% του παγκόσμιου πληθυσμού υποφέρουν από σοβαρή έλλειψη νερού. Όμως ακόμα και σε χώρες, οι οποίες έχουν υψηλά αποθέματα νερού, και μάλιστα υψηλής ποιότητας, η βιομηχανία και η γεωργία πρέπει να έρθουν σε σύγκρουση τόσο μεταξύ τους όσο και με τις κατοικημένες περιοχές για να εξασφαλίσουν μεγαλύτερη πρόσβαση στα αποθέματα αυτά. Συνεπώς, οι βιομηχανίες θα πρέπει να βρουν εναλλακτικούς τρόπους πρόσβασης στο νερό που με την σειρά τους θα οδηγήσουν στην εφαρμογή και χρησιμοποίηση κλειστών συστημάτων επεξεργασίας νερού για τη χρήση τους τόσο σε βιομηχανικές εφαρμογές όσο και σε αστικές (Verstraete, 2009).

Σημειώνεται ότι γίνεται αναφορά κυρίως σε βιομηχανίες για τις οποίες το νερό αποτελεί απαραίτητο κομμάτι της παραγωγικής διαδικασίας, παρά ως κάποιος πόρος που χρησιμοποιείται μόνο προς το τέλος αυτής.

Οι εκροές νερού που προέρχονται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων αξίζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω του ότι δύνανται να διατεθούν σε περιοχές όπου πρέπει να υιοθετηθούν στρατηγικές ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης νερού. Έτσι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί νερό από τα λύματα, το οποίο είναι δυνατόν να καλύψει μέχρι και το 80% των αναγκών μιας αστικής περιοχής σε πόσιμο νερό (Qin *et al.*, 2006).

Ο αρχικός στόχος των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων ήταν στην ουσία να προστατεύει τους πληθυσμούς από την ρύπανση των λυμάτων (Verstraete, 2009) και με το πέρασμα του χρόνου απαιτήθηκε η περαιτέρω χρήση και εξέλιξη τέτοιων συστημάτων λόγω των κανονισμών που εμφανίστηκαν σχετικά με τα θρεπτικά στοιχεία που υπάρχουν μέσα στις ροές των λυμάτων. Παρόλα αυτά δεν πρέπει να παραβλέψουμε ότι κατά την συμβατική επεξεργασία εκλύονται αέρια όπως είναι το CH₄ (Guisasola *et al.*, 2008), H₂S (Zhang *et al.*, 2008a) στους υπονόμους και N₂O στο αερόβιο σύστημα επεξεργασίας. Κατά

την απομάκρυνση θρεπτικών συστατικών σε περιοχές με ευαίσθητο υδάτινο περιβάλλον, η προσοχή και κατ' επέκταση το μεγαλύτερο μέρος του κόστους δίνεται στην απομάκρυνση των στοιχείων του φωσφόρου και του αζώτου. Λόγω του ότι τέτοια λύματα αποτελούν κατάλληλη πηγή (λόγω των ποσοτήτων των ακάθαρτων νερών) για παραγωγή νερού υψηλής ποιότητας, οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως μέρος εγκαταστάσεων για την παραγωγή φρέσκου νερού (fresh water) μέσα από την πρότερη επεξεργασία του. Αυτή η ενσωμάτωση της διαδικασίας παραγωγής φρέσκου νερού με την διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων έχει μεγάλη περιβαλλοντική αξία σχετικά με την παραγωγή φρέσκου νερού. Ως παράδειγμα των παραπάνω μπορεί να αναφερθεί η περιοχή Dow's Benelux στην Terneuzen της Ολλανδίας όπου η τοπική κοινότητα επαναχρησιμοποιεί νερό επεξεργασμένο από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Τα λύματα της μονάδας επεξεργασίας υποβάλλονται σε διήθηση μέσω ειδικών μεμβρανών. Το προϊόν της παραπάνω διαδικασίας χρησιμοποιείται από την βιομηχανία για την παραγωγή ατμού. Κατ' αυτό τον τρόπο ανακυκλώνονται περίπου 3 εκατομμύρια τόνοι νερού, οι οποίοι παλαιότερα εναποτίθεντο μετά από μόλις μία χρήση στα νερά της Βόρειας Θάλασσας. Επίσης, η επαναχρησιμοποίηση του συγκεκριμένου νερού έχει ως αποτέλεσμα να καταναλώνεται 65% λιγότερη ενέργεια στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων σε σύγκριση με την ενέργεια που θα απαιτούνταν για την αφαλάτωση ίδιας ποσότητας θαλασσινού νερού. Το συγκεκριμένο ποσοστό εξοικονομημένης ενέργειας αντιστοιχεί σε μια μείωση εκπομπών CO₂ που ανέρχεται σε 5000 τόνους ετησίως. Πέραν της προαναφερθείσας μείωσης σε CO₂ εξοικονομούνται επίσης τα ποσά των χημικών που απαιτούνται για την επεξεργασία του νερού (Baker, 2008).

Δεδομένου ότι υψηλή ποιότητα φρέσκου νερού μπορεί να παραχθεί από λύματα, μία περαιτέρω προσπάθεια για την παραγωγή επιπλέον πόρων, όπως τα θρεπτικά συστατικά αλλά και η ενέργεια που μπορεί να παραχθεί από τα λύματα, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν προκειμένου να καταστεί η συνολική επεξεργασία των λυμάτων βιώσιμη. Πράγματι, εκτός από πηγή φρέσκου νερού, τα οικιακά λύματα αποτελούν επίσης ένα σημαντικό μέσο μεταφοράς για τα θρεπτικά συστατικά. Το άζωτο είναι ένα άφθονο στοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου, που αυτό σημαίνει ότι ο άνθρωπος κατέχει μία κεντρική θέση στον κύκλο του αζώτου (Mulder, 2003). Η προσφορά πρωτεϊνούχων τροφίμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ανθρωπογενή ατμοσφαιρική δέσμευση αζώτου από την διεργασία Haber-Bosch. Η παραγωγή της αμμωνίας στον αέρα απαιτεί 35-50 MJ ανά kg αζώτου, με τη μορφή των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας (Mauger *et al.*, 2002). Το δυναμικό των οικιακών λυμάτων που μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση των ποσών του ατμοσφαιρικού αζώτου που πρέπει να μετατραπεί για λίπασμα είναι σημαντικό. Με βάση μια μέση έκκριση 13 g αζώτου ανά ημέρα και ανά κάτοικο, οδηγούμαστε σε ετήσια έκκριση 4,75 kg αζώτου ανά κάτοικο. Η έρευνα έδειξε ότι περίπου το 30% αζωτούχων λιπασμάτων καταλήγει στα οικιακά λύματα (Mulder, 2003). Ως εκ τούτου, η αξιοποίηση του αζώτου που υπάρχει στα λύματα είναι σε θέση να καλύψει περίπου το 30% της σημερινής γεωργικής ζήτησης σε άζωτο.

Εκτός από το άζωτο, ο φώσφορος είναι επίσης παρών σε σημαντικά επίπεδα εντός των λυμάτων. Ο φώσφορος προέρχεται από τα φωσφορικά άλατα, τα οποία αποτελούν έναν περιορισμένο πόρο όσον αφορά την ποσότητα και την ποιότητα. Τα αποθέματα των ορυκτών φωσφορικών αλάτων τα οποία έχουν απομείνει στον πλανήτη επαρκούν για άλλα

100 χρόνια ανάλογα με το κατά πόσο γίνεται αποτελεσματικότερη χρήση αυτών των πόρων για τις επόμενες δεκαετίες (Zhang, 2008). Συνεπώς, για να υπάρξει μια βιώσιμη λύση για τις βιομηχανίες φωσφορικών αλάτων αλλά και για την ίδια την γεωργία είναι απαραίτητο ο φώσφορος να ανακυκλώνεται (Verstraete, 2009). Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως η εξόρυξη του φωσφόρου παρουσιάζει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα καθότι η εξόρυξη και παραγωγή 1 kg φωσφορικού λιπάσματος έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή 2 kg γύψου, προϊόν το οποίο είναι μολυσμένο με βαρέα μέταλλα και ραδιενεργά στοιχεία και συχνά δεν απομακρύνεται με φιλικές ως προς το περιβάλλον διεργασίες (Verstraete, 2009). Πηγή ρύπανσης λόγω φωσφόρου αποτελεί η γεωργία (λόγω των φωσφορικών λιπασμάτων), οι αποχετεύσεις λυμάτων αλλά και η βιομηχανία γενικότερα. Ένα ιδιαίτερα σημαντικό ποσοστό φωσφόρου καταλήγει στα οικιακά λύματα αν αναλογιστούμε ότι παράγονται 2 kg ανά άτομο ανά ημέρα. Έτσι για την αποφυγή της ρύπανσης των νερών λόγω του φωσφόρου ένα πρώτο βήμα είναι να απομακρυνθεί ο φώσφορος από τα οικιακά λύματα έτσι ώστε να προστατευτεί το υδάτινο περιβάλλον στο οποίο εναποτίθενται τα επεξεργασμένα οικιακά λύματα. Επίσης εφαρμόζοντας προγράμματα και τεχνικές επαναχρησιμοποίησης του φωσφόρου μπορεί να μειωθεί η ανάγκη για εμπορικά φωσφορικά λιπάσματα. Παρόλα αυτά όμως, λόγω του ότι τα λύματα αποτελούν ένα μίγμα πολλών ετερογενών συστατικών εμφανίζονται σημαντικές δυσκολίες στην ανάκτηση του φωσφόρου μέσα από αυτά.

Σύμφωνα με τις τρέχουσες τιμές της αγοράς (Πίνακας 2.1) υπάρχει η δυνατότητα ανάκτησης πόρων από τα λύματα που θα αντιστοιχούσε σε αξία της τάξεως των 0.35 €/m³.

Πίνακας 2.1 – Δυνατότητα ανάκτησης διαφόρων πόρων από αστικά λύματα(Verstraete, 2009)			
Δυνατότητα ανάκτησης	ανά m³ λυμάτων	Τιμές αγοράς (2009)	Σύνολο Euro/m³ ή kg
Νερό	1	0.25 euro/m ³	0.25
Άζωτο	0.05	0.215 euro/kg	0.01
Μεθάνιο	0.14	0.338 euro/m ³ CH ₄	0.05
Οργανικό λίπασμα	0.1	0.2 euro/kg	0.02
Φώσφορος	0.01	0.7 euro/kg	0.01
Σύνολο			0.35
1. Η παραγωγή μεθανίου ανά κυβικό μέτρο λυμάτων υπολογίστηκε με την υπόθεση ότι το 80% της οργανικής ύλης ανακτάται ως βιοαέριο από το οποίο έχει αφαιρεθεί 0.35 m ³ CH ₄ /kg COD			
2. Τα οργανικά λιπάσματα υπολογίστηκαν κάνοντας την υπόθεση το 20% της οργανικής ύλης παραμένει μετά το πέρας της αναερόβιας χώνευσης και πως η τιμή βασίζεται στην γεωργική τιμή των οργανικών λιπασμάτων			

Η τιμή των φωσφορικών αλάτων αυξήθηκε γραμμικά την πρώτη πενταετία του 2000 και η τιμή των επεξεργασμένων ορυκτών φωσφορικών αλάτων υπολογίζεται πως το 2009 ήταν περίπου 0.70 €/kg ενώ έναν χρόνο πριν η τιμή ήταν 0.54 €/kg (Jasinski, 2007; US Geological Surveys). Οι τιμές των αζωτούχων λιπασμάτων ήταν επίσης σημαντικά αυξημένες και ανέρχονταν περίπου στα 0.21 €/kg (Jasinski, 2007, US Geological Survey). Το 2002 προτάθηκε από τους McDonough and Braungart η χρήση της μεθόδου C2C (cradle to cradle) σχετικά με την λειτουργία της βιομηχανίας. Συνοπτικά η μέθοδος C2C αναφέρεται στην εναρμόνιση της βιομηχανικής παραγωγής (και όχι μόνο) με το περιβάλλον με στόχο να δημιουργούνται διαδικασίες, οι οποίες επί της ουσίας δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον με

παραπροϊόντα τα οποία δεν ανακυκλώνονται. Αυτή η μέθοδος και ο τρόπος σκέψης έχει επεκταθεί και στην επεξεργασία αστικών λυμάτων με σκοπό την πλήρη επαναχρησιμοποίηση των συστατικών που βρίσκονται σε αυτά και ταυτόχρονα ελαχιστοποιώντας τη ρύπανση του περιβάλλοντος μέσα από αυτή την διαδικασία.

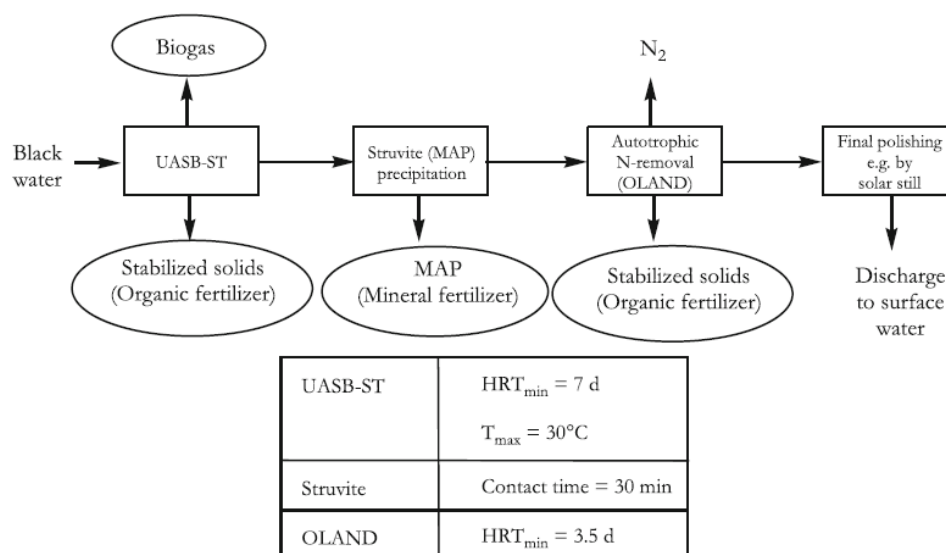
2.2 Αποκεντρωμένη επεξεργασία αστικών λυμάτων

Ο βαθμός αξιοποίησης των πόρων σε ένα αποκεντρωμένο σύστημα επεξεργασίας λυμάτων εξαρτάται από την κλίμακα της εγκατάστασης και κατ' επέκταση η κατασκευή μικρών αποκεντρωμένων μονάδων θα πρέπει να περιορίζεται σε νοικοκυριά, στα οποία η σύνδεση με τα αποχετευτικά δίκτυα που καταλήγουν σε μεγάλες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων δεν αποτελεί επιλογή λόγω του υψηλού κόστους. Σε τέτοια αποκεντρωμένα συστήματα η μέγιστη ανάκτηση των πόρων θα πρέπει να συνδυάζεται με την ταυτόχρονη μείωση των εκλυόμενων ρύπων. Για αυτές λοιπόν τις οικιακές εγκαταστάσεις το κόστος της τυπικής σηπτικής δεξαμενής ανέρχεται περίπου στα 3000 ευρώ ανά οικογένεια. Λόγω των αναερόβιων συνθηκών βάση των οποίων λειτουργεί, ένα σημαντικό μέρος της οργανικής ύλης μετατρέπεται σε αέριο μεθάνιο (υπολογίζεται περίπου στα 20-40 m³ ανά έτος), το οποίο και διαχέεται στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα να συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (Verstraete, 2009). Επιπλέον, εφόσον οι οικιακές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων απελευθερώνουν άζωτο και φώσφορο με την μορφή διαλυτών μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι φανερό ότι αυτές οι εγκαταστάσεις δεν είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Η εναλλακτική λύση που είναι η χρήση μονάδων αερόβιας ζύμωσης μικρής κλίμακας κοστίζει περίπου 5000 ευρώ ανά οικογένεια και η ενεργειακή τους κατανάλωση ανέρχεται στα 40 kWh/κάτοικο ανά έτος. Επίσης απελευθερώνουν το μεγαλύτερο ποσοστό των θρεπτικών στοιχείων στο περιβάλλον. Είναι ξεκάθαρο λοιπόν από τα παραπάνω πως η αποκεντρωμένη επεξεργασία οικιακών λυμάτων με εγκαταστάσεις βιολογικών καθαρισμών σε κάθε σπίτι είναι αναποτελεσματική και πεπαλαιωμένη. Οι νέες μέθοδοι πρέπει να έχουν ως στόχο την εξασφάλιση της μέγιστης δυνατής υγιεινής που θα προκύπτει από την επεξεργασία τόσο ως προς το περιβάλλον όσο και ως προς τον άνθρωπο αλλά ταυτόχρονα θα πρέπει να εμφανίζει και μειωμένους ρύπους (μεθάνιο, θρεπτικά στοιχεία και χημικά στοιχεία).

Το μεγαλύτερο μέρος της αμμωνίας (60-90%) και του φωσφόρου (40-70%) στα αστικά λύματα προέρχεται από τα ανθρώπινα ούρα (Almeida *et al.*, 1999). Έτσι, ο διαχωρισμός των ούρων κατά την επεξεργασία των λυμάτων θα μπορούσε να αποτελέσει μία αποτελεσματική μέθοδο για την ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων από τα λύματα. Στα πλαίσια μιας τέτοιας μεθοδολογίας μία σειρά από έρευνες διεξήχθησαν ήδη από το 1990 πιλοτικά στην Σουηδία, κάνοντας χρήση ειδικών τουαλετών οι οποίες πραγματοποιούσαν διαχωρισμό των ούρων κατά την λειτουργία τους. Παρόλα αυτά τέτοιες μέθοδοι απαιτούν ειδικές υποδομές και μπορούν να εφαρμοστούν σε ειδικές περιπτώσεις.

Επίσης, έχει προταθεί μία διαδικασία κατά την οποία, μέσω της επεξεργασίας του 'μαύρου' νερού μπορεί να παραχθεί ταυτόχρονα ενέργεια. Αυτή η μέθοδος προτάθηκε από τους Luostarinen and Rintala το 2007 και Zeeman το 2008 στην Φινλανδία και την Ολλανδία αντίστοιχα. Η χρήση ειδικών δεξαμενών αναερόβιας ανοδικής ροής (Upflow Anaerobic Sludge Blanket-Septic Tank UASB-ST) διαφέρει από τις τυπικές δεξαμενές λόγω της ανοδικής

ροής βάση της οποίας λειτουργεί το σύστημα (Σχήμα 2.1). Κατά συνέπεια η επαφή ανάμεσα στο στρώμα ιλύος και το νερό βελτιώνεται καθώς επίσης και η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών αλλά και η μετατροπή των διάφορων διαλυτών οργανικών ενώσεων. Το συγκεκριμένο σύστημα απαιτεί επιπλέον όγκο κατά την λειτουργία του για τη σταθεροποίηση της ιλύος. Επίσης οι δεξαμενές UASB-ST απαιτούν αφαίρεση λυματολάσπης μία φορά τον χρόνο.



Σχήμα 2.1 – Σύστημα αποκεντρωμένης επεξεργασίας μαύρου νερού με βιοαέριο και ανάκτηση μαγνησίου, αμμωνίας και φωσφορικών αλάτων (Zeeman et al., 2008), Επεξήγηση συντομογραφιών UASB-ST, upflow anaerobic sludge blanket – septic tank; MAP, magnesium ammonium phosphate; OLAND, oxygen-limited autotrophic nitrification/denitrification; HRT, hydraulic residence time (Zeeman et al., 2008, Verstraete, 2009).

Τέτοιου είδους δεξαμενές εμφανίζουν ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Τα αποτελέσματα έπειτα από την πιλοτική εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε 16 νοικοκυριά έδειξαν ότι ήταν δυνατόν να παραχθούν 14 L μεθανίου την ημέρα (Zeeman et al., 2008). Το σύστημα μπορούσε να μετατρέψει το 40% του εισερχόμενου COD σε βιοαέριο ενώ ένα 40-50% αφομοιώθηκε ως αργά διαλυόμενη ύλη και ένα 10-20% απομακρύνθηκε από το σύστημα. Για αυτό τον λόγο συστήματα που χρησιμοποιούν τέτοιες δεξαμενές απαιτούν περαιτέρω επεξεργασία των λυμάτων σε περιοχές με ευαίσθητους αποδέκτες. Η εξάτμιση για παράδειγμα μπορεί να ελαχιστοποιήσει τη διάχυση των εκπομπών διάφορων ρύπων. Εναλλακτικά, απόβλητα προερχόμενα από την κουζίνα μπορούν να προστεθούν στο μαύρο νερό έτσι ώστε να αυξήσουν την απόδοση του βιοαερίου, πράγμα το οποίο έχει σημαντική επίδραση στην οικονομική διαδικασία του εν λόγω συστήματος.

Η επεξεργασία απλού ακάθαρτου νερού ή αλλιώς γκρίζου νερού προσφέρει σημαντικές δυνατότητες για χρήση σε συγκεκριμένα μέρη καθώς τα εν λόγω επεξεργασμένα νερά δεν περιέχουν περιττώματα, ούρα και άλλα παθογόνα στοιχεία και για αυτό τον λόγο είναι περισσότερο εύκολο να αποδεχτεί το ευρύ κοινό τη χρήση τους.

Στο Σχήμα 2.2 γίνεται μια σύγκριση των ενεργειακών αναγκών σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας λυμάτων. Η μέθοδος που βασίζεται στην αναερόβια χώνευση είναι ενεργειακά βιώσιμη και προσφέρει δυνατότητες για την επαναχρησιμοποίηση αζώτου,

φωσφόρου και νερού σε τοπικό επίπεδο. Επίσης τα διάφορα παθογόνα στοιχεία που παράγονται μειώνονται σημαντικά λόγω της αναερόβιας επεξεργασίας (Verstraete, 2009).

Η περαιτέρω επεξεργασία των εκροών της μεθόδου με δεξαμενές τύπου UASB-ST είναι πιθανό να ανακτήσει φώσφορο υπό την μορφή στρουβίτη (θεωρητικά 0.28 kg φωσφόρου ανά έτος). Το άζωτο αφαιρείται μερικώς και κατ' επέκταση χρειάζεται περαιτέρω επεξεργασία σε έναν αντιδραστήρα OLAND (Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification). Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει το πλεονέκτημα να εμφανίζει μειωμένα λειτουργικά κόστη σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης αζώτου (Fux and Siegriest, 2004).

Πρέπει να σημειωθεί πως η ηλεκτρική κατανάλωση ανά κάτοικο ανά έτος στις ανεπτυγμένες χώρες ανέρχεται στις 1000 kWh. Έτσι μέσω ενός αποκεντρωμένου συστήματος επεξεργασίας λυμάτων θα μπορούσαν να εξοικονομηθούν γύρω στις 30 kWh ανά κάτοικο ανά έτος, ποσοστό που είναι υπολογίσιμο (Σχήμα 2.2). Επίσης σε περίπτωση που αξιοποιηθεί και η θερμότητα που μπορεί να παραχθεί μέσω του βιοαερίου συμπεραίνουμε ότι δύναται να υπάρξει περαιτέρω εξοικονόμηση ενέργειας.

A Conventional design	Activated sludge; power consumed	-25 kWh _{el}
B New design	Anaerobic digestion; power recovered ^a BW = 5 m ³ biogas	} ≈ +10 kWh _{el} ^a
	Aerobic post-treatment, power consumed	} Estimated at 20% of conventional
	BW GW	
	Total	+5 kWh _{el}
	Difference Δ	30 kWh _{el}

Σχήμα 2.2 – Σύγκριση ενεργειακής εξοικονόμησης ανάμεσα στον συμβατικό σχεδιασμό επεξεργασίας λυμάτων και στον σχεδιασμό που αποσκοπεί στην ξεχωριστή επεξεργασία των στοιχείων των λυμάτων που προέρχονται από νοικοκυριά. Επεξήγηση ακρωνύμιων: BW, black water; GW, grey water; el, electrical; IE, inhabitant equivalent (Verstraete, 2009.)

2.3 Κεντρική επεξεργασία αστικών λυμάτων

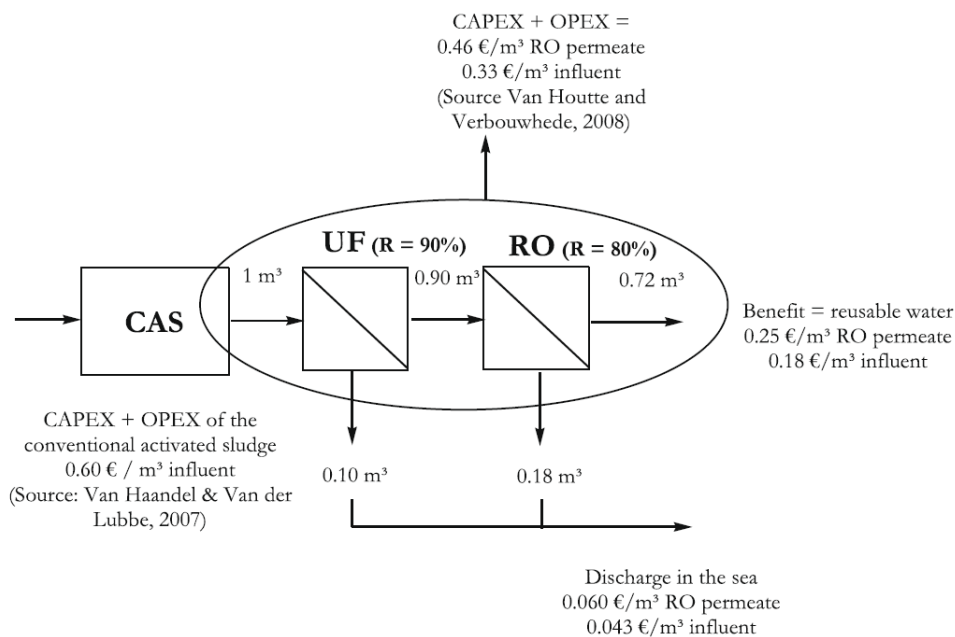
2.3.1 Ανάκτηση προϊόντων

2.3.1.1 Νερό

Λόγω της παρουσίας μικρορυπαντών, η άμεση επαναχρησιμοποίηση των εκροών συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας λυμάτων ως πόσιμο νερό δεν είναι δυνατή. Για να καταστεί το νερό των εκροών πόσιμο, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ειδικές μεμβράνες φιλτραρίσματος. Έτσι μετά την αρχική επεξεργασία θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι μικροφιλτραρίσματος (microfiltration MF) ή υπερφιλτραρίσματος (ultrafiltration) έτσι ώστε

να επιτευχθεί κατακράτηση και απομάκρυνση των διαφόρων παθογόνων μικροοργανισμών και των κολοβακτηριδίων. Στη συνέχεια, ακολουθεί το φιλτράρισμα στο οποίο χρησιμοποιείται μια σύγχρονη τεχνική, η αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis RO), με τη βοήθεια της οποίας απομακρύνονται διάφορα χημικά στοιχεία, τα οποία μπορεί να προέρχονται από καλλυντικά είδη αλλά και φαρμακευτικά σκευάσματα (Radjenovic *et al.*, 2008). Με την μέθοδο που περιληπτικά περιγράφηκε παραπάνω είναι δυνατή η παραγωγή πόσιμου νερού υψηλής ποιότητας. Ήδη λειτουργούν σε διάφορες χώρες εγκαταστάσεις που χρησιμοποιούν την παραπάνω μέθοδο (e.g. Water Factory 21, USA; West Basin Plant, USA; Torreele Plant, Belgium). Το ολικό κόστος μιας τέτοιας μεθόδου (εφάπαξ κόστος επένδυσης + λειτουργικό κόστος) έχει υπολογιστεί πως ανέρχεται στα 0.35 €/m³ (Durham *et al.*, 2001). Η εν λόγω τιμή είναι βάση του κεφαλαίου εκκίνησης και των λειτουργικών εξόδων της εγκατάστασης West Basin Water Recycling Plant στις ΗΠΑ όπου υπήρχε μια παροχή της τάξεως 11280 m³/d. Η τεχνική της αντίστροφης όσμωσης υπολογίστηκε ότι κυμαίνεται περίπου στα 0.44-0.46 €/m³ (Cote *et al.*, 2005, Van Houtte and Verbauwhe, 2008). Στις τελευταίες τιμές περιλαμβάνεται και το κόστος της αρχικής επεξεργασίας του νερού μέσω του υπερφιλτραρίσματος (UF). Έτσι, λόγω του κόστους της συμβατικής επεξεργασίας των λυμάτων (0.3–0.6 €/m³) αλλά και του κόστους για το φιλτράρισμα του νερού ώστε αυτό να επαναχρησιμοποιηθεί, η όλη διαδικασία (0.8–1.1 €/m³) εκτός από περίπλοκη κοστίζει και περισσότερο. Μια αναλυτική περιγραφή του υπολογισμού τους κόστους της παραπάνω μεθόδου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα (Σχήμα 2.3), το οποίο είναι βασισμένο στην λειτουργία της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων που βρίσκεται στο Torreele του Βελγίου.

Κάνοντας χρήση της τεχνολογίας του βιοαντιδραστήρα μεμβράνης (συνδυασμός φιλτραρίσματος MF, UF και μεμβρανών) δύναται να διαχωριστεί άμεσα το νερό από τις διάφορες οργανικές ουσίες. Λόγω της συμβατότητας της παραπάνω τεχνολογίας με τη χρήση αντίστροφης όσμωσης, αυτή η μέθοδος έχει βρει πολλές εφαρμογές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Yang *et al.*, 2006; Lesjean *et al.*, 2004). Το συνολικό κόστος αυτής της μεθόδου είναι ελαφρά υψηλότερο από αυτό των συμβατικών μεθόδων ενεργούς ιλύος και κυμαίνεται στα 0.3–0.6 €/m³ (Cote *et al.*, 2005). Εάν προσθέσουμε και το επιπλέον κόστος που υπάρχει σε περίπτωση που γίνει χρήση και της αντίστροφης όσμωσης τότε το συνολικός κόστος ανέρχεται στα 0.6–1.0 €/m³.



Balance (€/m³ influent)

- 0.600, for CAS;
- 0.330, for UF/RO polishing;
- 0.043, for concentrate discharge;
- + 0.180, for water valorization;

- 0.793 €/m³

Σχήμα 2.3 – Υπολογισμός κόστους για επεξεργασία λυμάτων με συμβατικές μεθόδους ακολουθούμενες από UF/RO φιλτράρισμα (Van Haandel, Van der Lubbe, 2007, Van Houtte, Verbouwhede, 2008). Επεξήγηση συντομογραφιών CAS, conventional activated sludge; UF, ultrafiltration; RO, reverse osmosis; R, recovery, CAPEX, capital expenditure; OPEX, operational expenditure (Verstraete, 2009.)

2.3.1.2 Ενέργεια

Η βασική πηγή ενέργειας σε ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι το βιοαέριο που παράγεται από τους αναερόβιους χωνευτές κατά την διαδικασία της σταθεροποίησης της λύσης. Κατά την διαδικασία της ζύμωσης, οι βιοδιασπώμενες οργανικές ουσίες που βρίσκονται στην πρωτοβάθμια και τη δευτεροβάθμια λύση μετατρέπονται σε μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα αλλά και σε μικροβιακή μάζα. Περίπου 0.5 g COD ανά kg λύσης μετατρέπεται σε βιοαέριο. Το υπόλειμμα της μη βιοδιασπώμενης ύλης (0.4 kg) και η παραγόμενη αναερόβια βιομάζα (0.1 kg) απομακρύνονται με την εκροή της λύσης. Έτσι, μόνο ένα μέρος της ενέργειας ανακτάται. Η ανακτώμενη ενέργεια χρησιμοποιείται κυρίως για την τροφοδότηση κινητήρων και για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας για την εκάστοτε εγκατάσταση. Το κόστος του ηλεκτρισμού για μια συμβατική εγκατάσταση είναι περίπου το 80% του ενεργειακού κόστους. Βέβαια, μόνο το 40% της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να καλυφθεί από την παραγωγή ενέργειας μέσα από την ίδια την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (Verstraete, 2009).

Μία εναλλακτική επιλογή για ανάκτηση ενέργειας από τα αστικά λύματα είναι η άμεση αναερόβια χώνευση. Η εφαρμογή της διαδικασίας UASB απευθείας στις αποχετεύσεις σε

χώρες με θερμά κλίματα έδειξε ότι μπορεί να επιτύχει μόνο μερική ανάκτηση της ενέργειας λόγω της διαλυτότητας του μεθανίου στην εκροή των λυμάτων. Σε ήπια κλίματα αυτή η τεχνική δεν προτείνεται λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών του περιβάλλοντος. Οι απώλειες του μεθανίου που είναι διαλυμένο εντός των λυμάτων συμβάλλουν στην κλιματική αλλαγή. Το μεθάνιο παρουσιάζει περίπου 25 φορές μεγαλύτερη δυνατότητα από το CO₂ να επηρεάσει την ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση να συνεισφέρει στην παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας (Lelieveld *et al.*, 1993). Επίσης η απομάκρυνση COD κατά την διάρκεια της αναερόβιας χώνευσης είναι το πολύ 60-70%. Το βασικό πρόβλημα είναι ότι η λάσπη είναι αρκετά αραιωμένη ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη άμεση αναερόβια χώνευση, με αποτέλεσμα ένα σημαντικό μέρος του παραγόμενου μεθανίου (έως 40%) να διαλύεται στην υγρή φάση και να απομακρύνεται με την εκροή. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να ανακτάται μόνο ένα 40-45% της ενέργειας του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα. Θα πρέπει να εφαρμοστούν εναλλακτικές στρατηγικές οι οποίες θα καθιστούν την αναερόβια χώνευση συμβατή με την επεξεργασία των λυμάτων.

2.3.1.3 Θρεπτικά συστατικά

Το άζωτο μπορεί να ανακτηθεί μερικώς με τη μορφή εναμμώνιου φωσφορικού μαγνησίου (στρουβίτης). Εναλλακτικά, μπορεί να απελευθερωθεί ως αμμωνία και να ανακτηθεί ως άλας αμμωνίας μέσω αερόβιας επεξεργασίας και πλύσεων οξέων. Επιπλέον, η αμμωνία μπορεί να μετατραπεί μερικώς ή ολικώς σε νιτρικά άλατα. Η πρόκληση της επόμενης δεκαετίας είναι να αναπτυχθούν αξιόπιστες μέθοδοι που να παράγουν διαλύματα αζώτου από το χρησιμοποιημένο/ανακτημένο νερό.

Ο φώσφορος μπορεί να αφαιρεθεί απευθείας από τα λύματα μέσω κατακρήμνισης με σίδηρο, αλουμίνιο, ασβέστη ή μαγνήσιο. Το φωσφορικό αργίλιο ή ο φωσφορικός σίδηρος που περιέχονται εντός της ιλύος μπορούν να υποστούν επεξεργασία με χημικά προκειμένου να απελευθερώσουν το περιεχόμενο φωσφόρου και να μετατρέψουν τον φώσφορο σε φωσφορικό ασβέστιο, το οποίο αποτελεί πρώτη ύλη για την βιομηχανία του φωσφόρου (Morse *et al.*, 1998).

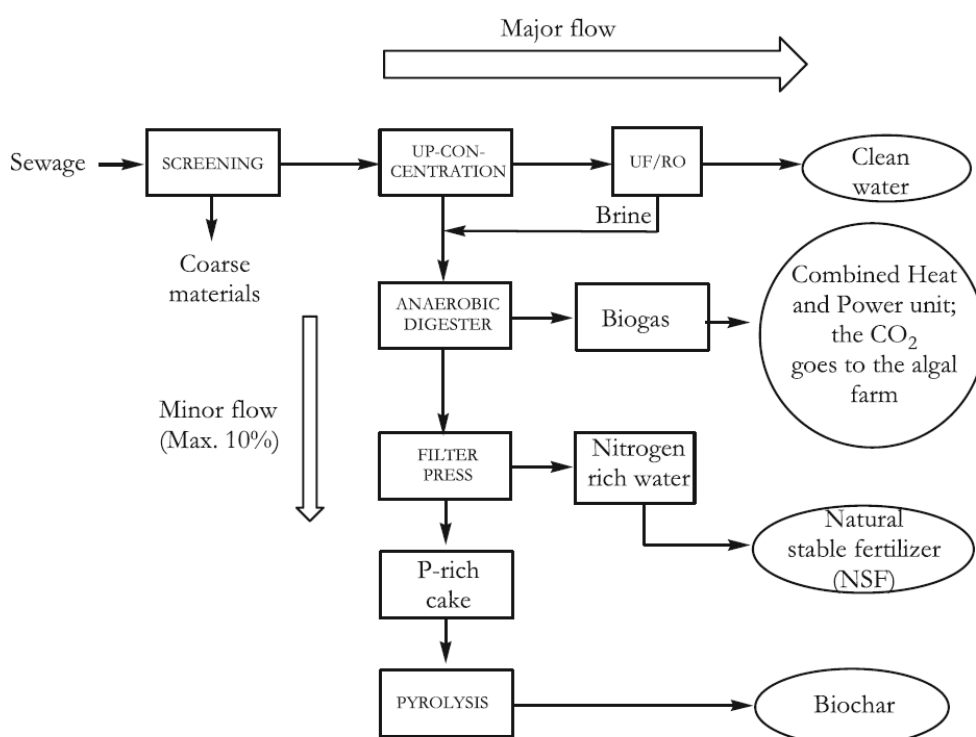
Σε περιπτώσεις που πραγματοποιείται ταυτόχρονη κατακρήμνιση φωσφορικών αλάτων εντός της δεξαμενής αερισμού ή η οργανική και ανόργανη λυματολάσπη αναμιγνύονται, η απελευθέρωση του χημικά δεσμευμένου φώσφορου απαιτεί θερμική επεξεργασία υπό αλκαλικές ή όξινες συνθήκες. Παράδειγμα αποτελούν οι διαδικασίες Krepro, BioCon και AquaReci (Levlin *et al.*, 2001). Αυτές οι τεχνολογίες έχουν εφαρμοστεί στη Σουηδία ενώ έχουν δημοσιευτεί και δεδομένα από τη λειτουργία τους. Ωστόσο, η κατανάλωση μεγάλων ποσών χημικών (περίπου 0.5-1.0 mol οξέως ή βάσης ανά mole φωσφορικών αλάτων) και ενέργειας (θερμοκρασία λειτουργίας 100-140°C) καθιστούν τις εν λόγω μεθόδους οικονομικά ασύμφορες (Verstraete, 2009).

Η ανάκτηση του φωσφόρου ως στρουβίτη (MgNH₄PO₄) απαιτεί κατάλληλες συνθήκες επεξεργασίας (χαμηλή συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και pH νερού 7.5) ενώ η μοριακή αναλογία του Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ θα πρέπει να είναι 1:1:1 γεγονός που συχνά απαιτεί την προσθήκη μαγνησίου. Περίπου 1 kg στρουβίτη μπορεί να κρυσταλλοποιηθεί από 100 m³ λυμάτων (Shu *et al.*, 2006) και το παραγόμενο υλικό έχει τη δυνατότητα να

χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα. Ο στρουβίτης που είναι απαλλαγμένος από τοξικές ακαθαρσίες, αποτιμάται στα 250 €/t ξηρού υλικού, από Ιαπωνικές εταιρείες λιπασμάτων (Verstraete, 2009). Το κόστος παραγωγής από τη λυματολάσπη μπορεί να κυμαίνεται από 220 έως 730 €/t στην Αυστραλία και την Ιαπωνία (Doyle and Parsons, 2002) και να φτάνει μέχρι και 2750 €/t στην Ολλανδία (Verstraete, 2009). Φυσικά όμως λόγω του ότι ο φώσφορος αποτελεί μία πρώτη ύλη, η οποία βρίσκεται σε πεπερασμένες ποσότητες καθώς επίσης και του ότι υπάρχουν και θα υπάρξουν ολοένα αυξανόμενες ανάγκες σε λιπάσματα, η ανάκτηση του φωσφόρου από τα λύματα θα γίνεται περισσότερο επιτακτική με το πέρασμα του χρόνου.

2.3.2 Τεχνολογικός εξοπλισμός

Στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 2.4) παρουσιάζεται μία διαδικασία, η οποία επιτρέπει τη μέγιστη ανάκτηση νερού, ανόργανων και οργανικών λιπασμάτων αλλά και ενέργειας από την επεξεργασία αστικών λυμάτων .



Σχήμα 2.4 – Διάγραμμα λειτουργίας της μεθόδου *up-concentration* για την επεξεργασία λυμάτων σε κεντρικούς σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων που επιτρέπει τη μέγιστη ανάκτηση επαναχρησιμοποιούμενων πόρων από τα αστικά λύματα

Αρχικά, γίνεται επεξεργασία των λυμάτων με μηχανικά μέσα (φιλτράρισμα, φιλτράρισμα με χαλίκια, χρήση μικροταινιών (microstrainers) για την κατακράτηση μικροσωματιδίων) προκειμένου να απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια και η άμμος. Οι βασικές διεργασίες που γίνονται είναι το δυναμικό φιλτράρισμα της άμμου (Dynamic Sand Filtration, DSF), μια ειδική επεξεργασία με αέρα (dissolved air flotation, DAF), φιλτράρισμα μέσω μεμβράνης και βιολογική ρόφηση (biological sorption). Με αυτό τον τρόπο παράγεται εκροή με χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης αιωρούμενων και κolloειδών στερεών. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ταυτόχρονη απομάκρυνση οργανικής ύλης μέσω της κατάλληλης χρήσης

πολύ-ηλεκτρολυτών κατά την διάρκεια που λαμβάνει χώρα η DSF και DAF. Το βασικό σημείο της παραπάνω διαδικασίας είναι η ποιότητα της εκροής να είναι κατάλληλη ώστε να υποστεί UF/RO φιλτράρισμα.

Η ιδέα της προ-επεξεργασίας των λυμάτων (Primary Enhanced Filtration) είχε προταθεί ήδη από την δεκαετία του 80 μέσω διάφορων μελετών (Verstraete, 2009) και καταγράφηκαν αποτελέσματα της βιομηχανικής χρήσης του φίλτρου Zimpro Hydro Clean. Το άμεσο φιλτράρισμα της άμμου αποτελεί μια ενδιαφέρουσα επιλογή για την προ-επεξεργασία των λυμάτων κατά την οποία η πλειονότητα των αιωρούμενων στερεών μπορεί να παρακρατηθεί. Η απόδοση της απομάκρυνσης των αιωρούμενων στερεών κυμαίνεται στο 50-90% ανάλογα με το ρυθμό της υδραυλικής φόρτισης, το σχεδιασμό των φίλτρων και διαφόρων άλλων χαρακτηριστικών. Ένα σημαντικό μέρος του COD μπορεί επίσης να αφαιρεθεί αλλά σε μικρότερες ποσότητες σε σχέση με τα αιωρούμενα στερεά. Η εκροή περιέχει ακόμα κολλοειδή υλικά με αποτέλεσμα να καθίσταται το φιλτράρισμα με αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis, RO) προβληματικό. Η χρήση όμως κροκιδωτικών μπορεί να αυξήσει την αποδοτικότητα των φίλτρων. Το συνολικό κόστος που σχετίζεται με τη διήθηση ή το δυναμικό φιλτράρισμα κυμαίνεται στα 0.05-0.06 €/m³ συμπεριλαμβανομένου και του κόστους για το αλουμίνιο και το σίδηρο.

Η μέθοδος DAF είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην απομάκρυνση σωματιδίων και μπορεί να μειώσει σημαντικά τον αριθμό σωματιδίων που απομακρύνονται σε σχέση με το άμεσο φιλτράρισμα. Ο συνδυασμός DAF δύο σταδίων και διπλού φιλτραρίσματος έχει ως αποτέλεσμα να αφαιρείται το 99% των αιωρούμενων σωματιδίων και το 75-85% του COD. Το συνολικό κόστος της DAF ανέρχεται στα 0.05–0.06 €/m³.

Εναλλακτικά, η κροκίδωση των λυμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί ως μια προχωρημένη πρωτοβάθμια επεξεργασία ακολουθούμενη από καθίζηση και σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών. Για να αποφευχθεί η χρήση κροκιδωτικών και οι σχετικές συνέπειες που εμφανίζονται από την χρήση τους κατά την διάρκεια της σταθεροποίησης, συνήθως χρησιμοποιούνται δύο ξεχωριστά βήματα επεξεργασίας, για παράδειγμα η μέθοδος Adsorption Bio-Aeration όπου η ενεργός ιλύς δρα σαν κροκιδωτικό. Στην πρώτη φάση λαμβάνει χώρα η απορρόφηση και η ακινητοποίηση των διαφόρων οργανικών ουσιών. Η περίσσεια της ιλύος είναι πλούσια σε ενέργεια και κατ' επέκταση μπορεί να αξιοποιηθεί μέσω της αναερόβιας χώνευσης και έτσι να επιτευχθεί η λειτουργία ενός ενεργειακά αυτόνομου σταθμού επεξεργασίας λυμάτων. Στην δεύτερη φάση λαμβάνει χώρα η νιτροποίηση.

2.3.3 Αναερόβια χώνευση

Εφαρμόζοντας τεχνικές συμπύκνωσης (up-concentration) δημιουργούνται ισχυρές ροές. Αυτές οι ροές θεωρούνται ιδιαίτερα χρήσιμες εάν εφαρμοστούν στρατηγικές εξοικονόμησης ενέργειας από τα λύματα. Συνεπώς, η αναερόβια χώνευση είναι κατάλληλη για την ανάκτηση των στερεών και των στοιχείων που περιέχονται στα λύματα. Οι αναερόβιοι χωνευτές είναι δεξαμενές ανάδευσης που λειτουργούν σε θερμοφιλικές συνθήκες προκειμένου να εξασφαλιστεί ένας υψηλός βαθμός σταθεροποίησης των

οργανικών και ένας υψηλός βαθμός ελέγχου των παθογόνων μικροοργανισμών. Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί πως οι δεξαμενές αναερόβιας χώνευσης μπορούν να επιφορτιστούν και με την επεξεργασία άλλων οργανικών λυμάτων όπως είναι λύματα από τροφές και ακαθαρσίες των δρόμων έτσι ώστε να αυξηθεί η παραγωγή βιοαερίου επηρεάζοντας σημαντικά τα οικονομικά μεγέθη της οποιασδήποτε εγκατάστασης βιολογικού καθαρισμού. Επίσης, οι διαφορετικές πρώτες ύλες των λυμάτων επιδρούν θετικά στη σταθερότητα της διεργασίας. Ο αναερόβιος μεταβολισμός λαμβάνει χώρα σε τέσσερα βήματα με συγκεκριμένα ένζυμα και βακτήρια: υδρόλυση, αύξηση της οξύτητας (acidification), ακετογέννεση και μεθανογένεση. Τα ένζυμα παίζουν σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό. Καθώς τα ένζυμα εξειδικεύονται σε συγκεκριμένες διεργασίες αποδόμησης, απαιτείται μεγάλος αριθμός διαφορετικών ενζύμων. Έτσι, τα διάφορα είδη ενζύμων απαιτούν τη βιοδιαθεσιμότητα διαφόρων μετάλλων όπως είναι το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο σίδηρος και ψευδάργυρος καθώς αποτελούν σημαντικούς συμπαραγόντες των ενζύμων.

2.3.4 Αξιοποίηση βιοαερίου

Το βιοαέριο που παράγεται από τη δεξαμενή αναερόβιας χώνευσης υφίσταται επεξεργασία προκειμένου να αφαιρεθεί το υδρόθειο, προτού αξιοποιηθεί το βιοαέριο σε κάποια μονάδα συμπαράγωγής. Κατά τη διαδικασία αυτή παράγεται θερμότητα και ενέργεια προερχόμενη από το παραγόμενο βιοαέριο. Η μετατροπή ενέργειας από βιοαέριο σε ηλεκτρισμό υπακούει στον δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο και η απόδοση του ηλεκτρισμού είναι χαμηλότερη από 100%, συνήθως κυμαίνεται στο 40%. Η θερμότητα που παράγεται χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της θερμοκρασίας της δεξαμενής χώνευσης αλλά και σε άλλες διεργασίες όπως στην ξήρανση και/ή την εξάτμιση.

Σε μια διαφορετική προσέγγιση της παραπάνω μεθόδου, η οποία στοχεύει στην ελαχιστοποίηση του παραγόμενου CO₂, το παραγόμενο CO₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροφή για άλγη. Η τεχνολογία του κλειστού φωτο-βιοαντιδραστήρα παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της καλλιέργειας των αλγών και της μεταφοράς του αερίου. Επιπλέον, η παραγόμενη βιομάζα μπορεί να συγχωνευθεί με άλλα λύματα. Η αναερόβια χώνευση των αλγών έχει βρεθεί ότι μπορεί να λειτουργήσει αποδοτικά εδώ και 50 χρόνια. Η αναερόβια χώνευση της βιομάζας που καλλιεργείται σε πάνελ των 1000 m² αντιστοιχεί με έναν σταθμό παραγωγής ενέργειας δυνατότητας 0.4 kW_{el} με προοπτική να φτάσει μέχρι και το 1 kW_{el} (Verstraete, 2009).

2.3.5 Περαιτέρω επεξεργασία λυμάτων

Παρά τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η τεχνολογία της αναερόβιας χώνευσης, η παραγόμενη εκροή δεν πληροί τις προϋποθέσεις που θέτουν οι διάφοροι κανονισμοί για τα λύματα. Κατ' επέκταση τα επεξεργασμένα λύματα του τελευταίου σταδίου πρέπει να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να τηρούνται οι προϋποθέσεις της νομοθεσίας και των κανονισμών που αφορούν το περιβάλλον.

Γίνεται επεξεργασία της εκροής του χωνευτή προκειμένου να αφαιρεθεί το νερό. Η επεξεργασία γίνεται με μηχανικά μέσα, όπως φιλτρόπρεσες ή φυγοκέντριση. Με αυτό τον τρόπο παράγεται ένα μίγμα χούμου πλούσιο σε φώσφορο. Στη συνέχεια η χρήση ασβέστη μπορεί να εξασφαλίσει τη δέσμευση του φωσφόρου που περιέχεται στο «κήκ» (humus) σε μία βιολογικά διαθέσιμη μορφή ενώ επίσης διασφαλίζεται η απομάκρυνση του νερού.

Τα κλάσματα του χούμου στη συνέχεια υπόκεινται σε ξήρανση ώστε να μειωθούν οι δυσάρεστες οσμές καθώς και για να μειωθεί το σχετικό κόστος μεταφοράς.

Μετά την αφυδάτωση, πέρα από το ρεύμα που είναι πλούσιο σε στερεά (χούμο), παράγεται και ένα υγρό κλάσμα. Αυτό περιέχει σημαντικά ποσά αζώτου, το οποίο εμφανίζεται με τη μορφή αμμωνίας. Η αμμωνία μπορεί να ανακτηθεί ως αμμωνιακά άλατα μέσω επεξεργασίας με αέρα ακολουθούμενη με πλύσιμο οξέων. Εναλλακτικά η αμμωνία νιτροποιείται σε νιτρικά άλατα και σε συνδυασμό με αντίστροφη όσμωση παράγεται εκροή υψηλής ποιότητας.

2.3.6 Αξιοποίηση αποξηραμένου χούμου

Η αλλαγή/αντικατάσταση του χώματος με τα αποξηραμένα στερεά συχνά δεν επιτρέπεται λόγω της παρουσίας επικίνδυνων ουσιών. Εναλλακτικά, τα αποξηραμένα στερεά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ενέργειας μέσω της καύσης, η οποία μεταφέρει ατμό προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρισμός. Μία άλλη τεχνική είναι να γίνει κατάλληλη επεξεργασία των αποξηραμένων στερεών ώστε να χρησιμοποιηθούν ως αέριο καύσιμο, το οποίο θα μπορεί να αξιοποιηθεί σε μια μονάδα συμπαραγωγής ενέργειας. Πρόσφατα προτάθηκε και η πυρόλυση της βιομάζας προκειμένου να παραχθεί ενέργεια. Η πυρόλυση είναι μια διεργασία στην οποία η βιομάζα θερμαίνεται απουσία οξυγόνου και γίνεται αποσύνθεση της βιομάζας σε ατμούς και κάρβουνο. Η αλλαγή του χώματος με βιοκάρβουνο όχι μόνο προκαλεί διαχωρισμό του άνθρακα αλλά ενισχύει και τη γονιμότητα του χώματος (Verstraete, 2009).

Processes	Costs (€/m ³)	
<i>Major flow</i>		
Dissolved air flotation	0.02–0.03	} 0.53–1.15
Dynamic sand filtration	0.05–0.06	
Ultrafiltration and reverse osmosis	0.46–1.06	
<i>Minor flow</i>		
Anaerobic digestion	Break-even	} 0.08–0.10
Mechanical separation	0.08–0.10	
pyrolysis	Break-even	
Total costs		0.61–1.25 ^a

Σχήμα 2.5 – Συγκεντρωτικός πίνακας με κόστη που αφορούν τη μέθοδο επεξεργασίας λυμάτων όπου μέρος της ροής των λυμάτων κατευθύνεται για επαναχρησιμοποίηση ενώ μια συγκεντρωμένη ροή παράγεται στην είσοδο της εγκατάστασης και υποβάλλεται σε εξειδικευμένη επεξεργασία για την ανάκτηση ενέργειας και λιπασμάτων (Verstraete, 2009).

3 Ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου

3.1 Εθνικές νομοθεσίες και κανονισμοί

Στην Ελλάδα μέχρι στιγμής οι διαδικασίες ανάκτησης του φωσφόρου μέσω της επεξεργασίας λυμάτων δεν έχουν κινήσει ιδιαίτερα τόσο το ενδιαφέρον του κράτους όσο και των πολιτών. Η πλειονότητα του φωσφόρου χρησιμοποιείται στην γεωργία αλλά και στα μεγάλα αστικά κέντρα μέσω των απορρυπαντικών και άλλων χημικών σκευασμάτων. Η έννοια της ανακύκλωσης του φωσφόρου δεν έχει εφαρμοστεί ιδιαίτερα σε κάποιον βιομηχανικό τομέα ούτε και στη γεωργία με εξαίρεση, φυσικά, διάφορα είδη βιολογικών καλλιεργειών όπου ενδεχομένως να εφαρμόζονται κάποιες φυσικές τεχνικές ανακύκλωσης του φωσφόρου. Παρόλα αυτά στην Ευρώπη εδώ και χρόνια η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του φωσφόρου έχει τύχει σημαντικής και αξιόλογης προσοχής.

Η Σουηδική υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος ανακοίνωσε το 2002 ότι έχει θέσει ως μακροπρόθεσμο στόχο την ανακύκλωση του 60% του φωσφόρου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων έως το 2015. Τα επεξεργασμένα νερά θα πρέπει είτε να εναποτίθενται σε φυσικούς αποδέκτες χωρίς να δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα ή σε περίπτωση που αυτό δεν είναι δυνατό τότε θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενέργειας. Ο βασικός στόχος όμως που έχει τεθεί είναι να αυξηθεί το μέρος των βιολογικά επεξεργασμένων στερεών τα οποία θα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν στην γεωργία.

Το Μάρτιο του 2003 η Γερμανία ανακοίνωσε την πρόθεσή της για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών σχετικά με την ανάκτηση του φωσφόρου (CEEP 2003). Το 2004 το Γερμανικό υπουργείο παιδείας και έρευνας (BMBF) και το Γερμανικό υπουργείο περιβάλλοντος ξεκίνησαν τη χρηματοδότηση προγραμμάτων σχετικά με την ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων που συναντώνται στο περιβάλλον, στα φυτά και ειδικότερα του φωσφόρου. Τα προγράμματα τα οποία χρηματοδοτήθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

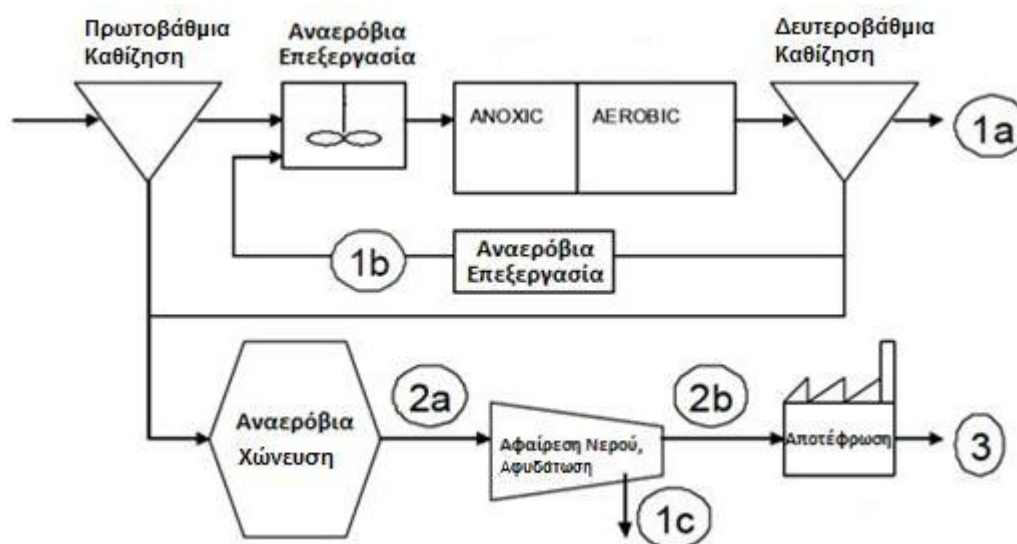
PhoBe	Ανακύκλωση Φωσφόρου. Οικολογική και οικονομική αξιολόγηση διαφόρων μεθόδων ανακύκλωσης φωσφόρου και ανάπτυξη σχετικών στρατηγικών σχεδίων στην Γερμανία
Gottingen	Ανακύκλωση Φωσφόρου. Χαρακτηρισμός των αποτελεσμάτων στις χρήσεις ανακυκλούμενου φωσφόρου ως λίπασμα στην γεωργική παραγωγή
PASCH	Ανάκτηση φωσφόρου και άλλων θρεπτικών για τα φυτά στοιχείων από την ανακύκλωση αστικών και ζωικών λυμάτων
Phoxnan	Βελτιστοποίηση ανακύκλωσης φωσφόρου από αστικά λύματα μέσω της εφαρμογής υγρής οξειδωσης χαμηλής πίεσης και νανο-φιλτραρίσματος
ProPhos	Ανάκτηση φωσφόρου από αποτεφρωμένα αστικά λύματα
RECYPHOS	Ανακύκλωση φωσφόρου, βιωσιμότητα αποκεντρωμένης επεξεργασίας αστικών λυμάτων
PHOSIEDI	Ανάκτηση φωσφόρου μέσω της εναλλαγής ιόντων και ηλεκτρο-διάλυσης

Τον Απρίλιο του 2011 το Ευρωπαϊκό δικαστήριο καταδίκασε την Ισπανία για την αποτυχία της να εφαρμόσει τη συνθήκη επεξεργασίας αστικών λυμάτων του 1991, βάση της οποίας θα έπρεπε μέχρι το 2000 να συλλέγονται και να επεξεργάζονται τα λύματα από οικισμούς με πληθυσμό άνω των 15 000 κατοίκων.

Επιπλέον, το Βέλγιο είναι αντιμέτωπο με πρόστιμα 15 000 000 ευρώ και άλλα 62 000 ευρώ/ημέρα για την αποτυχία του να εφαρμόσει και το ίδιο τη συνθήκη επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Ενώ επίσης έχουν σταλεί προειδοποιήσεις από την υπεύθυνη Ευρωπαϊκή Αρχή στο Λουξεμβούργο, τη Φινλανδία, τη Σουηδία, την Ιταλία αλλά και την Ελλάδα (Θριάσιο πεδίο), (SCOPE Newsletter 78).

3.2 Πιθανά σημεία της εγκατάστασης επεξεργασίας αστικών λυμάτων για την ανάκτηση του φωσφόρου

Στο σύστημα επεξεργασίας αστικών λυμάτων υπάρχουν αρκετά σημεία στα οποία είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ανάκτηση φωσφόρου (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 – Πιθανές τοποθεσίες στην διαδικασία επεξεργασίας αστικών λυμάτων στις οποίες θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ανάκτηση φωσφόρου (Adam 2009, Cornel and Schaum 2009)

Για την ανάκτηση φωσφόρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν υλικά της υγρής φάσης, λυματολάσπη αλλά και στάχτη προερχόμενη από θερμικά επεξεργασμένη λυματολάσπη.

Ο φώσφορος μπορεί να βρεθεί σε μορφή PO_4-P σε αρκετά σημεία της επεξεργασίας των λυμάτων όπως στην δευτεροβάθμια καθίζηση (Σημείο 1a), στην παράλληλη ροή της αναερόβιας επεξεργασίας (Σημείο 1b) αλλά και σε λυματολάσπη που προέρχεται από την δεξαμενή χώνευσης και αφυδάτωσης της λυματολάσπης (Σημείο 1c). Για να είναι οικονομικά βιώσιμη η ανάκτηση του φωσφόρου θα πρέπει η υγρή φάση να περιέχει 50-60 mg/l φωσφόρου PO_4 (Cornel and Schaum 2009, Ostara 2010).

Καθώς οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου στις εκροές (Σημείο 1a) των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι μικρότερες από 5 mg/l (Πίνακας 3.2), οι παράλληλες ροές της αναερόβιας χώνευσης (Σημείο 1b) ή οι ροές προερχόμενες από την διαδικασία της

αφαίρεσης του νερού (Σημείο 1c) είναι καταλληλότερες ώστε να γίνει ανάκτηση φωσφόρου. Αυτό συμβαίνει διότι σε αυτές τις ροές παρουσιάζονται συνήθως συγκεντρώσεις φωσφόρου PO₄-P 20-100 mg/l αλλά και 300-900 mg/l αντίστοιχα (Ostara 2010). Οι διάφορες μέθοδοι ανάκτησης του φωσφόρου όταν ο φώσφορος βρίσκεται σε υγρή κατάσταση συναντώνται συνήθως σε εγκαταστάσεις οι οποίες πραγματοποιούν και απομάκρυνση φωσφόρου.

Πίνακας 3.2 – Συγκεντρώσεις και ροή φωσφόρου (l/d ανά κάτοικο, Montag 2008)					
	Όγκος/Ροή μάζας	Σχετικός Όγκος/Ροή μάζας	Συγκέντρωση Φωσφόρου	Δεσμός	Δυνατότητα ανάκτησης
Απορρέοντα λύματα	200 l/cap/d	100%	<5 mg/l	Διαλυμένος	Max. 55%
Υγρή λυματολάσπη	1-10 l/cap/d	0,5-5%	20-100 mg/l	Διαλυμένος	Max. 55%
Αφυδατωμένη λυματολάσπη	0,15 l/cap/d	0,075%	~ 10 g/kg TS	Βιολογικός/Χημικός	~ 90%
Στάχτη αποτεφρωμένων λυμάτων	0,03 kg/cap/d	0,015%	64 g/kg	Χημικός	~ 90%

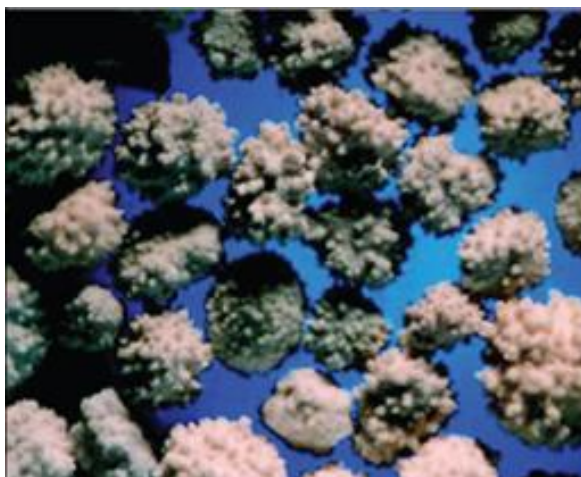
Η λυματολάσπη από χωνευτές πριν το σημείο 2a και μετά το 2b της διαδικασίας αφαίρεσης του νερού περιέχει φώσφορο σε χημική ή βιολογικά δεσμευμένη μορφή. Ειδικά μετά την διαδικασία βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου, φώσφορος της μορφής PO₄-P απελευθερώνεται στο μίγμα λυματολάσπης που προκύπτει στο σημείο 1c. Η αφυδατωμένη λυματολάσπη περιέχει φώσφορο στο 1 με 3% του βάρους της (Montag 2008).

Στην περίπτωση της αποτέφρωσης της λυματολάσπης, η στάχτη που προκύπτει διαθέτει υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου. Επίσης, ο μειωμένος όγκος αυτού του προϊόντος έχει ως αποτέλεσμα μειωμένα κόστη μεταφοράς και κάλυψης γης καθώς επίσης και μειωμένη κατανάλωση χημικών στις διαδικασίες ανάκτησης του φωσφόρου. Η ανάκτηση του φωσφόρου από τις στάχτες της λυματολάσπης δεν απαιτεί μεγάλες μετατροπές και αλλαγές στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Βέβαια η εναλλαγή από κατακρημνίσματα σιδήρου σε κατακρημνίσματα αλουμινίου με σκοπό βελτιωμένες δυνατότητες ανακύκλωσης μπορεί να αυξήσει το ολικό κόστος (το αλουμίνιο αντικαθιστά το SiO₂ που απαιτείται στην διαδικασία με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται η ενεργειακή ισορροπία). Πρέπει να σημειωθεί πάντως πως η αποτέφρωση της λυματολάσπης χωρίς να αποτεφρώνονται ταυτόχρονα και άλλα υλικά είναι αρκετά προτιμότερη.

3.3 Τελικά προϊόντα

3.3.1 Φωσφορικό ασβέστιο

Το φωσφορικό ασβέστιο είναι μία μορφή φωσφόρου, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική λόγω του ότι είναι συγκρίσιμη με τα φωσφορικά πετρώματα. Κατ' επέκταση η χρήση του φωσφορικού ασβεστίου ως υποκατάστατο του φυσικού εξορυγμένου φωσφόρου στην βιομηχανία λιπασμάτων είναι εφικτή.



Σχήμα 3.2 – Σφαιρίδια φωσφορικού ασβεστίου (Giesen, 2009)

Οι κρύσταλλοι του φωσφορικού ασβεστίου (Σχήμα 3.2) σχηματίζονται σε νερά πλούσια σε φώσφορο ($2\text{PO}_4^{3-} + 3\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) όταν προστεθεί ασβέστιο και το pH είναι ρυθμισμένο σε μια συγκεκριμένη τιμή (περίπου pH 8).

Το φωσφορικό ασβέστιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις δεν κατακάθεται απευθείας. Στα ακάθαρτα νερά των λυμάτων υπάρχει ένα εύρος από ιόντα, έτσι η κατακρήμνιση του φωσφορικού ασβεστίου απαιτεί τον κορεσμό των υπαρχόντων ιόντων. Για αυτό τον λόγο το φωσφορικό ασβέστιο για να υποστεί κατακρήμνιση χρειάζεται την ύπαρξη ειδικού υλικού εντός του αντιδραστήρα ώστε να γίνει η καθίζηση. Τέτοια υλικά είναι είτε η άμμος ή κρύσταλλοι σιλικόνης ασβεστίου (Cornel and Schaum 2009).

Ανάλογα με τη σύνθεση του διαλύματος και του pH, μπορεί να υπάρξουν διάφορα είδη κρυστάλλων φωσφόρου. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα διάφορα ονόματα κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου, οι χημικές τους φόρμουλες αλλά και η θερμοδυναμική τους διαλυτότητα.

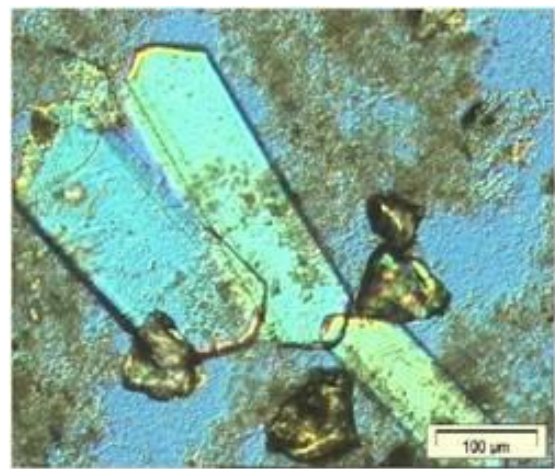
Πίνακας 3.3 – Συνθέσεις κρυστάλλων φωσφορικού ασβεστίου (CEEP 2001, SCOPE Newsletter 41)		
Είδος Φωσφορικού Ασβεστίου	Χημική Φόρμουλα	Προϊόν θερμοδυναμικής διαλυτότητας
Brushite, dicalcium phosphate dehydrate	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.49 \cdot 10^{-7}$
Monetite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1.26 \cdot 10^{-7}$
Octacalcium phosphate	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	$1.25 \cdot 10^{-47}$
Amorphous calcium phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.20 \cdot 10^{-29}$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5\text{H}(\text{PO}_4)_3\text{O}$	$4.7 \cdot 10^{-59}$
Tricalcium phosphate	$\text{Ca}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$	μεταβλητό

Θερμοδυναμικά η πιο σταθερή μορφή είναι ο υδροξυαπατίτης - hydroxyapatite (HAP). Άλλες μορφές φωσφορικού ασβεστίου μπορεί να σχηματιστούν γρηγορότερα αλλά συνήθως καταλήγουν στην μορφή του υδροξυαπατίτη (CEEP 2001, SCOPE Newsletter 41).

3.3.2 Στρουβίτης

Ο σχηματισμός του στρουβίτη δεν αποτελεί σύγχρονο πρόβλημα, αφού το κρυστάλλινο αυτό υλικό έκανε την εμφάνιση του στις γραμμές κυκλοφορίας χωνεμένης ιλύος από το 1939. Παρόμοια προβλήματα έκαναν την εμφάνιση τους το 1963 όταν σημειώθηκαν εναποθέσεις στρουβίτη σε εγκατάσταση επεξεργασίας του *Hyperion* (Borgerding, 1972). Οι εργαζόμενοι στην εγκατάσταση παρατήρησαν κρυστάλλινες αποθέσεις στο κόσκινο του μεταπαχυντή. Στη συνέχεια και αφού σημειώθηκε αραιώση της ιλύος το πρόβλημα ξεπεράστηκε για πέντε ολόκληρα χρόνια, όταν η ροή της λάσπης (λόγω βαρύτητας) έφτασε σε οριακό σημείο ώστε να απαιτηθεί η χρήση αντλιών. Η διάμετρος των σωληνώσεων μειώθηκε από τις 12 στις 6 *inches* (Borgerding, 1972).

Παρόμοια περιστατικά έμφραξης των σωληνώσεων λόγω της συσσώρευσης στρουβίτη έχουν αναφερθεί και σε άλλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Ο σχηματισμός στρουβίτη έχει επηρεάσει τόσο εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων όσο και εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων (από βιομηχανικές και γεωργικές εγκαταστάσεις). Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται τα τυπικά προβλήματα που δημιουργούνται στις σωληνώσεις από το σχηματισμό στρουβίτη εντός αυτών.



Σχήμα 3.3 – Κρύσταλλοι στρουβίτη (Heinzmann 2009)



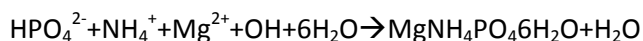
Σχήμα 3.4 – Τυπικά προβλήματα σωληνώσεων λόγω εμφάνισης στρουβίτη

Η έμφραξη των σωληνώσεων οδηγεί στη αύξηση του κόστους άντλησης διότι καθώς η διάμετρος του σωλήνα μειώνεται, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την άντληση της ιλύος διαμέσου της σωληνώσης. Επιπλέον, ο χρόνος για την μετακίνηση της ιλύος από το ένα μέρος στο άλλο αυξάνεται, μειώνοντας έτσι τη δυναμικότητα της εγκατάστασης. Ορισμένες φορές η έκταση της ζημιάς είναι τόσο μεγάλη που η μόνη εφικτή και οικονομική λύση είναι η αντικατάσταση των σωληνώσεων. Στην εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Sacramento, στην Καλιφόρνια, αντικαταστάθηκαν 5.6 Km σωληνώσεων εξαιτίας του σχηματιζόμενου στρουβίτη.

Η αντικατάσταση των σωληνώσεων δεν είναι μόνο μια δαπανηρή διαδικασία αλλά είναι ιδιαίτερα δύσκολη, κυρίως αν το μεγαλύτερο μέρος των σωληνώσεων είναι υπόγειο. Από τις επικαθήσεις του στρουβίτη όμως δεν επηρεάζονται μόνο οι σωληνώσεις. Οι αντλίες, οι φυγόκεντρες και οι αεριστήρες και γενικότερα σημεία της εγκατάστασης όπου η ροή είναι περισσότερο έντονη είναι επίσης επιρρεπή σε δυσλειτουργία από το σχηματισμό του στρουβίτη. Ο Benish και άλλοι αναφέρουν ετήσιο κόστος που σχετίζεται με τις επικαθήσεις στρουβίτη, σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μεσαίου μεγέθους, ύψους 100 000 \$ (Doyle *et al.*, 2002).

Πίνακας 3.4 – Επιπτώσεις σχηματισμού στρουβίτη στις σωληνώσεις		
Διεργασία όπου παρατηρήθηκε το φαινόμενο	Αποτέλεσμα	Βιβλιογραφική αναφορά
Σύστημα υπερκείμενης ιλύος	Συσσώρευση στρουβίτη στο σωλήνα σε μήκος 5,6km. Ο στρουβίτης φαίνεται να προκάλεσε βλάβες στις σωληνώσεις, στις αντλίες, στους αεριστήρες και στις εσχάρες	Ohlinger K.N. <i>et al</i> , 1998
Σωλήνωση χωνεμένης ιλύος	Μείωση της διαμέτρου του σωλήνα από 0.3 σε 0.15m	Shao Y.J. <i>et al</i> , 1999
Σωλήνωση από τη δεξαμενή αποθήκευσης της ιλύος προς τη φυγόκεντρο	Μείωση της διαμέτρου του σωλήνα από 100 σε 50mm	Williams S. <i>et al</i> , 1999
Κάθετος σωλήνας PVD (απορροή χωνευτή)	Η διάμετρος των 150 mm μειώθηκε κατά μέσο όρο 10,65 mm	Mohajit K. <i>et al</i> , 1989
Οριζόντιος ακρυλικός σωλήνας (απορροή χωνευτή)	142mm διάμετρος με αμελητέα ποσότητα επικαθίσεων στρουβίτη	Mohajit K. <i>et al</i> , 1989
Σωλήνα PVC σε γωνιά 90° (απορροή χωνευτή)	Η διάμετρος των 150 mm μειώθηκε κατά μέσο όρο 28.38 mm	Mohajit K. <i>et al</i> , 1989
Κεντρική γραμμή απορροής	Η διάμετρος των 150 mm σε σωλήνα από λάστιχο μειώθηκε κατά μέσο όρο στα 60 mm σε 12 εβδομάδες	Doyle J.D. <i>et al</i> , 2000

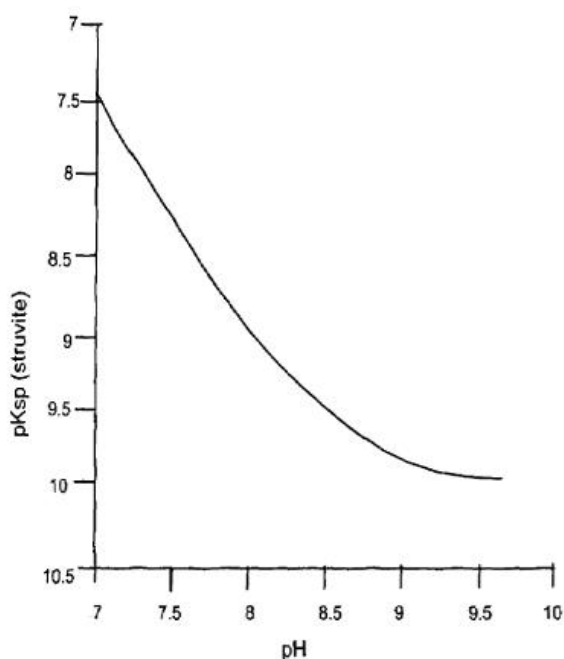
Το ορυκτό αυτό πήρε το όνομα του από το όνομα ενός Ρώσου ορυκτολόγου του H.C.G. Strune, ο οποίος και τον ανακάλυψε γύρω στον 13^ο αιώνα (Schuling and Andrade, 1999). Ο στρουβίτης $MgNH_4PO_4$ αποτελείται από ιόντα Mg^{2+} , NH_4^+ και PO_4^{3-} σε μοριακή αναλογία 1:1:1. Συχνά η σύνθεση του στρουβίτη αναφέρεται και ως MAP και σχηματίζεται σύμφωνα με την ακόλουθη χημική εξίσωση:



Οι κρύσταλλοι του στρουβίτη εμφανίζουν ορθογώνιο σχήμα όπως αυτό φαίνεται στην εικόνα του Σχήματος 3.3. Ο στρουβίτης έχει προταθεί για χρήση ως λίπασμα λόγω των εξαιρετικών θρεπτικών του συστατικών. Η δυνατότητα χρήσης του ως ενός βραδέως αποδεσμευόμενου λιπάσματος, το οποίο εξασφαλίζει την παροχή θρεπτικών συστατικών (μαγνησίου, Mg, φωσφόρου, P και αζώτου, N) απαραίτητων για την ανάπτυξη των φυτών λόγω της χαμηλής διαλυτότητας είναι πολύ σημαντική, παρόλο που θα πρέπει ακόμα να πραγματοποιηθούν πολλές δοκιμές σε πραγματικές συνθήκες με χρήση στρουβίτη ως λίπασμα ή ως πρόσθετο λιπάσματος. Άλλοι παράγοντες που υποστηρίζουν τη χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα σχετίζονται με τη χαμηλή περιεκτικότητα του προϊόντος σε βαρέα μέταλλα σε σχέση με τον ορυκτό φώσφορο που εξορύσσεται και χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες λιπασμάτων ως πρώτη ύλη.

Η δημιουργία στρουβίτη επιτυγχάνεται με την αύξηση του pH ή/και αυξάνοντας τη συγκέντρωση μαγνησίου. Η αύξηση του pH μπορεί να επιτευχθεί προσθέτοντας βάση (π.χ. καυστικό νάτριο) ή απομακρύνοντας το διοξείδιο του άνθρακα με έντονο αερισμό ή μηχανική ανάδευση.

Οι επιλογές για πηγές μαγνησίου είναι $MgCl_2$ και $Mg(OH)_2$. Το $MgCl_2$ είναι συνηθέστερο λόγω του ότι είναι πιο εύκολο να αποδεσμευθεί με αποτέλεσμα να υπάρχουν μικρότεροι χρόνοι αναμονής. Το $Mg(OH)_2$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για την ρύθμιση του pH αλλά και ως πηγή μαγνησίου. Παρόλα αυτά όταν γίνεται τέτοια χρήση συνήθως εμφανίζονται επιπλοκές στην βελτιστοποίηση και απαιτείται επιπλέον ρύθμιση του pH (Jaffer *et al.* 2001). Η μικρότερη τιμή διαλυτότητας του στρουβίτη, η οποία είναι ιδανική για να επέλθει καθίζηση, εμφανίζεται σε pH 8.5 και άνω.



Σχήμα 3.5 – Διαλυτότητα του στρουβίτη ανάλογα με τις τιμές του pH (Koch *et al.* 2009)

Ένας παράγοντας που θα πρέπει να αναφερθεί είναι ότι ο στρουβίτης μπορεί να απαιτεί την προσθήκη καλίου έτσι ώστε να επιτευχθούν οι απαιτήσεις ορισμένων εδαφών σε NPK (άζωτο, φώσφορο, κάλιο). Το γεγονός αυτό αναπόφευκτα αυξάνει το κόστος της παραγωγής. Ουσιαστικά, ο φώσφορος είναι το κύριο συστατικό που περιέχει ο στρουβίτης που προκαλεί το ενδιαφέρον για την ανάκτησή του και τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησής του. Καθώς τα αποθέματα φωσφόρου και η ποιότητα του φωσφόρου που εξορύσσεται συνεχώς μειώνεται, μια εναλλακτική μέθοδος για την ανάκτηση του φωσφόρου αποτελεί μια ευκαιρία με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον.

Ένα από τα προβλήματα με τη διάθεση της ιλύος που σχετίζεται με τη μείωση της συγκέντρωσης αζώτου και φωσφόρου είναι ότι με τον σχηματισμό του στρουβίτη είναι δυνατή η διάθεση μεγαλύτερου όγκου ιλύος ανά εκτάριο γης. Αυτό συμβαίνει γιατί εφαρμόζονται συγκεκριμένοι περιορισμοί στη διάθεση θρεπτικών στοιχείων έτσι ώστε να μειωθεί ή να αποφευχθεί η διήθηση θρεπτικών συστατικών (συμβούλιο ΕΕ, οδηγία 86/278).

Το οικονομικό ζήτημα της ανάκτησης του φωσφόρου με την μορφή του στρουβίτη και η αξία του ως προϊόν έχει συζητηθεί αρκετά στην διεθνή βιβλιογραφία. Το κόστος για την παραγωγή στρουβίτη κυμαίνεται ανά τόνο από \$ 140 στην Αυστραλία, σε \$ 460 στην Ιαπωνία ενώ για την εξόρυξη φωσφόρου το κόστος είναι \$ 40-50 ανά τόνο.

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, για να είναι οικονομική η ανάκτηση του στρουβίτη, η τιμή του στην αγορά θα πρέπει να είναι \$ 283, έτσι ώστε να αντισταθμίζονται το κόστος για το απαιτούμενο πρόσθετο μαγνήσιο για τη ρύθμιση του pH (Doyle *et al*, 2002). Στο περιβάλλον ενός αναερόβιου χωνευτή υπάρχει σημαντική συγκέντρωση φωσφορικών ανιόντων στο διάλυμα, μέρος των οποίων προέρχεται απευθείας από το ρεύμα τροφοδοσίας ενώ ένα άλλο μέρος οφείλεται σε προϊόντα αντιδράσεων κατά την αναερόβια διεργασία. Η παρουσία των υψηλών αυτών συγκεντρώσεων των ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση αλάτων στο χωνευτή τα οποία επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση και κατά συνέπεια και τη λειτουργία του αντιδραστήρα.

Καθώς ο στρουβίτης περιέχει σημαντικά θρεπτικά στοιχεία όπως είναι ο φώσφορος και το άζωτο αλλά και μαγνήσιο, είναι αρκετά επωφελές να υπάρχει ανάκτηση στρουβίτη υπό τη μορφή φωσφόρου έτσι ώστε το συγκεκριμένο προϊόν να χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των λιπασμάτων. Σε σχέση με το φωσφορικό ασβέστιο ο στρουβίτης δεν είναι κατάλληλος ώστε να αντικαθιστά πρώτες ύλες σε ηλεκτρο-χημικές διαδικασίες λόγω τις ύπαρξης αμμωνίας στο περιεχόμενο του (Schipper *et al*. 2001).

Οι έρευνες που έχουν γίνει (Battistoni, 2000) έχουν δείξει πως ο στρουβίτης διαθέτει χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα και άλλους μικρορυπαντές ενώ επίσης περιέχει θρεπτικά στοιχεία σε κατάλληλες χημικές μορφές έτσι ώστε αυτά να απορροφώνται από τα φυτά και κατ' επέκταση ο στρουβίτης να αποτελεί ένα κατάλληλο λίπασμα για την γεωργία.

Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι τιμές που ελήφθησαν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και ανάκτησης φωσφόρου σε Αυστραλία και Ιαπωνία και συγκρίνονται με τις θεωρητικές τιμές που μπορούν να υπολογιστούν βάση της χημικής εξίσωσης του στρουβίτη.

Πίνακας 3.5 - Συγκεντρώσεις Mg, N και P σε στρουβίτη			
	Θεωρητική τιμή χημικής φόρμουλας	Στρουβίτης από Oxley Creek (Munch & Barr 2001)	Στρουβίτης από Phosnix (Nawa 2009)
Mg	9.9 %	9.1 %	9.9 %
N (NH ₄)	5.7 % (7.4 %)	5.1 %	5.9 %
P (PO ₄)	12.6 % (38.7%)	12.4 %	12.6 %
6 H ₂ O	44 %	39 %	---

Η διαλυτότητα του προϊόντος (Ksp) καθώς επίσης και ο υπερκορεσμός (SSR) του επηρεάζουν άμεσα τον σχηματισμό κρυστάλλων στρουβίτη. Οι ιδανικές τιμές SSR κυμαίνονται ανάμεσα στο 2 και το 5. Υψηλότερες τιμές από 4 και 5 μειώνουν το μέγεθος του κρυστάλλου με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο σχηματισμός κρυστάλλων του απαιτούμενου μεγέθους και σχήματος (Koch, 2009).

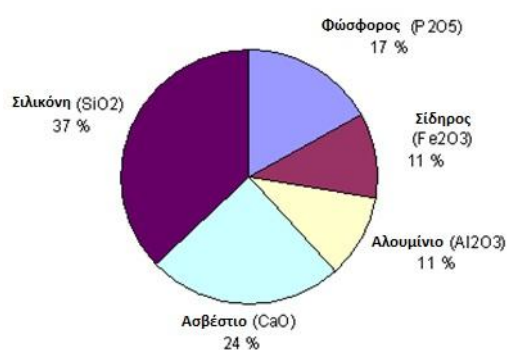
Οι εξισώσεις που μας δίνουν τις τιμές Ksp και SSR είναι οι ακόλουθες:

- $K_{sp} = [Mg^{2+}]_{eq} [NH_4^+]_{eq} [PO_4^{3-}]_{eq}$
- $SSR = [Mg^{2+}] [NH_4^+] [PO_4^{3-}] / K_{sp}$

Η αναερόβια χώνευση δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες και την καθίζηση του στρουβίτη και την απελευθέρωση PO₄P και Mg²⁺ από την βιομάζα με τον σχηματισμό NH₄⁺ από άλλα στοιχεία αμμωνίας (Metcalf & Eddy 2003). Τα ακάθαρτα νερά των αστικών λυμάτων περιέχουν 3 έως και 20 mg/l μαγνησίου (Ostara 2010). Η εναλλαγή των τιμών του pH συνήθως δημιουργεί προβλήματα στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων λόγω του σχηματισμού στρουβίτη που κατακάθεται σε σωληνώσεις, βαλβίδες και άλλα μηχανολογικά εξαρτήματα της μονάδας επεξεργασίας (Jeanmaire and Evans 2001).

3.3.3 Στάχτη λυματολάσπης

Η αποτέφρωση της λυματολάσπης έχει ως αποτέλεσμα να συγκεντρώνονται τα στοιχεία των λυμάτων στις ποσότητες της στάχτης που παράγεται. Μέσω της αποτέφρωσης καταστρέφονται οργανικές και τοξικές ενώσεις. Η καταστροφή των οργανικών ενώσεων έχει θετικά αποτελέσματα όσον αφορά την υγιεινή του προϊόντος αλλά και την χημική επεξεργασία του, όμως πρέπει να τονιστεί πως η παρουσία



Σχήμα 3.6 – Χημική σύνθεση στάχτης από αποτεφρωμένη λυματολάσπη από βιολογικούς καθαρισμούς Ευρωπαϊκών Χωρών που συμμετείχαν στο ερευνητικό έργο EU BioCrete project (2007)

οργανικών ενώσεων αυξάνει τις δυνατότητες εμπλουτισμού γεωργικών εδαφών που εμφανίζει η στάχτη. Πάντως πρέπει να σημειωθεί πως ο φώσφορος που είναι δεσμευμένος στην στάχτη δεν είναι σε κατάλληλη μορφή ώστε να αφομοιωθεί από τα φυτά (SUSAN 2008). Συνήθως η αποτεφρωμένη στάχτη των λυμάτων έχει λίγες εφαρμογές με

αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται συνήθως στην βιομηχανία τσιμέντου αλλά και στις κατασκευές δρόμων.

Η στάχτη που προέρχεται από λύματα περιέχει περίπου 17% P₂O₅. Τα βασικά χημικά συστατικά της στάχτης είναι SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, και P₂O₅. Η σύνθεση της στάχτης διαφέρει ανάλογα με τον τύπο των λυμάτων που αποτεφρώθηκαν. Επίσης τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για να πραγματοποιηθεί καθίζηση των λυμάτων στην διαδικασία αφαίρεσης φωσφόρου παίζουν έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Έτσι οι τιμές των διαφόρων συγκεντρωμένων προϊόντων μπορεί να διαφέρουν σημαντικά, όπως για παράδειγμα ο Fe₂O₃ κυμαίνεται από 3% έως 27% και το Al₂O₃ κυμαίνεται μεταξύ 6.5% και 34%. Ενώ οι συγκεντρώσεις P₂O₅ κυμαίνονταν από 9% έως 27%.

Στη στάχτη υπάρχουν επίσης και συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι τιμές αυτές είναι σύμφωνες με τις τιμές που ορίζει η οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης περί λυματολάσσης 86/278/ΕΕC. Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι μπορεί και να υπάρχουν εθνικές νομοθεσίες οι οποίες να απαγορεύουν την χρήση αποτεφρωμένης λυματολάσσης ως λίπασμα.

Πίνακας 3.6 – Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε αποτεφρωμένη λυματολάσση από διάφορες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Boutousson 2009)

	P ₂ O ₅ %	Fe ₂ O ₃ %	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Βιέννη	20,8	23,2	2.575	284	635	5,1	104
Βιέννη	20,1	18,6	1.978	220	543	3,4	92
Αγία Πετρούπολη	---	---	2.200	400	730	2,7	400
Βερολίνο	15,5	22,6	2.680	190	1.560	3,4	129
Wihelsheim	18,1	19,6	2.030	156	552	2,7	150
Noord-Braband	12,6	11	2.240	340	970	4,1	205
ΜΟ	17,4	19	2.284	265	832	3,6	180

Οι στάχτες περιέχουν σωματίδια τα οποία μπορούν να περιέχουν σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Ο διαχωρισμός αυτών των σωματιδίων μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο τελικό προϊόν.

Πίνακας 3.7 – Χαρακτηριστικά σωματιδίων της στάχτης αποτεφρωμένης λυματολάσσης (Boutousson 2009)

	Αέρια σωματίδια	Βαρέα Σωματίδια
Διάμετρος	0,5 μm	30-50 μm
Σχήμα	Κανονικό (Ορθογώνιο ή ραβδοειδές)	Ασύμμετρο
Χημική σύνθεση	Άλατα βαρέων μετάλλων και οξειδία	Σύνθετα στοιχεία όπως πυριτικά άλατα αλουμινίου
Συγκέντρωση Zn	40.000 mg/kg	550 mg/kg
Συγκέντρωση Cd	100 mg/kg	30 mg/kg
Σχηματίστηκε από	Αέρια στοιχεία τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα	Μερικό λιώσιμο σκόνης από αποτεφρωμένα απόβλητα

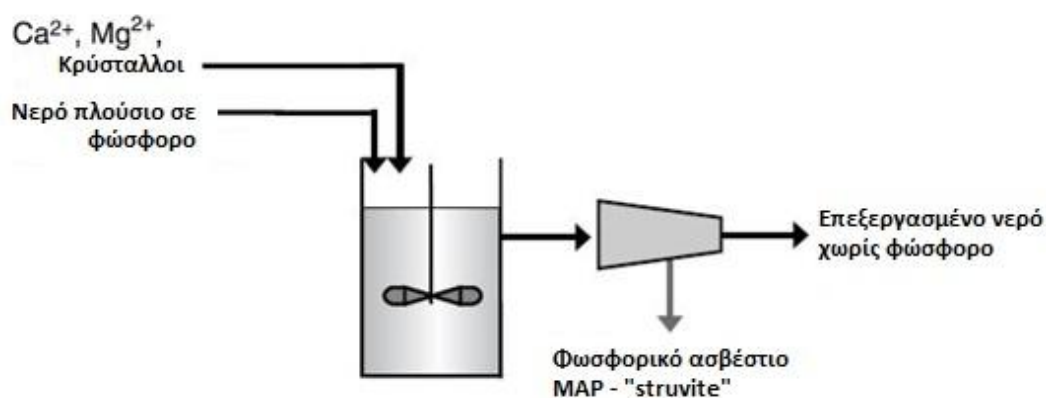
3.4 Οι βασικότερες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου

3.4.1 Κρυσταλλοποίηση και καθίζηση

Από το 1970 και μετά λόγω του ότι οι κανονισμοί για τον περιορισμό των συγκεντρώσεων του φωσφόρου άρχισαν να γίνονται ολοένα και πιο αυστηροί είχε ως αποτέλεσμα να υπάρξουν σημαντικές βελτιώσεις στις διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων (Morse *et al.* 1998). Οι τεχνολογίες κρυσταλλοποίησης και κατακρήμνισης μετατρέπουν τον διαλυτό φώσφορο $\text{PO}_4\text{-P}$ που βρίσκεται σε υγρή μορφή σε στερεή. Τα κυριότερα προϊόντα αυτής της μεθόδου είναι ο στρουβίτης και τα σφαιρίδια φωσφορικού ασβεστίου.

Η βασική διαφορά ανάμεσα στη μέθοδο της κρυσταλλοποίησης και τη μέθοδο της κατακρήμνισης είναι η ταχύτητα αντίδρασης. Η μέθοδος της κατακρήμνισης είναι αρκετά πιο γρήγορη και συνήθως παράγει άμορφο προϊόν. Η μέθοδος της κρυσταλλοποίησης από την άλλη απαιτεί περισσότερο χρόνο και παράγει προϊόντα τα οποία έχουν καθαρές κρυσταλλικές μορφές. Και στις δύο μεθόδους απαιτείται να υπάρχει υπερκορεσμός και αντιδρώντα ιόντα. Ο σχηματισμός στερεών σωμάτων απαιτεί την ύπαρξη δύο βημάτων, της πυρήνωσης και της αύξησης του μεγέθους του κρυστάλλου. Η πυρήνωση μπορεί να λάβει χώρα άμεσα όταν το μέγεθος κάποιου πυρήνα κρυστάλλου ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο μέγεθος. Η αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου μεταφέρει ιόντα στην κρυσταλλική επιφάνεια και στο πλέγμα του κρυστάλλου. Το βήμα της πυρήνωσης μπορεί να παρακαμφθεί εάν αυξηθεί η συγκέντρωση των κρυστάλλων στο διάλυμα μέσω ειδικού υλικού (ανάλογα με το είδος των επεξεργασμένων λυμάτων) με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερη ενέργεια και η αύξηση του μεγέθους του κρυστάλλου να γίνεται σε υπάρχουσες επιφάνειες. Το ειδικό υλικό μπορεί να είναι είτε άμμος είτε μικρά σωματίδια στρουβίτη.

Καθώς η διαδικασία απαιτεί πλούσια ροή φωσφόρου, τοποθετείται μετά την αναερόβια διαδικασία, είτε μετά τον χωνευτή ή μετά την διαδικασία αφαίρεσης φωσφόρου. Η κατακρήμνιση ή η κρυσταλλοποίηση λαμβάνουν χώρα καθώς τα ιόντα του φωσφόρου εντός της ροής αλλά και τα ιόντα που προστέθηκαν από χημικά στην διαδικασία αντιδρούν αναμεταξύ τους. Επιπλέον ορισμένες φορές γίνεται ρύθμιση του pH μέσω NaOH ή CO_2 (Cornel and Schaum 2009).



Σχήμα 3.7 – Βασικές αρχές των μεθόδων κρυσταλλοποίησης και κατακρήμνισης (Cornel and Schaum 2009)

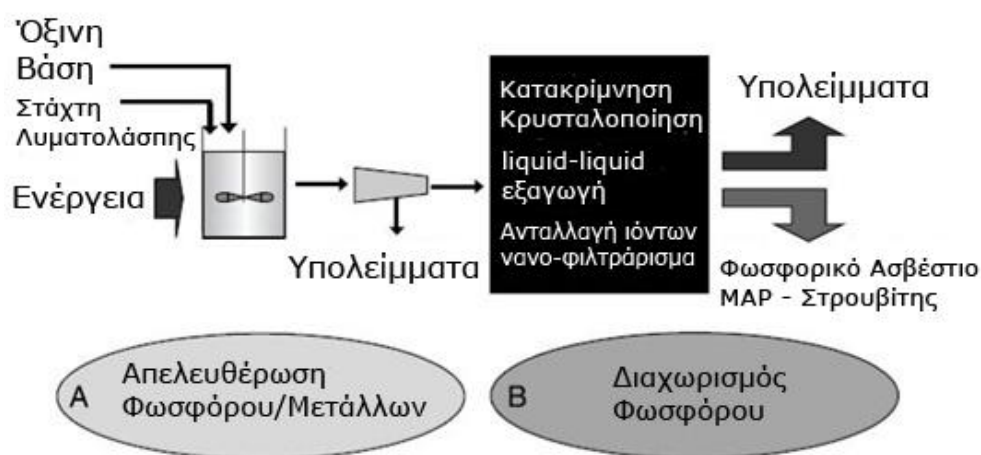
Τα χημικά τα οποία χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αφαίρεσης του φωσφόρου (σίδηρος, αλουμίνιο και ασβέστιο) δεσμεύουν τα ιόντα του φωσφόρου με αποτέλεσμα να

επηρεάζουν αρνητικά την παραγωγή (Güney *et al.* 2008). Περιεχόμενο αιωρούμενων σωματιδίων κάτω από τα 150-200 mg/l εντός των επεξεργασμένων υγρών εμποδίζει την εμφάνιση προβλημάτων όπως είναι η ύπαρξη ακαθαρσιών στον ανακτώμενο φώσφορο, η απόφραξη των ακροφυσίων αλλά και ο σχηματισμός στρουβίτη σε διάφορα μέρη της διαδικασίας πέραν του στρώματος εντός της δεξαμενής επεξεργασίας (Jeanmaire and Evans 2001).

Η επεξεργασμένη ροή από τον αντιδραστήρα της μεθόδου επιστρέφει στην αρχή της όλης διαδικασίας της επεξεργασίας των λυμάτων. Τα μειωμένα φορτία φωσφόρου που φέρει η ανακυκλούμενη ροή μειώνουν αντίστοιχα τα φορτία φωσφόρου που πρέπει να αφαιρεθούν στην συνέχεια της διαδικασίας, βελτιώνονται οι διαδικασίες αφυδάτωσης της λυματολάσπης και κατ' επέκταση μειώνεται το λειτουργικό κόστος.

3.4.2 Τεχνολογίες υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών

Οι χημικές διαδικασίες απελευθερώνουν χημικά ή βιολογικά δεσμευμένο φώσφορο από τη λυματολάσπη ή τις στάχτες λυματολάσπης μαζί με οξέα και βάσεις. Τα μη διαλυτά διαλύματα διαχωρίζονται και οι εναπομένουσες ποσότητες της υγρής φάσης επεξεργάζονται ώστε να γίνει διαχωρισμός του διαλυμένου φωσφόρου. Μέθοδοι που περιλαμβάνονται στις τεχνολογίες υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών είναι η κατακρήμνιση, η εναλλαγή ιόντων, το νανο-φιλτράρισμα και η αντίδραση μεταξύ υγρών για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων (Cornel and Schaum 2009).

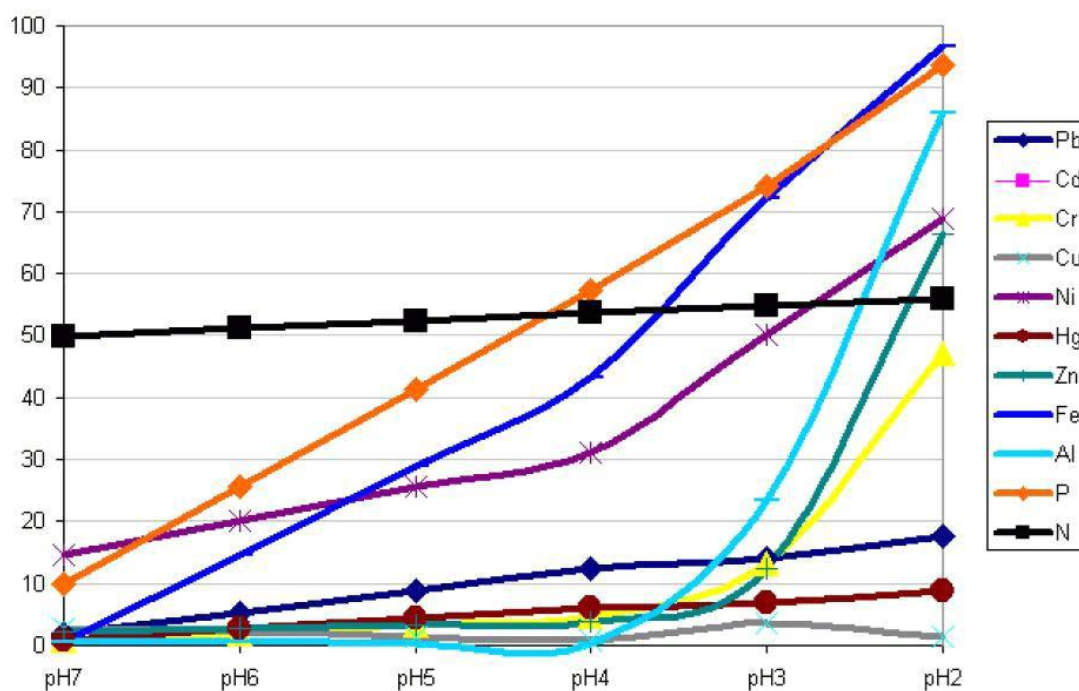


Σχήμα 3.8 – Βασικές αρχές των τεχνολογιών υγρών χημικών διαδικασιών (Cornel and Schaum 2009)

Οι εκπλύσεις με χημικά οξέα έχουν ως αποτέλεσμα να απελευθερώνεται περισσότερος φώσφορος από ότι απελευθερώνεται όταν γίνονται εκπλύσεις με βάσεις. Επιπλέον, ο τύπος των υλικών σποράς που χρησιμοποιούνται στους αντιδραστήρες δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα των εκπλύσεων με οξέα. Όταν γίνεται χρήση βάσεων ο ρυθμός απελευθέρωσης φωσφόρου είναι μεγαλύτερος στις στάχτες της αποτεφρωμένης λυματολάσπης από ότι είναι στην αποξηραμένη λυματολάσπη (Stark *et al.* 2006). Σε μελέτες που έγιναν (Schaum *et al.* 2005) με θέμα τη χρήση διαφορετικών χημικών εκλύσεων βρέθηκε ότι το νερό δεν προκαλούσε σημαντική απελευθέρωση φωσφόρου ενώ το

υδροξείδιο του νατρίου προκαλούσε μέγιστο ποσοστό έκλυσης του φωσφόρου της τάξεως του 30% ανάλογα με την προέλευση του υπό εξέταση υλικού (από τι είδους εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είχε προκύψει, πως είχε επεξεργαστεί κλπ). Τα θειικά οξέα όταν χρησιμοποιούνται έχουν ως αποτέλεσμα να απελευθερώνεται πάνω από το 90% του ολικού φώσφορου αλλά και μέρος των βαρέων μετάλλων σε pH μικρότερα από 1.5. Γενικά οι διαδικασίες υγρής χημικής επεξεργασίας χρησιμοποιούν θεικό οξύ για να πραγματοποιείται έκπλυση του φωσφόρου (Bayerle 2009). Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η διαλυτότητα του φωσφόρου και των βαρέων μετάλλων μέσα σε θεικό οξύ σε σχέση με το pH. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι ουδέτερο pH 7 διαλύει το 10% του συνολικού φωσφόρου. Το ποσοστό του διαλυμένου φωσφόρου αυξάνεται γραμμικά καθώς μειώνεται το pH, τιμές του pH 2 μπορούν να αφαιρέσουν το 90% του ολικού φώσφορου από κάποιο διάλυμα.

Τα επίπεδα του αζώτου παραμένουν περίπου στο 50% εντός του διαλύματος ανεξαρτήτως των τιμών του pH. Τα βαρέα μέταλλα διαλύονται σε pH κάτω του 3.5. Παρόλα αυτά ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο χαλκός και ο υδράργυρος διατηρούν την διαλυτότητα τους ακόμα και σε τιμές pH 2. Πάνω από το 80% του σιδήρου και του αλουμινίου διαλύεται σε τιμές pH 2 δημιουργώντας έτσι την πιθανότητα για ανάκτηση των κατακρημνόμενων χημικών ταυτόχρονα με τον φώσφορο.



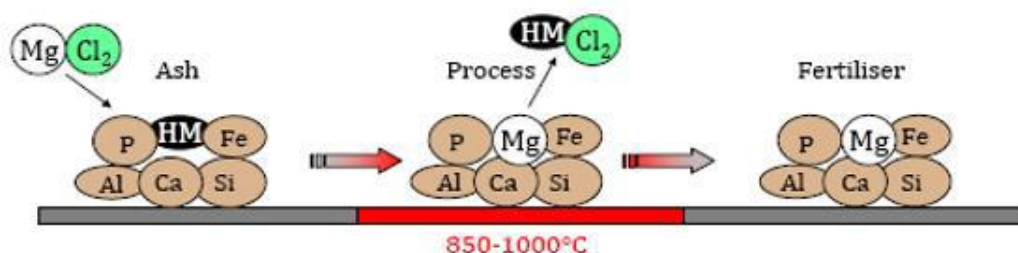
Σχήμα 3.9 – Διαλυτότητα των στοιχείων εντός της λυματολάσσης σε σχέση με τις τιμές του pH (Bayerle 2009)

3.4.3 Θερμο-χημική επεξεργασία

Οι τεχνολογίες θερμο-χημικής επεξεργασίας χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από τις στάχτες αποτεφρωμένων επεξεργασμένων αστικών λυμάτων. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει προηγουμένως από άποψη υγιεινής, οι στάχτες είναι ιδιαίτερα καθαρές μιας και οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την καύση καταστρέφουν τις όποιες οργανικές ουσίες. Παρόλα αυτά τα βαρέα μέταλλα

συγκεντρώνονται εντός της στάχτης μαζί με συγκεντρώσεις φωσφόρου και κατ' επέκταση περιορίζουν τη χρησιμότητα της στάχτης ως λίπασμα για την γεωργία (Petzet and Cornel 2009).

Σε ένα ερευνητικό έργο της Ευρωπαϊκής Ένωσης SUSAN (Sustainable and safe reuse of municipal sewage sludge for nutrient recovery) μελετήθηκε η μέθοδος που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.10 με στόχο την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από τις στάχτες αποτεφρωμένων αστικών λυμάτων.



Σχήμα 3.10 – Βασική αρχή της θερμο-χημικής επεξεργασίας (Hermann 2009)

Στην διαδικασία χρησιμοποιούνται πρόσθετα στοιχεία χλωρίου όπως είναι τα αλκαλικά άλατα, το χλωριούχο μαγνήσιο αλλά και το χλωριούχο ασβέστιο, τα οποία και αντιδρούν με τα βαρέα μέταλλα της στάχτης. Τα βαρέα μέταλλα εξατμίζονται καθώς οι θερμοκρασίες της διαδικασίας φτάνουν τα σημεία βρασμού του κάθε σημείου. Οι θερμοκρασίες αυτές κυμαίνονται περίπου μεταξύ 850 °C και 1000 °C. Τα αποτελέσματα του ερευνητικού έργου που αναφέρθηκε πιο πάνω έδειξαν ρυθμούς αφαίρεσης της τάξεως του 90% για Cd, Cu, Hg, Pb και Zn. Επιπροσθέτως, η θερμική επεξεργασία αυξάνει την βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου στη στάχτη γύρω στο 30-50% πριν την αποτέφρωση αλλά και μέχρι 100%. Αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή λιπάσματος (SUSAN 2008).

Άλλες μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας είναι βασισμένες στην μεταλλουργία, όπου και γίνεται επεξεργασία αποξηραμένης λυματολάσπης ή στάχτης σε θερμοκρασίες 1500-2000 °C. Από αυτές τις διαδικασίες προκύπτουν τα ακόλουθα υλικά: μια αέρια φάση αιωρούμενων βαρέων μετάλλων και σκόνης, μια υγρή φάση μετάλλων καθώς επίσης και σκωρία πλούσια σε φώσφορο. Η σκωρία είναι ένα τυπικό παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής και επεξεργασίας μετάλλων και είναι συγκρίσιμη με φωσφορικά άλατα που χρησιμοποιούνται στην Γερμανία ως λίπασμα (Hermann 2009).

4 Βιομηχανικές μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου

Η κρυσταλλοποίηση και η κατακρήμνιση αποτελούν τις βασικότερες τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου. Τα κυριότερα προϊόντα όπως προαναφέρθηκε είναι ο στρουβίτης και τα σφαιρίδια φωσφορικού ασβεστίου. Σε όλες τις μεθόδους η κατακρήμνιση επιτυγχάνεται από υπέρκορα διαλύματα στα οποία ο επιθυμητός υπερκορεσμός δημιουργείται είτε με μεταβολή του pH είτε με ρύθμιση των συγκεντρώσεων των ιόντων, τα οποία συνιστούν το άλας του στρουβίτη, στις επιθυμητές τιμές. Ο σχηματισμός του στρουβίτη πραγματοποιείται σε δύο στάδια: πυρηνογένεση και ανάπτυξη κρυστάλλων. Η πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι το σχηματισμό πυρήνα, ο οποίος διαθέτει ένα κρίσιμο μέγεθος. Η κρυσταλλική ανάπτυξη των υπερκρίσιμων πυρήνων συνεχίζεται στα υπέρκορα διαλύματα μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας. Η κατακρήμνιση του στρουβίτη εξαρτάται από το pH, τον υπερκορεσμό, τη θερμοκρασία και την παρουσία ξένων ιόντων, όπως ασβέστιο (για παράδειγμα στα συστήματα όπου το pH είναι κάτω από 8, η κατακρήμνιση του στρουβίτη είναι πολύ αργή και μπορεί να διαρκέσει αρκετές μέρες). Επίσης, ο σχηματισμός των κρυστάλλων συνήθως συμβαίνει αυθόρμητα (ομογενής πυρηνογένεση) ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία κατάλληλων πυρήνων κρυστάλλωσης (ετερογενής πυρηνογένεση). Ειδικότερα, κατά την κρυσταλλοποίηση του φωσφορικού ασβεστίου εισάγοντας άλατα ασβεστίου και μαγνησίου το διάλυμα γίνεται υπέρκορο οπότε σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του φωσφορικού ασβεστίου.

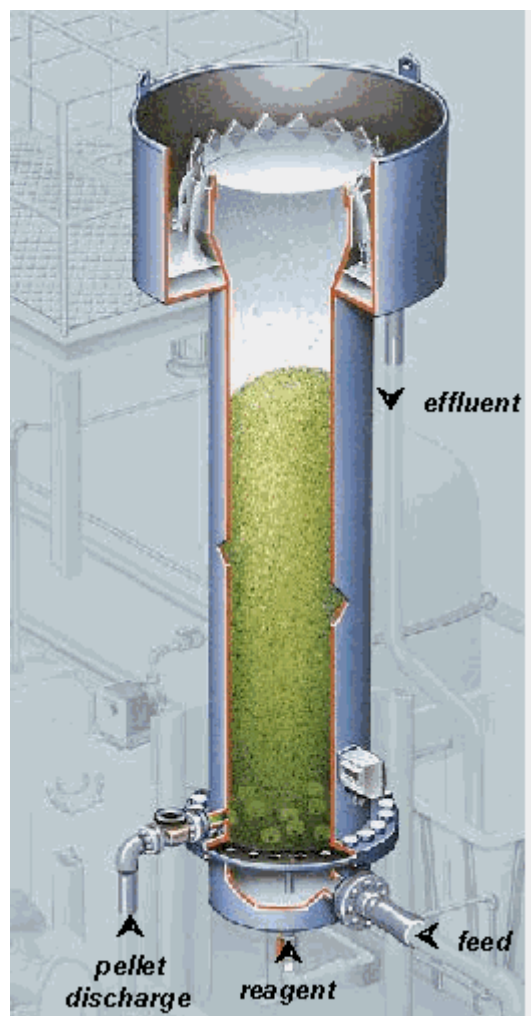
Επίσης, σημαντική είναι και η τεχνολογία της χρήσης χημικών, όπου γίνεται έκπλυση της λυματολάσπης με οξέα ή βάσεις.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο περιγράφονται διάφορες βιομηχανικές μέθοδοι, οι οποίες πραγματοποιούν ανάκτηση φωσφόρου και αζώτου με χρήση των βασικών τεχνολογιών ανάκτησης P,N. Ειδικότερα, αναλύεται η μέθοδος CRYSTALACTOR (κρυσταλλοποίηση φωσφορικού ασβεστίου), η διαδικασία AIR PREX (κατακρήμνιση του στρουβίτη), η διαδικασία PEARL PROCESS (κατακρήμνιση του στρουβίτη), η διαδικασία Phosnix (κατακρήμνιση του στρουβίτη) και η διαδικασία Seaborne (έκπλυση με χρήση χημικών).

4.1 Κρυσταλλοποίηση φωσφορικού ασβεστίου

4.1.1 Διαδικασία κρυσταλλοποίησης μέσω της μεθόδου CRYSTALACTOR

Σε γενικές γραμμές στις περισσότερες μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων γίνεται χρήση των συμβατικών μεθόδων αφαίρεσης του φωσφόρου από τα λύματα. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στην καθίζηση του φωσφόρου υπό τη μορφή αλάτων ασβεστίου ή σιδήρου ή στην ενσωμάτωση του P στα στερεά της ενεργού ιλύος. Δυστυχώς όμως τέτοιες διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λυματολάσπης με υψηλές συγκεντρώσεις νερών, οι οποίες για να αποδεσμευτούν από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας πρέπει να υποστούν ολοένα και ακριβότερες διαδικασίες επεξεργασίας. Για την ελαχιστοποίηση του κόστους, η λυματολάσπη συνήθως υποβάλλεται σε αφυδάτωση με μηχανικά μέσα. Ακόμα και έπειτα από αυτές τις διαδικασίες αφυδάτωσης, η λυματολάσπη περιέχει ακόμα νερά και η απελευθέρωση του νερού δεν είναι εύκολη υπόθεση. Λόγω λοιπόν της υψηλής συγκέντρωσης σε νερό της λυματολάσπης και της χαμηλής της ποιότητας, η ανάκτηση του φωσφόρου που βρίσκεται στην λυματολάσπη συχνά δεν είναι οικονομικά βιώσιμη. Πέραν όλων των άλλων, η λειτουργία μηχανικών μέσων που χρησιμοποιούνται για αφυδάτωση συχνά εμφανίζει προβλήματα. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι απαιτείται μεγάλη επιφάνεια για να πραγματοποιηθεί η όποια επεξεργασία λόγω των τεσσάρων σταδίων που απαιτούνται για το σύνολο της διαδικασίας (πάχυνση, κροκίδωση, λάσπη/διαχωρισμός νερού, αφυδάτωση λυματολάσπης).



Σχήμα 4.1 – Κύλινδρος CRYSTALACTOR (Giesen, 2009)

Η διαδικασία της ανάκτησης φωσφόρου μέσω της κρυσταλλοποίησης του φωσφορικού ασβεστίου στην μέθοδο CRYSTALACTOR βασίζεται στη χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται και σε παρόμοιες συμβατικές μεθόδους. Εισάγοντας δόσεις αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου εντός του νερού (για παράδειγμα ασβέστη, χλωριούχο ασβέστιο, υδροξείδιο του μαγνησίου, χλωριούχο μαγνήσιο) η διαλυτότητα CP (φωσφορικό ασβέστιο), MP (φωσφορικό μαγνήσιο), MAP (αμμωνιούχο φωσφορικό μαγνήσιο) ή KMP (κάλιο φωσφορικό μαγνήσιο) υπερβαίνεται και κατ' επέκταση ο φώσφορος μετατρέπεται σε στέρεα κρυσταλλική μορφή από υγρή. Η βασική διαφορά από τη συμβατική καθίζηση είναι πως στην διαδικασία κρυσταλλοποίησης η μετατροπή από την μια μορφή στην άλλη

ελέγχεται με ακρίβεια και παράγονται σφαιρίδια διαμέτρου 1 mm αντί για μικροσκοπικά σωματίδια.

Όταν αναφερόμαστε στη μέθοδο ουσιαστικά εννοούμε έναν κυλινδρικό αντιδραστήρα, ο οποίος είναι μερικώς γεμισμένος με υλικό που μοιάζει με άμμο ή ορυκτά (Σχήμα 4.1). Το νερό το οποίο εμπεριέχει φώσφορο αντλείται εντός του κυλίνδρου με μια κατεύθυνση προς τα πάνω διατηρώντας το αμμώδες στρώμα σε μια υγροποιημένη μορφή. Για να κρυσταλλοποιηθεί ο φώσφορος εντός του ειδικού στρώματος ασκούνται ειδικές δυνάμεις από την ρύθμιση του pH. Χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες διαδικασίες επεξεργασίας η κρυσταλλοποίηση των παραγόμενων σφαιριδίων στερείται ακαθαρσιών και έτσι παράγονται σφαιρίδια υψηλής ποιότητας.

Τα σφαιρίδια στη συνέχεια και με την παρέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος μεγαλώνουν σε μέγεθος και μετακινούνται προς το κάτω μέρος του αντιδραστήρα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα μεγαλύτερα σφαιρίδια τα οποία έχουν δημιουργηθεί εντός του αντιδραστήρα αφαιρούνται από αυτόν και στην συνέχεια προστίθεται νέο υλικό για επεξεργασία. Στην συνέχεια τα εν λόγω σφαιρίδια υφίστανται ατμοσφαιρική ξήρανση.

4.1.1.1 Κατάλοιπα της επεξεργασίας

Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η δυνατότητα να παράγονται καθαρά και απαλλαγμένα από οργανικά κατάλοιπα σφαιρίδια. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται μια σύγκριση των σφαιριδίων που προκύπτουν από την επεξεργασία με την λυματολάσπη που έχει προκύψει έπειτα από καθίζηση.

	Κρυσταλλοποίηση στον αντιδραστήρα	Συμβατική κατακρήμνιση
Μορφολογία	Σφαιρίδια 0.8 - 1.0 mm	λυματολάσπη
Περιεχόμενο σε νερό	1 - 5 %	60 - 85 % (μετά την αφυδάτωση)
Υλικό ανάπτυξης	< 5 %	---
CP, MP, MAP, KMP	90 - 98 %	20 -30 % (μετά την αφυδάτωση)

Λόγω της εξαιρετικής σύστασής τους τα σφαιρίδια είτε ανακυκλώνονται είτε χρησιμοποιούνται σε άλλες εγκαταστάσεις με αποτέλεσμα η μέθοδος CRYSTALACTOR να μην παρουσιάζει κατάλοιπα από την επεξεργασία. Άλλες επιλογές επαναχρησιμοποίησης των σφαιριδίων είναι ως

- Πρώτες ύλες για την παραγωγή φωσφορικών οξέων
- Πρώτη ύλη για την παρασκευή λιπασμάτων
- Πρώτη ύλη για την παρασκευή συγκεκριμένων τροφών
- Άμεση χρήση ως λίπασμα

Αρκετές βιομηχανίες λιπασμάτων και φωσφόρου έχουν δείξει ενδιαφέρον για την παρούσα μέθοδο μιας και αποτελεί μία διαδικασία που ουσιαστικά είναι μια εναλλακτική πηγή για τον φώσφορο λόγω των μειωμένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Επίσης, ακόμα και

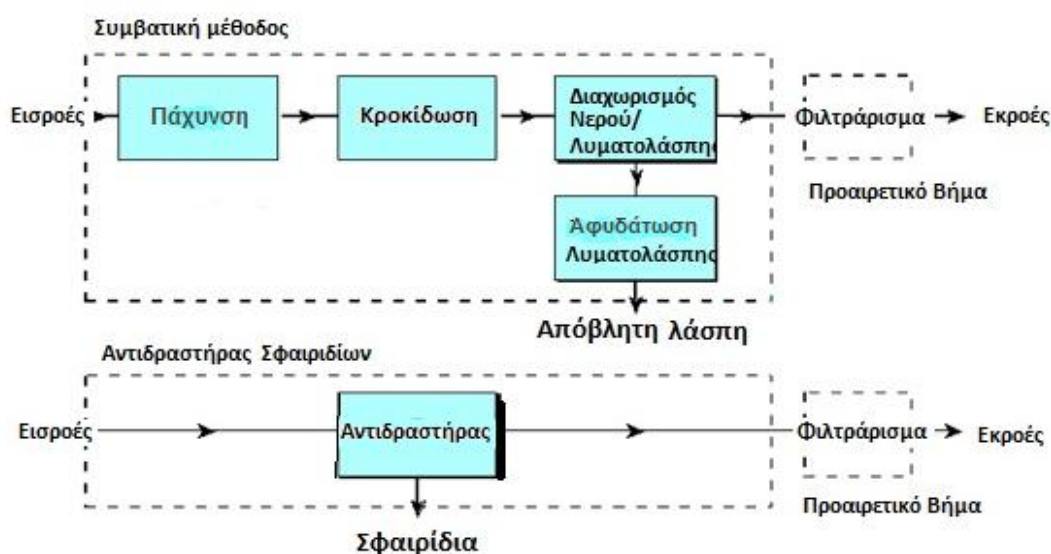
στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιηθούν κάπου τα συγκεκριμένα σφαιρίδια δεν εγείρονται προβλήματα καθώς είναι φιλικά στο περιβάλλον.

4.1.1.2 Απόδοση και συγκέντρωση των λυμάτων

Η αντιδραστικότητα του φωσφορικού άλατος αντικατοπτρίζεται στην διαδικασία κρυσταλλοποίησης καθώς μπορούν να εφαρμοστούν υψηλά φορτία φωσφόρου κατά την διαδικασία επεξεργασίας στον αντιδραστήρα. Ο παράγοντας αντίδρασης για το φωσφορικό μαγνήσιο (MP), το αμμωνιούχο φωσφορικό μαγνήσιο (MAP) και το κάλιο φωσφορικό μαγνήσιο (KMP) είναι τρεις έως πέντε φορές μεγαλύτερος από το φωσφορικό ασβέστιο.

Ανάλογα με τις τιμές του pH και του ρυθμού δοσολογίας σε ασβέστιο ή μαγνήσιο, τα φωσφορικά άλατα μπορούν να αφαιρεθούν από τα ακάθαρτα νερά των λυμάτων σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η συγκέντρωση του φωσφόρου που υπάρχει στα εξερχόμενα επεξεργασμένα λύματα από τον αντιδραστήρα εξαρτάται από την διαδρομή επεξεργασίας που εφαρμόστηκε. Εάν ακολουθηθεί η διαδρομή του φωσφορικού ασβεστίου, μπορεί να επιτευχθεί συγκέντρωση χαμηλότερη από 0.5 mg φωσφόρου ανά λίτρο, ενώ οι άλλες ροές δίνουν αποτελέσματα 5-10 mg φωσφόρου ανά λίτρο. Όταν ο αντιδραστήρας της μεθόδου CRYSTALACTOR εφαρμοστεί παράπλευρα στην ροή των λυμάτων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση που συνδυάζεται με βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, η πραγματική ποιότητα των λυμάτων που εκρέουν από τον αντιδραστήρα είναι λιγότερο σημαντική. Σε αυτή την περίπτωση η δυνατότητα κρυσταλλοποίησης καθορίζει την ολική απόδοση του αντιδραστήρα.

Λόγω της απόδοσης του αντιδραστήρα και των υψηλών επιφανειακών φορτίων (40-120 m/h) και εφόσον η διαδικασία της πάχυνσης, της κροκίδωσης, του διαχωρισμού και της απομάκρυνσης των υγρών συνδυάζονται σε μία και μόνο διαδικασία επεξεργασίας, η μονάδα είναι αρκετά περιορισμένη σε μέγεθος όπως φαίνεται και από την εικόνα του σχήματος 4.2.



Σχήμα 4.2 – Τα τέσσερα βήματα τα οποία συναντώνται σε μια συμβατική μονάδα επεξεργασίας συνδυάζονται όλα μαζί σε έναν αντιδραστήρα (Giesen, 2009)

4.1.1.3 Παράμετροι της διαδικασίας

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας αφαίρεσης του φωσφόρου εξαρτάται από:

- Δόση αντιδραστηρίων (reagents) και pH: Η έξοδος του αντιδραστήρα περιέχει διαλυμένα φωσφορικά άλατα αλλά και αιωρούμενους μικρο-κρυστάλλους που δημιουργήθηκαν λόγω της διαδικασίας της πυρήνωσης. Η πυρήνωση περιορίζεται ανάλογα με την κατασκευή του κρυσταλλοποιητή αλλά και ανάλογα με τα επίπεδα υπερκορεσμού τα οποία και θα έχουν επιλεγεί. Η συγκέντρωση του διαλυμένου φωσφόρου μπορεί να ελεγχθεί και να αποκατασταθεί μέσω ειδικών χημικών που ρυθμίζουν την διαλυτότητα, από τη συγκέντρωση των ιόντων αλλά και από το pH της διαδικασίας. Συνεπώς, η επιθυμητή συγκέντρωση φωσφορικού άλατος στην έξοδο μπορεί να επιτευχθεί με επιλογή του pH και της δόσης των χημικών. Στην πράξη, για μια βέλτιστη διαδικασία επιλέγεται μια δόση περίπου $0.5-5 \text{ mol/m}^3$.
- Υπερκορεσμός: Σε συγκεκριμένα επίπεδα pH, ο βαθμός του υπερκορεσμού εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του φωσφόρου εντός των επεξεργασμένων λυμάτων. Η συγκέντρωση του φωσφόρου στον πυθμένα του αντιδραστήρα θα πρέπει να τηρηθεί κάτω από συγκεκριμένα επίπεδα έτσι ώστε να αποφευχθεί η εμφάνιση του φαινομένου της πυρήνωσης. Αμελητέα φαινόμενα πυρήνωσης έχουν παρατηρηθεί σε συγκεντρώσεις φωσφόρου της τάξεως $25-125 \text{ mg/l}$. Τέτοια επίπεδα συγκεντρώσεων επιτυγχάνονται με συγκεκριμένη επιλογή του ρυθμού κυκλοφορίας ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του φωσφόρου εντός των επεξεργασμένων λυμάτων.
- Υδραυλικό φορτίο αντιδραστήρα: Το υδραυλικό φορτίο του αντιδραστήρα είναι η υπερκείμενη ταχύτητα των υγρών. Η ταχύτητα αυτή θα πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε να είναι ρευστοποιημένο το στρώμα των σφαιριδίων. Μια αύξηση στο υδραυλικό φορτίο θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φαινομένου της δευτεροβάθμιας πυρήνωσης. Στην πράξη ικανοποιητικά αποτελέσματα για την κρυσταλλοποίηση του φωσφόρου λαμβάνονται σε τιμές υδραυλικού φορτίου οι οποίες είναι $40-75 \text{ m/h}$.

4.1.1.4 Εφαρμογές της μεθόδου CRYSTALACTOR

4.1.1.4.1 Ανάκτηση φωσφόρου από τις βιομηχανίες τροφίμων

Στην βιομηχανία επεξεργασίας και παρασκευής τροφίμων παράγονται σημαντικά ποσά λυμάτων και ακάθαρτων νερών τα οποία είναι εμπλουτισμένα με οργανικά φορτία. Στο εργοστάσιο επεξεργασίας πατάτας της AVEBE στην Ολλανδία (Σχήμα 4.3) γίνεται επεξεργασία των λυμάτων εντός ενός αναερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα λόγω της χαμηλής παραγωγής λυματολάσπης, της χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης αλλά και της παραγωγής βιοαερίου από την όλη διαδικασία. Η διαδικασία του CRYSTALACTOR εφαρμόστηκε σε μικρή κλίμακα και διαλύματα MgCl_2 και NaOH προστέθηκαν σε μέρος της αναερόβιας εκροής των λυμάτων και μέσω μιας γρήγορης αντίδρασης σχηματίστηκαν κρύσταλλοι NH_4MgPO_4 . Στον συγκεκριμένο τρόπο λειτουργίας δεν απαιτείται η χρήση φίλτρων λόγω της υψηλής κρυσταλλοποίησης και του γεγονότος ότι η υπολειπόμενη

απορρόφηση φωσφόρου λαμβάνει χώρα στο αναερόβιο στάδιο της επεξεργασίας των λυμάτων.



Σχήμα 4.3 – Μονάδα παραγωγής και επεξεργασίας τροφίμων της AVEBE στην Ολλανδία (Giesen, 2009)

Η μέθοδος CRYSTALACTOR εφαρμόστηκε σε μια ροή $150 \text{ m}^3/\text{h}$ με συγκέντρωση φωσφόρου 120 ppm και η επεξεργασία έγινε με επιτυχία μέσω ενός αντιδραστήρα κυλινδρικής διαμέτρου 1.8 m.

Η εκροή περιείχε 10 ppm PO_4 φωσφόρου και το pH κυμαίνονταν από 8 έως 8.5. Τα σφαιρίδια NH_4MgPO_4 (στρουβίτης) μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν ως λίπασμα. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου CRYSTALACTOR είναι τα ακόλουθα:

- Πλήρης εξάλειψη των προβλημάτων που εμφανίζονται λόγω του σχηματισμού στρουβίτη στις ροές του αναερόβιου αντιδραστήρα
- Συμπαγής και εύκολα προς εγκατάσταση μονάδα επεξεργασίας η οποία μπορεί να τοποθετηθεί ανάμεσα στα αναερόβια και αερόβια στάδια επεξεργασίας
- Ανταγωνιστική επένδυση χωρίς πολύ υψηλά λειτουργικά κόστη.

4.1.1.4.2 Εφαρμογή της μεθόδου CRYSTALACTOR για την ανάκτηση φωσφόρου σε μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων

Στην Ολλανδία τα περισσότερα νοικοκυριά χρησιμοποιούν προϊόντα απορρυπαντικών τα οποία δεν εμπεριέχουν πλέον φώσφορο και ως εκ τούτου τα αστικά λύματα είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο σε σχέση με άλλες αστικές περιοχές εκτός Ολλανδίας. Για ακάθαρτα νερά λυμάτων τέτοιου είδους, η επεξεργασία τους γίνεται μέσα από έναν συνδυασμό μεθόδων βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου και του CRYSTALACTOR. Αυτός

ο συνδυασμός έχει εφαρμοστεί στους βιολογικούς καθαρισμούς στο Geestmerambacht (230 000 κάτοικοι) και στο Heemstede (35 000 κάτοικοι) της Ολλανδίας. Η διαδικασία (αυτή η διαδικασία είναι παραλλαγή της Phostrip που εφαρμόζεται από το 1980 για την απομάκρυνση του P) που ακολουθείται είναι ως εξής:

- Μέρος της λυματολάσπης διοχετεύεται σε αναερόβια δεξαμενή όπου και χορηγείται οξικό οξύ
- Ο φώσφορος που περιέχεται μέσα στα λύματα απελευθερώνεται στη δεξαμενή
- Διαχωρίζεται η λυματολάσπη από το υπερκείμενο υγρό της δεξαμενής
- Η παχυμένη λυματολάσπη επιστρέφεται στην αερόβια δεξαμενή όπου και εμπλουτίζεται ξανά με φώσφορο
- Ο φώσφορος ανακτάται πλήρως από το υπερκείμενο υγρό μέσω $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ κρυσταλλοποίησης στον αντιδραστήρα CRYSTALACTOR. Μιας και ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος παράλληλα προς τις ροές της δεξαμενής δεν είναι αναγκαία η ύπαρξη ειδικών φίλτρων
- Η εκροή του αντιδραστήρα CRYSTALACTOR επιστρέφεται στην αερόβια δεξαμενή και στη συνέχεια ο κύκλος επαναλαμβάνεται.



Σχήμα 4.4 – Δεξαμενές ανάκτησης φωσφόρου στην μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων στο Geestmerambacht της Ολλανδίας (Giesen, 2009)

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι η μέθοδος και ο κύλινδρος CRYSTALACTOR δεν εφαρμόζεται μόνο για την ανάκτηση φωσφόρου σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την επεξεργασία νερού, την αφαίρεση φθορίου από το νερό αλλά και την ανάκτηση βαρέων μετάλλων.

4.2 Κατακρήμιση/Κρυσταλλοποίηση του στρουβίτη

4.2.1 Διαδικασία AIR PREX

Η διαδικασία AIR PREX αναπτύχθηκε από την γερμανική εταιρεία Berliner Wasserbetriebe (BWB) και η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται στην εγκατάσταση επεξεργασίας αστικών λυμάτων στο Waßmannsdorf κοντά στο αεροδρόμιο του Schönefeld. Η μονάδα βιολογικού καθαρισμού Waßmannsdorf είναι μία από τις έξι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων της εταιρείας BWB που έχουν το μεγαλύτερο φορτίο BOD₅ και η δεύτερη μεγαλύτερη μονάδα με τη μεγαλύτερη ροή λυμάτων προς επεξεργασία. Η εγκατάσταση έχει τη δυνατότητα να επεξεργαστεί 230 000 m³/d, με έναν μέσο ρυθμό εισροής της τάξεως των 180 000 m³/d κατά την διάρκεια όπου επικρατούν ξηρές κλιματολογικές συνθήκες. Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των εισροών και των εκροών στην εν λόγω εγκατάσταση το 2006.

Πίνακας 4.2 – Συγκεντρώσεις (mg/l) των εισροών και των εκροών στην μονάδα επεξεργασίας λυμάτων Waßmannsdorf το 2006 (Berliner Wasserbetriebe 2007)						
	COD	BOD ₅	Ολικός Φώσφορος	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Ολικό Άζωτο
Εισροές	1087	389	13.7	65.7	---	---
Εκροές	54	4	0.4	0.2	11.6	12

Η εγκατάσταση διαθέτει μία μονάδα επεξεργασίας λυμάτων όπου πραγματοποιείται βιολογική αφαίρεση του φωσφόρου από τα λύματα. Για να διασφαλιστεί η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων μπορεί να γίνει χρήση κατακρήμισης θειικών αλάτων σιδήρου όταν αυτό απαιτηθεί. Η ενεργός ιλύς (Waste Activated Sludge, WAS) παρουσιάζει 1% στερεά σώματα, τα οποία αυξάνονται στο 3% και μέσω της αφυδάτωσης μπορούν να φτάσουν μέχρι και το 8%. Η αφυδάτωση μπορεί να υποβοηθηθεί και με 7.5 kg κροκιδωτικών ανά t DS. Η ιλύς που έχει υποστεί αφυδάτωση αποθηκεύεται σε δεξαμενές μαζί με την λυματολάσπη που προκύπτει από την πρωτοβάθμια επεξεργασία καθίζησης. Εντός της δεξαμενής η λάσπη θερμαίνεται μέχρι τους 33 °C προτού παροχетеυθεί προς τη διαδικασία μεσοφιλικής χώνευσης.

Για τη διαδικασία της χώνευσης στην εγκατάσταση Waßmannsdorf υπάρχουν 6 δεξαμενές χωρητικότητας 8000 m³ η κάθε μια. Η διαδικασία παρέχει βιοαέριο για την παραγωγή ενέργειας και καλύπτει το 60% των συνολικών αναγκών της εγκατάστασης (90 000 KWh/d από ένα συνολικό ποσό 140 000 KWh/d, Lengemann). Η θερμότητα που παράγεται κατά την διαδικασία της παραγωγής ηλεκτρισμού χρησιμοποιείται για τη θέρμανση της λυματολάσπης στις ειδικές δεξαμενές αλλά ακόμα και για τη θέρμανση των κτιρίων της εγκατάστασης (Berliner Wasserbetriebe 2007).

Ο ρυθμός ροής της μονάδας επεξεργασίας της λυματολάσπης είναι 2000 m³/d. Στη συνέχεια, η λάσπη υπόκειται σε αφυδάτωση μέσω μεθόδων φυγοκέντρισης σε ποσοστό 27% στερεών. Τα 2/3 της λάσπης, η οποία έχει υποστεί φυγοκέντρωση, μεταφέρονται σε έναν σταθμό παραγωγής ενέργειας με λιγνίτη. Το υπόλοιπο 1/3 υφίσταται επεξεργασία σε ειδικούς ξηραντές έτσι ώστε τα αφυδατωμένα στερεά που θα περιέχει να φτάσουν το

ποσοστό του 97% και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται στη μονάδα παραγωγής ενέργειας ως υποκατάστατο του κάρβουνου (PCS).

4.2.1.1 Ανάπτυξη της διαδικασίας

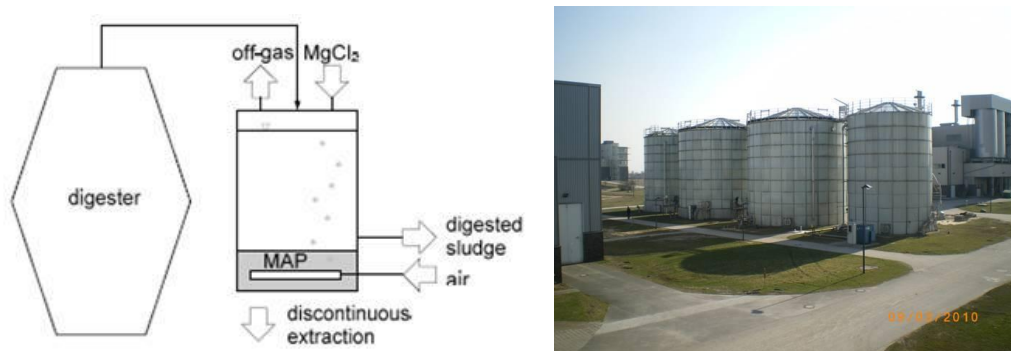
Η άμεση κατακρήμνιση του στρουβίτη στην εγκατάσταση αποτελούσε πρόβλημα λόγω του ότι επηρέαζε την απόδοση και τη λειτουργία του εξοπλισμού. Η χωνεμένη λυματολάσπη της εγκατάστασης Waßmannsdorf περιείχε συγκέντρωση μαγνησίου 10 mg/l. Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται μία αντλία αλλά και ο σωλήνας εισαγωγής ροής από το σταθμό άντλησης νερών τα οποία υφίστανται φυγοκέντριση. Ο συγκεκριμένος εξοπλισμός είχε εμφανίσει τέτοιου είδους καθιζήσεις στρουβίτη έπειτα από 319 και 180 ώρες λειτουργίας αντίστοιχα. Η ανάλυση των δειγμάτων έδειξε πως η πλειονότητα του υλικού ήταν στρουβίτης ενώ ένα μικρό ποσοστό ήταν φωσφορικό ασβέστιο (Heinzmann 2009).



Σχήμα 4.5 – Αντλίες και σωλήνες εισαγωγής με καθιζήσεις στρουβίτη (Heinzmann 2009)

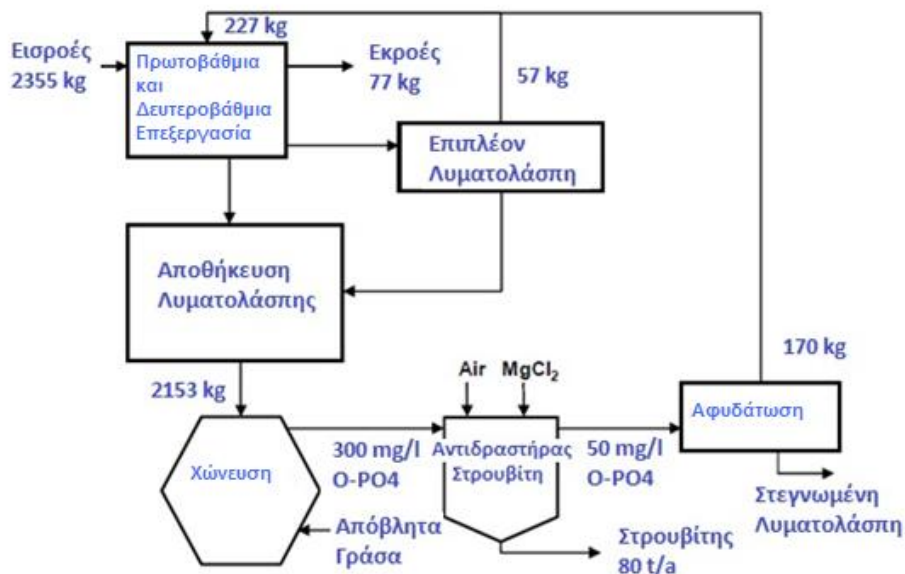
Το πρόβλημα λύθηκε αναπτύσσοντας μία μέθοδο ελεγχόμενης κατακρήμνισης του στρουβίτη. Η εν λόγω μέθοδος αναπτύχθηκε σε συνεργασία με το Τεχνικό Πανεπιστήμιο του Βερολίνου.

Στη συνέχεια η μέθοδος που αναλύεται είναι η παλαιά μέθοδος, η οποία χρησιμοποιούνταν 8 χρόνια πριν την ανάπτυξη της μεθόδου AirPrex που αναλύεται αργότερα μέσα στην διπλωματική. Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η βασική αρχή της μεθόδου αλλά και οι δεξαμενές κατακρήμνισης. Η χωνεμένη λυματολάσπη μεταφέρεται από τις αεριζόμενες δεξαμενές κατακρήμνισης από όπου και πραγματοποιείται αφαίρεση του CO₂ μέσω μιας ροής αέρα. Η αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα προκαλεί αύξηση στις τιμές του pH και η ταυτόχρονη δόση MgCl₂ ισορροπεί την μοριακή αναλογία του Mg²⁺, NH⁴⁺ και PO₄³⁻, προκαλώντας έτσι κατακρήμνιση.



Σχήμα 4.6 – Η παλαιά μέθοδος κατακρήμνισης του στρουβίτη (Heinzmann 2009) και οι αντίστοιχες δεξαμενές χώνευσης στην εγκατάσταση του Waßmannsdorf

Η συγκεκριμένη διαδικασία κατακρημνίζει γύρω στους 20 t στρουβίτη μέσα σε μια περίοδο 3 μηνών. Λόγω της συγκεκριμένης διαδικασίας ο αερισμός και η κατακρήμνιση πρέπει να σταματούν όσο η δεξαμενή αδειάζει. Λόγω του ότι δεν υπήρχε άδεια για χρήση του στρουβίτη ως λίπασμα, ο στρουβίτης εναποτίθετο (βιολογική ταφή) στο έδαφος εμφανίζοντας αντίστοιχο κόστος 140 €/t. Επιπλέον δεν υπήρχε κάποια αποδοτική μέθοδος για να διαχωρίζεται το προϊόν από τη λυματολάσπη αν και είχαν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές μέθοδοι κυρίως με υδρο-κυκλώνες (Heinzmann 2009). Το περιεχόμενο του φωσφόρου PO₄-P στη λυματολάσπη μειώνεται κατά την διάρκεια της κατακρήμνισης από 300 mg/l σε 50 mg/l PO₄-P μειώνοντας έτσι την ροή ανακύκλωσης του φωσφόρου και βελτιώνοντας την αφυδάτωση της λυματολάσπης (Nieminen, 2010, Hannenman, 2009).



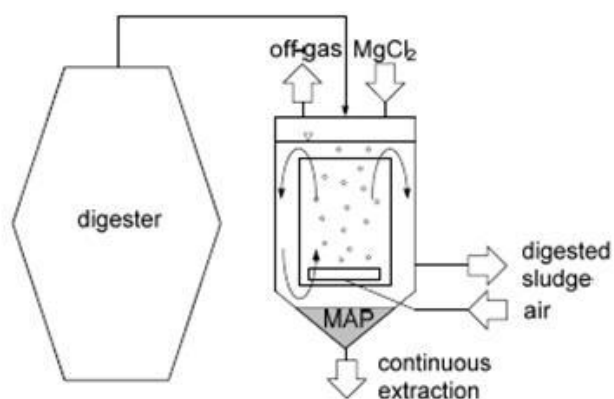
Σχήμα 4.7 – Η ημερήσια κατανομή της παραγωγής του φωσφόρου (kg/d) στην εγκατάσταση του Waßmannsdorf με την παλαιά μέθοδο κατακρήμνισης (Nieminen, 2010, Hannenman, 2009)

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.7 η πρωτοβάθμια και η δευτεροβάθμια επεξεργασία μεταφέρουν το 97% του φωσφόρου μέσα στη λυματολάσπη. Μία σύγκριση ανάμεσα στην εισρεύουσα και την εκρέουσα λυματολάσπη δείχνει ότι η κατακρήμνιση του στρουβίτη αφαίρεσε πάνω από το 83% του φωσφόρου PO₄-P. Το ολικό εσωτερικό φορτίο φωσφόρου το οποίο επιστρέφει πάλι στην διαδικασία είναι 227 kg/d αποτελούμενο από 57 kg/d ροής

προερχόμενο από την δευτεροβάθμια επεξεργασία της λυματολάσσης αλλά και 170 kg/d από την λυματολάσση που προέρχονται από τη διαδικασία της αφυδάτωσης (Niemiinen, 2010, Hannenman, 2009).

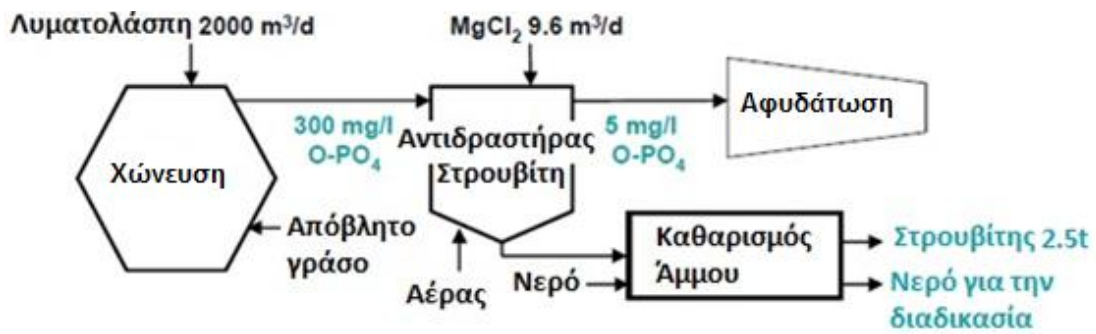
4.2.1.2 Περιγραφή της διαδικασίας

Η διαδικασία Air Prex που απεικονίζεται στο σχήμα 4.8, αντικατέστησε την παλαιότερη του 2010. Η αρχή της διαδικασίας AirPrex είναι η ίδια με την παλαιά μέθοδο: αφαίρεση του CO₂ με μεθόδους αερισμού και ρύθμιση του pH αλλά και δόση MgCl₂ ώστε να πραγματοποιηθεί η κατακρήμνιση του στρουβίτη. Η βασική διαφορά είναι η δυνατότητα να αφαιρείται συνεχώς ο στρουβίτης από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Επιπλέον, με αυτή τη μέθοδο η ανάκτηση του φωσφόρου είναι περισσότερο αποτελεσματική. Για παράδειγμα, η εκροή επεξεργασμένων λυμάτων της προηγούμενης μεθόδου περιείχε 50 mg/l PO₄-P και στην καινούρια μέθοδο μέσω του νέου αντιδραστήρα μπορούν να επιτευχθούν συγκεντρώσεις αρκετά χαμηλές μέχρι και 5 mg/l PO₄-P. Δηλαδή πρόκειται για μείωση της τάξεως του 98% στο περιεχόμενο του φωσφόρου.



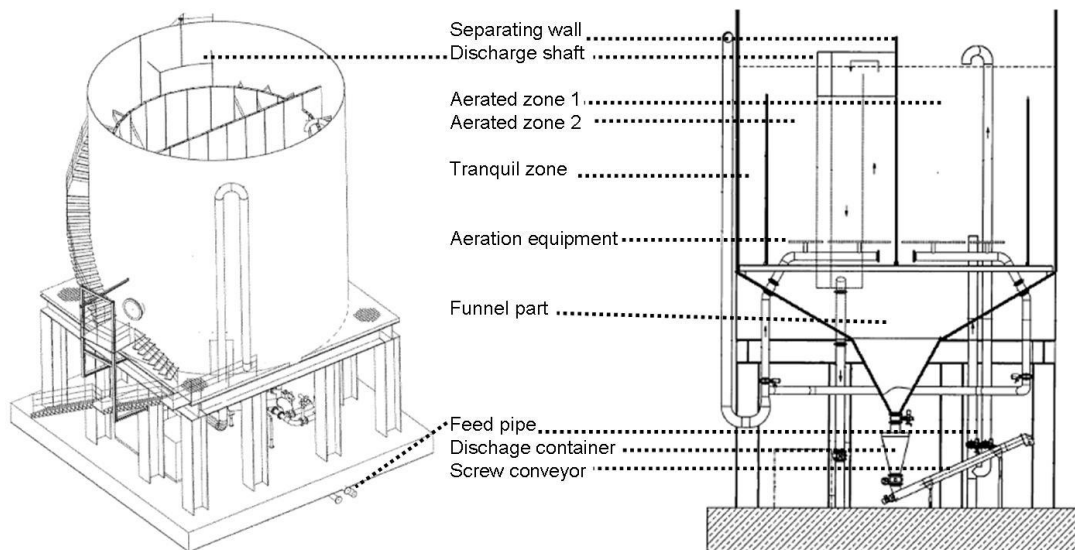
Σχήμα 4.8 – Μέθοδος AirPrex μαζί με τον αντιδραστήρα που λαμβάνει χώρα η επεξεργασία (Heinzmann 2009)

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.8 η βασική διαφορά ανάμεσα στην παλαιά μέθοδο και την μέθοδο AirPrex έγκειται στην κυκλική κίνηση που υφίσταται η λυματολάσση εντός του αντιδραστήρα. Οι φυσαλίδες αέρα που δημιουργούνται μετακινούν τη λυματολάσση προς τα πάνω στην περιοχή αερισμού στη μέση του αντιδραστήρα. Αφού η λυματολάσση φτάσει στην επιφάνεια τότε εναποτίθεται στην ζώνη ηρεμίας στο εξωτερικό μέρος του αντιδραστήρα. Ο στρουβίτης που υπόκειται κατακρήμνιση εναποτίθεται στον πυθμένα της δεξαμενής καθώς η λυματολάσση εισέρχεται και πάλι στην ζώνη αερισμού (Niemiinen, 2010, Hannenman, 2009).



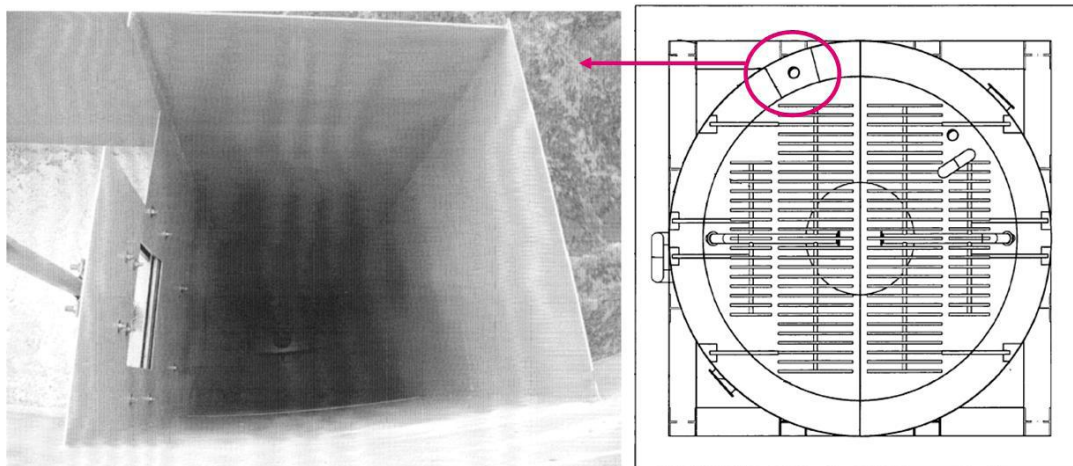
Σχήμα 4.9 – Διαδικασία επεξεργασία AirPrex (Nieminen, 2010, Hannenman, 2009)

Ο αντιδραστήρας της μεθόδου AirPrex στο Waßmannsdorf έχει διαστάσεις περίπου 17 m ύψος, 10 m σε διάμετρο και διαθέτει όγκο 500 m³. Η διάρκεια επεξεργασίας του αντιδραστήρα είναι 8 ώρες όπου και η λυματολόαση υπόκειται σε αερισμό με μια ροή αέρα της τάξεως των 2840 Nm³/h. Η τιμή του pH εντός του αντιδραστήρα είναι 8 και οι τυπικές τιμές μπορεί και να διακυμανθούν από 7.2 έως και 7.4. Το διάλυμα του χλωριούχου μαγνησίου που περιέχει 10% μαγνήσιο προστίθεται στη σωλήνα παροχής λυματολόασης προτού αυτή προστεθεί στον αντιδραστήρα. Ο ρυθμός παροχής του MgCl₂ διαλύματος είναι περίπου 400 l/h. Οι σωληνώσεις ανάμεσα στη δεξαμενή χώνευσης και στον αντιδραστήρα εμφανίζουν ακόμα μορφώματα στρουβίτη με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση χημικών που την εμποδίζουν (Nieminen, 2010, Hannenman, 2009).



Σχήμα 4.10 – Κάτοψη και πλάγια όψη του αντιδραστήρα της μεθόδου AirPrex (Hannenman, 2009)

Εντός της δεξαμενής του αντιδραστήρα υπάρχει τοίχος, ο οποίος χωρίζει τη δεξαμενή σε δύο ζώνες. Η ζώνη αερισμού No1 αφαιρεί το διοξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια η λυματολόαση μετακινείται μεταξύ της ζώνης ισορροπίας και της ζώνης αερισμού. Καθώς η λυματολόαση εισέρχεται στη ζώνη No2 αφαιρείται όσο διοξείδιο του άνθρακα δεν αφαιρέθηκε στη ζώνη No1. Στη συνέχεια η λυματολόαση απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα μέσω του φρεατίου που φαίνεται στο σχήμα 4.10. Καθώς η λυματολόαση μεταφέρεται στην ζώνη ηρεμίας ο στρουβίτης κατακάθεται στο χωνί της δεξαμενής.



Σχήμα 4.11 – Το φρεάτιο της δεξαμενής μέσω του οποίου παροχετεύεται η επεξεργασμένη λυματολάσπη & Κάτοψη του αντιδραστήρα (Hanneman, 2009)

Το χωνί στο κάτω μέρος της δεξαμενής πρέπει να αδειάζει από το στρουβίτη που έχει αποθηκευτεί περίπου έξι φορές την ημέρα. Μια βαλβίδα που βρίσκεται στο κάτω μέρος του χωνιού εμποδίζει τη λυματολάσπη από το να μπει στο container όπου και συλλέγεται ο στρουβίτης. Καθώς ανοίγει η βαλβίδα ο στρουβίτης πέφτει στο container συγκέντρωσης από όπου και μεταφέρεται μέσω ειδικών καροτσιών για επεξεργασία με άμμο. Στη συνέχεια ο επεξεργασμένος στρουβίτης αποθηκεύεται σε ειδικά containers.



Σχήμα 4.12 – Το κάτω μέρος του αντιδραστήρα της μεθόδου AirPrex (Nieminen, 2010, Hanneman, 2009)

4.2.1.3 Οικονομικά μεγέθη

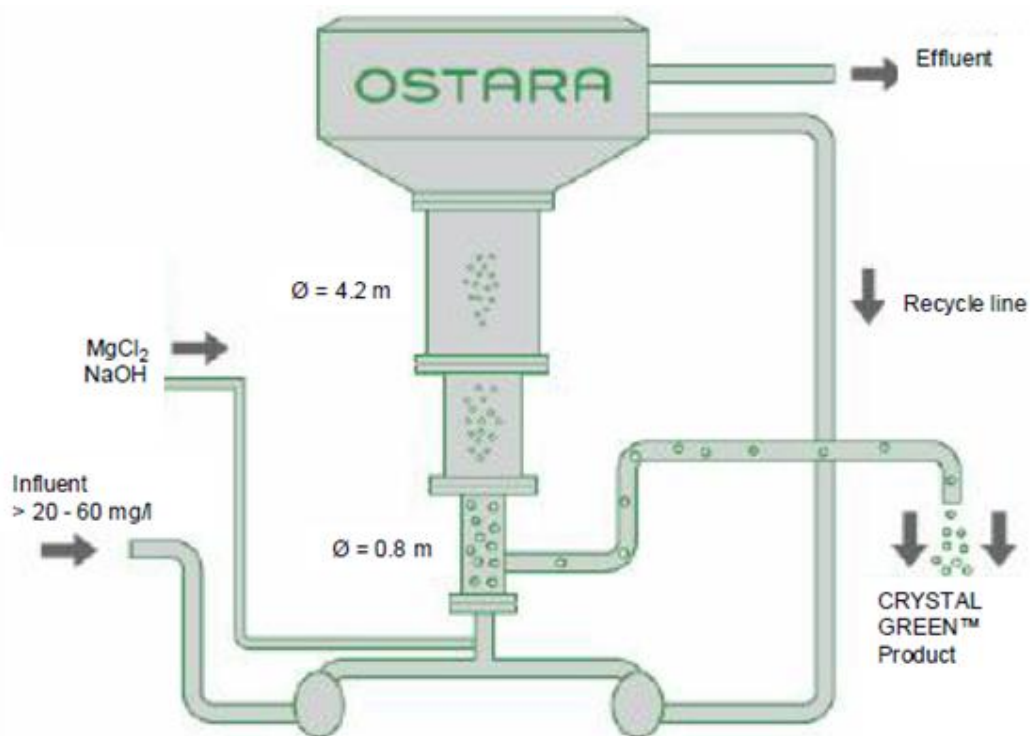
Η παραγωγή του στρουβίτη είναι 2.5 t/d και η ποιότητά του πληροί τις απαιτήσεις που έχουν τεθεί από την γερμανική νομοθεσία. Ο στρουβίτης πωλείται στις βιομηχανίες λιπασμάτων ώστε να χρησιμοποιηθεί και εκεί σε συνδυασμό με άλλες πρώτες ύλες. Η

επένδυση της συγκεκριμένης διαδικασίας κοστίζει 2.5 εκατομμύρια ευρώ και η ιδανική τιμή πώλησης του στρουβίτη είναι 50 €/t. Στον υπολογισμό αυτής της τιμής συμπεριλαμβάνεται και το κόστος της νέας εγκατάστασης. Η τιμή ως προς τον φώσφορο είναι 400 €/t P (Nieminen, 2010, Hannenman, 2009).

4.2.2 Η διαδικασία PEARL® PROCESS

4.2.2.1 Εγκατάσταση στην OSTARA

Η συγκεκριμένη διαδικασία αναπτύχθηκε από το πανεπιστήμιο του Καναδά, British Columbia. Διαθέτει ένα υγροποιημένο στρώμα, στο οποίο γίνεται η ανάκτηση των θρεπτικών στοιχείων όπως είναι ο στρουβίτης από τη λυματολάσπη (U.S. Patent 7622047 B2). Το προϊόν, το οποίο παράγεται από την εν λόγω διαδικασία πωλείται από την εγκατάσταση στην OSTARA υπό την ονομασία Crystal Green™ και χρησιμοποιείται κυρίως ως λίπασμα σε γήπεδα γκολφ αλλά και σε δημοτικά πάρκα. Από το 2001 έχουν διεξαχθεί πιλοτικά τεστ και στα έξι διαφορετικά εργοστάσια για μία περίοδο ενός με οκτώ μηνών. Ο πρώτος αντιδραστήρας βιομηχανικής κλίμακας λειτούργησε στο Edmonton του Καναδά τον Μάιο του 2007 και άλλοι αντιδραστήρες όπως αυτοί που είναι στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής στο Portland του Oregon και στο Suffolk της Virginia ξεκίνησαν να λειτουργούν το 2009 και το 2010. Ο τέταρτος ξεκίνησε στη Νέα Υόρκη το φθινόπωρο του 2010.



Σχήμα 4.13: Ο αντιδραστήρας κατακρήμνισης στρουβίτη που είναι εγκατεστημένος στην Ostara του Καναδά.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.13 η διάμετρος του αντιδραστήρα μεγαλώνει από κάτω (Φ 0.8 M) προς τα πάνω (Φ 4.2 m). Η λυματολάσπη, η οποία εισέρχεται για επεξεργασία στον αντιδραστήρα προέρχεται από τη διαδικασία αφυδάτωσης και περιέχει περίπου 100-900 mg/l φωσφόρου PO₄-P σε περίπτωση που η εγκατάσταση έχει μονάδα βιολογικής αφαίρεσης φωσφόρου και αναερόβια χώνευση. Με τη συμβατική μέθοδο της ενεργού ιλύος και αναερόβια χώνευση η συγκέντρωση του φωσφόρου είναι περίπου 60-150 mg/l. Η ελάχιστη ροή εντός του αντιδραστήρα με τα θρεπτικά στοιχεία τα οποία απαιτούνται, για να είναι οικονομικά βιώσιμη η μέθοδος, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. Αυτές οι τιμές διασφαλίζουν ότι υπάρχει επαρκής παραγωγή στρουβίτη.

Πίνακας 4.3 – Τιμές που έχουν ληφθεί από την εγκατάσταση στη μονάδα επεξεργασίας στην Ostara του Καναδά (Nieminen, 2010)	
Μέγεθος Αντιδραστήρα	
Ύψος	7.3 m
Διάμετρος	0.8-4.2 m
Εισροές	
Ροή	500 m ³ /d
Ελάχιστη ροή PO ₄ -P	70 kg/d
Ελάχιστη ροή NH ₄ -N	32 kg/d
Συγκέντρωση αιωρούμενων σωματιδίων	<1000 mg/l
Τελικό προϊόν	
Παραγωγή στρουβίτη	500 kg/d
Αφαίρεση αμμωνίας	10-50 %
Λειτουργικές παράμετροι	
pH	7.2-8.0
Κατανάλωση ενέργειας	7.2-13 kW

Είναι δυνατόν να γίνει επεξεργασία χαμηλών συγκεντρώσεων της τάξης των 10 mg/l PO₄-P αλλά το όριο για τη σωστή λειτουργία του αντιδραστήρα έχει τεθεί στα 20-30 mg/l PO₄-P. Ενώ η επιθυμητή συγκέντρωση είναι της τάξης των 60 mg/l. Μέσω της διαδικασίας θα μπορούσε να αφαιρεθεί και άλλος φώσφορος αλλά για οικονομικούς λόγους το αποδεκτό εύρος συγκέντρωσης του φωσφόρου είναι στα 75 – 95 % PO₄-P. Γενικά η μέθοδος αφαιρεί το 85% του φωσφόρου και το 10-15% της αμμωνίας (Ostara 2010).

Η κατανάλωση του ηλεκτρισμού που απαιτείται για το στέγνωμα των σφαιριδίων του στρουβίτη διαφέρει ανάλογα με τη διαθεσιμότητα θερμότητας από την επεξεργασία των λυμάτων. Για την κατακρήμιση και τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιούνται MgCl₂ και NaOH αντίστοιχα. Ο ρυθμός παραγωγής του στρουβίτη είναι 500 kg/d και το τελικό προϊόν περιέχει 10% μαγνήσιο (Nieminen, 2010).

Τέλος το αρχικό κόστος της εγκατάστασης δυναμικότητας 500 kg στρουβίτη την ημέρα, υπολογίζεται σε 2-4 εκατομμύρια ευρώ με διάρκεια αποπληρωμής τα 3 με 5 χρόνια (Nieminen, 2010).

4.2.2.2 Εγκατάσταση στο Durham

Οι περιορισμοί των κανονισμών σχετικά με την επεξεργασία των λυμάτων γίνονται όλο και πιο αυστηροί. Ως εκ τούτου όλο και περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων εφαρμόζουν μεθόδους αφαίρεσης συγκεκριμένων θρεπτικών στοιχείων από τα λύματα που πρόκειται να επεξεργαστούν έτσι ώστε να πληρούν τους περιορισμούς των αντίστοιχων κανονισμών. Μια από αυτές τις μεθόδους είναι και αυτή της βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου η οποία εφαρμόζεται ολοένα και περισσότερο λόγω της εξοικονόμησης που παρουσιάζει στη χρήση χημικών. Για τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες λειτουργούν με μεθόδους βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου και αναερόβιας χώνευσης

υπάρχει η δυνατότητα για το σχηματισμό στρουβίτη στην διαδικασία επεξεργασίας των στερεών αποβλήτων λόγω της αυξημένης διαλυτότητας του φωσφόρου. Στην εγκατάσταση προηγμένης επεξεργασίας λυμάτων (Advanced Wastewater Treatment Plant, AWWTP) στο Durham του Oregon των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής έχει εγκατασταθεί ένα σύστημα ανάκτησης φωσφόρου το οποίο παράγει στρουβίτη ως προϊόν και μειώνει το φορτίο του φωσφόρου στην διαδικασία της ανακύκλωσης (Pearl Process).

Η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Durham παράγει 25 MGD και είχε κατασκευαστεί αρχικά το 1976 και από τότε εξελίσσεται σταδιακά σε εγκατάσταση βιολογικής αφαίρεσης θρεπτικών στοιχείων. Το 1988 το ολικό μέγιστο ημερήσιο φορτίο (Total Maximum Daily Load, TMDL) για φώσφορο στις ΗΠΑ εφαρμόστηκε στον ποταμό Tualatin, ο οποίος και λαμβάνει τα επεξεργασμένα λύματα της εγκατάστασης στο Durham. Το 1994 προστέθηκε ένας επιπλέον περιορισμός για τον ολικό φώσφορο που θα παράγονταν και ορίστηκε στα 0.07 mg/L. Το εν λόγω όριο αυξήθηκε περαιτέρω το 2005 στο 0.1 mg/L αφού πρώτα είχαν γίνει έρευνες και μετρήσεις οι οποίες υπέδειξαν ότι τα φυσικά επίπεδα συγκέντρωσης φωσφόρου στον ποταμό ήταν 0.1 mg/L. Μετά από ορισμένα χρόνια η εγκατάσταση μετατράπηκε πλήρως έτσι ώστε να γίνεται αφαίρεση και ανάκτηση των θρεπτικών στοιχείων με βιολογικό τρόπο και έτσι να αντικατασταθούν οι διάφορες χημικές μέθοδοι και ως εκ τούτου να γίνει και μείωση του λειτουργικού κόστους. Η διαδικασία ενισχύθηκε με πτητικά λιπαρά οξέα από αντιδραστήρες επεξεργασίας δύο σταδίων της αρχικής λυματολάσσης. Η χωνεμένη αρχική λάσπη μαζί με την ενεργό ιλύ υπόκεινται σε αφυδάτωση και μέχρι πρόσφατα τα στραγγίδια στέλνονταν ξανά στην αρχή της διαδικασίας.

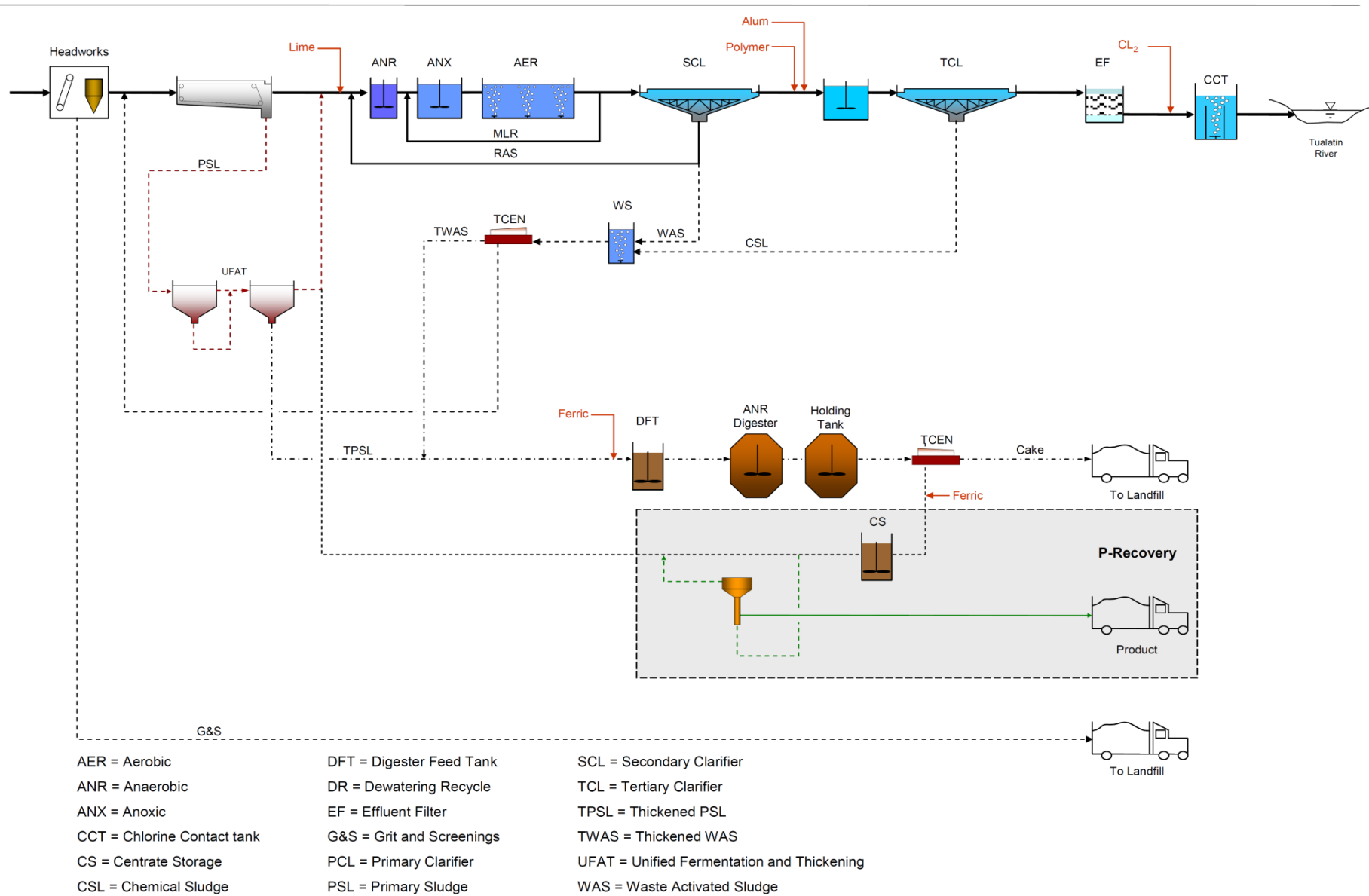
Όταν η εγκατάσταση άρχισε να χρησιμοποιεί μεθόδους βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου, η χρήση μειωμένων χημικών είχε ως αποτέλεσμα να αυξηθούν οι συγκεντρώσεις $PO_4\text{-P}$ από 50-100 mg/L το 2002 σε 500-600 mg/L το 2008. Η αύξηση του ανακυκλούμενου φωσφόρου κατά 60% συνοδεύτηκε με την εμφάνιση του προβλήματος του σχηματισμού υπερβολικού στρουβίτη που παρουσιάστηκε σε δύο μορφές: στους κεντρικούς σωλήνες και ως χαλίκι στις δεξαμενές χώνευσης.



Σχήμα 4.14 – Σχηματισμός στρουβίτη με την μορφή χαλικιών σε δεξαμενή χώνεψης στην μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Durham του Oregon των ΗΠΑ (Britton et al. 2010)

Έχοντας ως βάση τους κανονισμούς, οι οποίοι απαιτούσαν χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου αλλά λαμβάνοντας επίσης και υπ' όψιν το σχηματισμό στρουβίτη λόγω της μεθόδου βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου, αποφασίστηκε η εγκατάσταση να εφαρμόσει μεθόδους ανάκτησης του φωσφόρου. Η τεχνολογία της συγκεκριμένης μεθόδου χρησιμοποιεί μεθόδους υγροποιημένων στρωμάτων ανάκτησης στρουβίτη (fluidized bed struvite recovery technology) έτσι ώστε με αυτό τον τρόπο να μειώνονται τα ποσά φωσφόρου στην κεντρική δεξαμενή αποθήκευσης κατά 80% ενώ υπάρχει και μία μείωση 20% στον συνολικά απογραφόμενο φώσφορο. Τα μειωμένα φορτία φωσφόρου μειώνουν με τη σειρά τους τις απαιτήσεις για VFA (volatile fatty acids) ενώ ταυτόχρονα αυξάνουν την αξιοπιστία της μεθόδου της βιολογικής ανάκτησης του φωσφόρου.

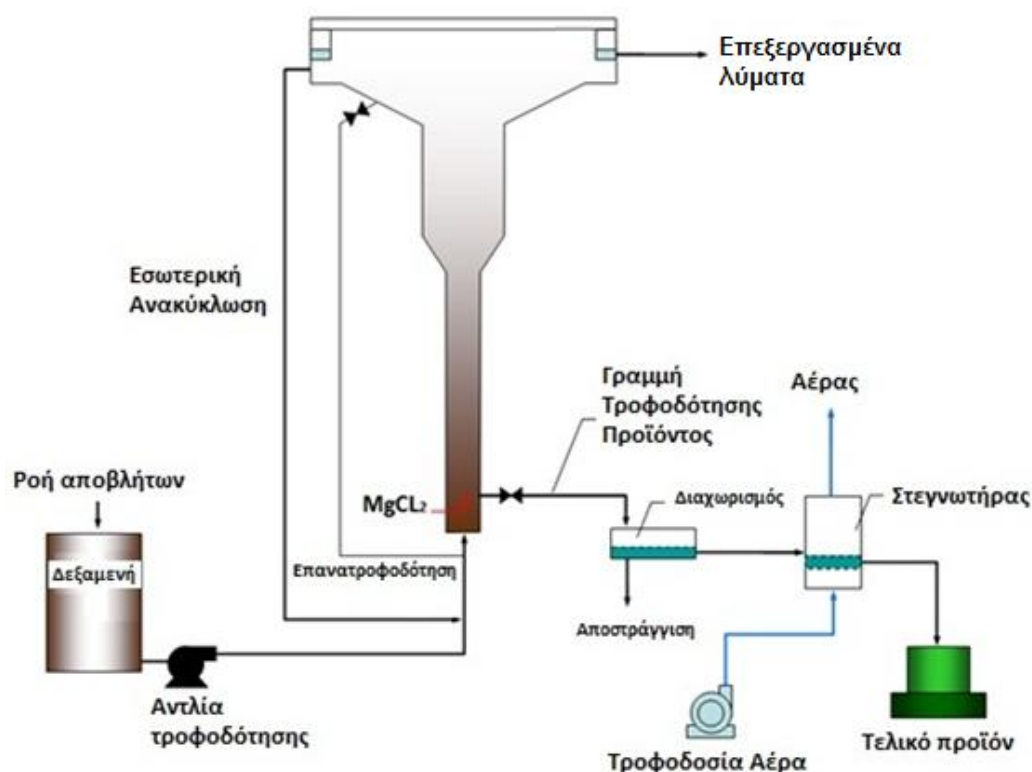
Με την κατασκευή και λειτουργία του έργου υπολογίστηκε ότι θα υπήρχαν έσοδα από τις πωλήσεις του προϊόντος (εμπορεύσιμος φώσφορος) έτσι ώστε να καλυφθούν τα έξοδα της εγκατάστασης σε μια χρονική περίοδο έξι χρόνων, μετά το πέρας της οποίας προβλέπεται να υπάρχουν κέρδη από την εγκατάσταση. Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται το ροϊκό διάγραμμα της εν λόγω εγκατάστασης.



Σχήμα 4.15 – Διάγραμμα λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων στο Durham του Oregon στις ΗΠΑ (Britton et al. 2010)

4.2.2.2.1 Διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου

Το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου της εγκατάστασης στο Durham αποτελείται από τρεις αντιδραστήρες υγροποιημένου στρώματος που έχουν ικανότητα παραγωγής φωσφόρου της τάξεως των 15 lb/d (6.81 kg/d) αποδίδοντας έτσι μέχρι και 3600 lb/d (1634 kg/d) προϊόντος MAP (magnesium ammonium phosphate ή αλλιώς στρουβίτης) επιτυγχάνοντας να γίνεται 100% χρήση του αντιδραστήρα. Στο σχήμα 4.16 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος.



Σχήμα 4.16 – Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας ανάκτησης φωσφόρου (Britton et al. 2010)

Τα στραγγίδια τα οποία προκύπτουν από τη διαδικασία αφυδάτωσης αποστέλλονται σε δύο δεξαμενές αποθήκευσης χωρητικότητας 1100 m³ για να λάβει χώρα η διαδικασία της εξισορρόπησης. Προηγουμένως τα εν λόγω νερά έχουν εμπλουτιστεί με χλωριούχο σίδηρο υπό τη μορφή οξέως έτσι ώστε να κατασταλεί η αύξηση του pH από τα αέρια CO₂. Μετά από την έναρξη της λειτουργίας της εγκατάστασης για την ανάκτηση φωσφόρου, τοποθετούνται φίλτρα προστασίας για την αποφυγή σχηματισμού στρουβίτη στον κεντρικό αγωγό που συνδέεται με την εγκατάσταση ανάκτησης φωσφόρου. Η σύνθεση των στραγγιδίων διαφέρει ανάλογα με τις τεχνικές αφυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα. Στην διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου εισάγονται στραγγίδια με μια παροχή που φτάνει τα 100000 gal/d (400 m³/d) με φορτία PO₄-P ενός εύρους 400-500 lb/d (182 – 227 kg/d).

Από τις δεξαμενές εξισορρόπησης τα στραγγίδια διοχετεύονται σε ειδικούς αντιδραστήρες έτσι ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της ανακυκλοφορίας. Η ανακυκλοφορία αυτών των υγρών είναι απαραίτητη έτσι ώστε να λάβει χώρα η υγροποίηση των στρωμάτων των αντιδραστήρων. Επίσης παρέχεται και χλωριούχο μαγνήσιο έτσι ώστε να υπάρχει επαρκής

συγκέντρωση μαγνησίου που είναι απαραίτητο ώστε να μεγιστοποιηθεί ο ρυθμός δέσμευσης του φωσφόρου.

Στο εσωτερικό των αντιδραστήρων υπήρχε ένας τόνος από σφαιρίδια διαμέτρου 1 mm (κοκκώδης σχηματισμός MAP) που είχαν παραχθεί από τη μονάδα παραγωγής του Edmonton Alberta στον Καναδά. Τα σφαιρίδια καλλιεργήθηκαν για μια περίοδο δύο έως τεσσάρων εβδομάδων έτσι ώστε να φθάσουν στο επιθυμητό μέγεθος. Ανάλογα με τις προτιμήσεις του εκάστοτε πελάτη ο παραγωγός μπορεί να ελέγξει το μέγεθος των σφαιριδίων αλλά και την πυκνότητά τους. Μόλις τα σφαιρίδια φτάσουν στο επιθυμητό μέγεθος απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα μέσω συγκεκριμένων μηχανισμών.

Το υδαρές προϊόν αποστέλλεται στη συνέχεια σε ειδικά δονούμενα φίλτρα με την βοήθεια των οποίων γίνεται αφαίρεση του νερού. Τα σφαιρίδια που συλλέγονται αποστέλλονται σε έναν ξηραντή και στη συνέχεια καταλήγουν σε άλλα δονούμενα ειδικά φίλτρα όπου και πραγματοποιείται διαχωρισμός και πακετάρισμα ανάλογα με το μέγεθος τους (Σχήμα 4.17).



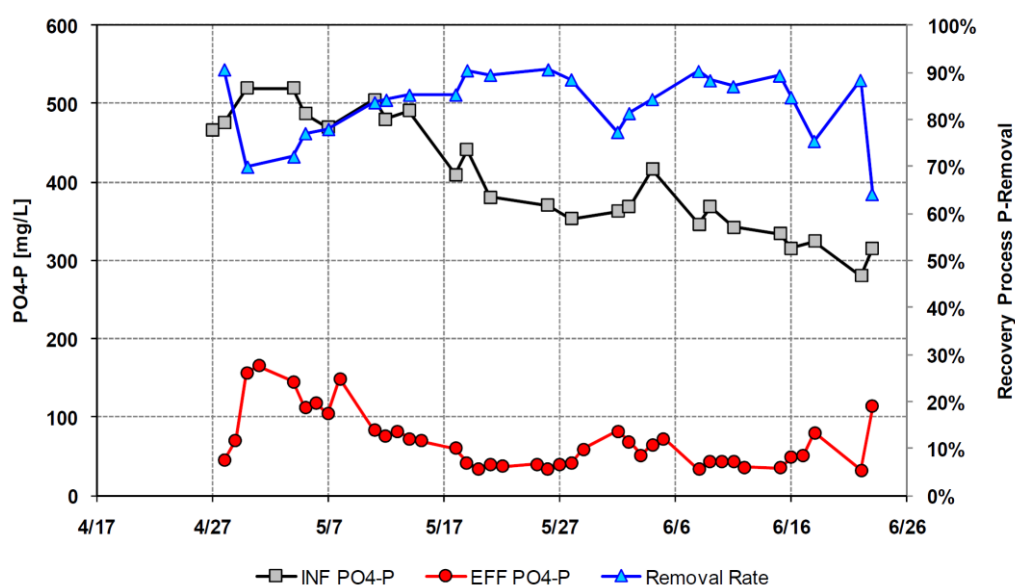
Σχήμα 4.17 – Φωτογραφία από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων και ανάκτησης φωσφόρου του Durham. Το τελικό προϊόν το οποίο προέρχεται από τον αφυγραντήρα είναι στο κάτω δεξιό μέρος της φωτογραφίας

4.2.2.2.2 Εκκίνηση και απόδοση της διαδικασίας ανάκτησης φωσφόρου

Όταν ξεκίνησε για πρώτη φορά να εφαρμόζεται και να λειτουργεί το εν λόγω σύστημα ανάκτησης φωσφόρου ξεκίνησαν να λειτουργούν ταυτόχρονα και οι τρεις αντιδραστήρες. Μετά την αρχική τροφοδότηση με προς επεξεργασία υλικό ξεκίνησε και η παροχή στραγγιδίων προς τους αντιδραστήρες καθώς επίσης και η παροχή μικρής δόσης χλωριούχου μαγνησίου έτσι ώστε να ελέγχεται η ανάπτυξη των κρυστάλλων στρουβίτη. Το πρώτο προϊόν ήταν έτοιμο μετά από δύο εβδομάδες από την έναρξη λειτουργίας του

συστήματος και έτσι στη συνέχεια την τέταρτη εβδομάδα η μονάδα ξεκίνησε να λειτουργεί 24 ώρες την ημέρα για όλες της ημέρες της εβδομάδας.

Στο σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η απόδοση φωσφόρου από τη διαδικασία ανάκτησης από την αρχή της συνεχούς λειτουργίας. Η δέσμευση του φωσφόρου κυμαίνεται από 65-90% με μέσο όρο το 83% και είναι πρωτίστως σε αλληλεξάρτηση με την δοσολογία του χλωριούχου μαγνησίου. Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών αλάτων του αντιδραστήρα κυμαίνονται από 40 έως 170 mg/L ενώ η αμμωνία κυμαίνεται σε ένα εύρος της τάξεως του 1.010-1.220 mg/L. Η μείωση της αμμωνίας ακολουθεί την ανάκτηση του φωσφόρου στις αναμενόμενες στοιχειομετρικές αναλογίες 0.45:1.0 (N/P w/w) με αποτέλεσμα να υπάρχει ένας μέσος όρος απομάκρυνσης της αμμωνίας που είναι περίπου 10%. Όταν η παραγωγή ανέρχεται στους 1.1 t/d αξιοποιείται μονάχα το 55% της θεωρητικής ικανότητας ανάκτησης του αντιδραστήρα. Αλλά μέσω των συνεχών βελτιώσεων και των μικρών αλλαγών στον τρόπο λειτουργίας του συστήματος αναμένεται αυτό το ποσοστό να φτάσει το 85%.



Σχήμα 4.18 – Απόδοση της διαδικασίας ανάκτησης φωσφόρου από φυγοκεντρισμένα υγρά κατά την λειτουργία της εγκατάστασης το 2009 (Britton et al. 2010)

Στην αρχή, το μαγνήσιο παρέχεται σε δοσολογίες χαμηλότερες από αυτές της στοιχειομετρικής αναλογίας με τον φώσφορο ώστε να αναπτυχθούν μεγαλύτερα σε μέγεθος χαλίκια (κρύσταλλοι) και να δημιουργηθεί επαρκής ποσότητα εντός των αντιδραστήρων. Μόλις οι ποσότητες εντός των αντιδραστήρων είναι τέτοιες που απαιτείται η συγκομιδή τους, παρέχεται η σωστή δοσολογία σε μαγνήσιο έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η ανάκτηση του φωσφόρου και να αυξηθούν οι δυνατότητες των αντιδραστήρων.

Η υψηλή ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος είναι απαραίτητη λόγω του ότι το προϊόν πρέπει να πωληθεί στη μέγιστη δυνατή τιμή έτσι ώστε να διασφαλιστεί και η βιωσιμότητα της εγκατάστασης. Σχετικά με την υψηλή ποιότητα του προϊόντος αναφερόμαστε στην καθαρότητα των σφαιριδίων δηλαδή στην ελαχιστοποίηση της παρουσίας ανόργανων και οργανικών ουσιών εντός των σφαιριδίων. Επίσης κάνοντας λόγο για υψηλή ποιότητα

αναφερόμαστε και στο μέγεθος των σφαιριδίων, στην πυκνότητά τους αλλά και στη χαμηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων εντός αυτών. Χωρίς την πρότερη επεξεργασία νερών που είχαν υποστεί φυγοκέντριση, η μεταβλητότητα της σύνθεσής τους αποτελούσε μια ιδιαίτερα σημαντική ανησυχία. Τα στραγγίδια περιέχουν κατά μέσο όρο 1500 mg/L TSS, 600 mg/L BOD, 1200 mg/L νιτρική αμμωνία αλλά και 300-500 mg PO₄-P/L. Τα στραγγίδια δεν έχουν υποστεί επεξεργασία πριν διοχετευθούν στους αντιδραστήρες ανάκτησης φωσφόρου αλλά τα νερά από τις αντίστοιχες δεξαμενές αναμιγνύονται, πράγμα το οποίο παρεμποδίζει την υδαρή φάση να εισέλθει στους αντιδραστήρες. Στη μονάδα επεξεργασίας γίνεται χρήση πολυμερούς υγρού κατιόντων κατά την διαδικασία της αφυδάτωσης και τα στραγγίδια εμφανίζουν κατά περίπτωση ορατά πολυμερή κατάλοιπα. Από τη λειτουργία της εγκατάστασης παράγονται καθαρά, λευκά σφαιρίδια τα οποία δεν περιέχουν οργανικά εγκλείσματα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια φωτογραφία (Σχήμα 4.19) με το εν λόγω προϊόν καθώς επίσης και ένας πίνακας (Πίνακας 4.4) με την ανάλυση του προϊόντος για την περιεκτικότητά του σε βαρέα μέταλλα.



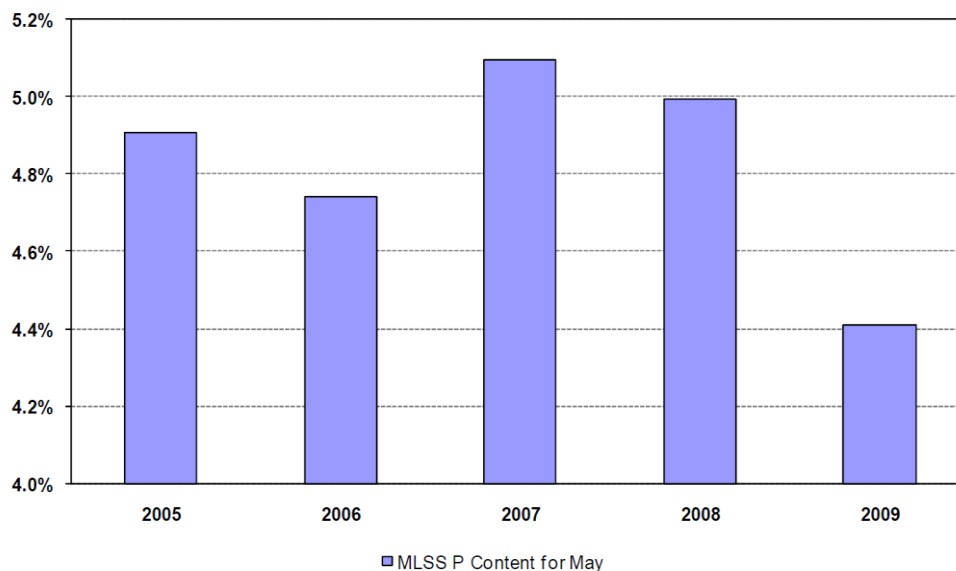
Σχήμα 4.19 – Φωτογραφίες του παραγόμενου προϊόντος φωσφόρου

Πίνακας 4.4 – Ανάλυση προϊόντος στρουβίτη (Britton et al. 2010)			
Παράμετρος		Μετρήσεις	Όρια Κανονισμών
Άζωτο	% N	5.00-5.75	-
Ολικός Φώσφορος	% P ₂ O ₅	27.55-28.5	-
Ποτάσα	% P ₂ K	<0.01	-
Αρσενικό	mg/kg	BDL (0.5)	364
Κάδμιο	mg/kg	BDL (0.1)	280
Κοβάλτιο	mg/kg	BDL (0.1)	86800
Μόλυβδος	mg/kg	BDL (1.2)	1708
Μολυβδένιο	mg/kg	BDL (1.0)	1176
Νικέλιο	mg/kg	0.3	7000
Σελένιο	mg/kg	BDL (5.5)	728
Ψευδάργυρος	mg/kg	3.3	11760
Υδράργυρος	mg/kg	BDL (0.05)	28
Χαλκός	mg/kg	0.9	N/A
Ολικά κολοβακτηρίδια	MPN/1g	BDL (<2)	N/A
Κολοβακτηρίδια κοπράνων	MPN/1g	BDL (<2)	N/A
Σαλμονέλα	/4g	Αρνητικό	N/A

4.2.2.2.3 Επιπτώσεις της λειτουργίας του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου στη γενικότερη απόδοση της εγκατάστασης

Σε γενικές γραμμές η συγκεκριμένη διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου δεσμεύει περίπου το 83% του φωσφόρου και ένα 10% αζωτούχας αμμωνίας. Γενικά ανακτάται το 20% του εισρέοντος φωσφόρου στη μονάδα φωσφόρου καθώς επίσης και το 1.5% του αζώτου. Όταν συγκρίνουμε στο πόσο συνέβαλαν τα στραγγίδια λόγω αφυδάτωσης στα φορτία της

δευτεροβάθμιας επεξεργασίας πριν και μετά την ανάκτηση του φωσφόρου το ανακυκλούμενο φορτίο μειώνεται από 55% σε 9%. Το φορτίο της ανακυκλούμενης αζωτούχας αμμωνίας μειώνεται από 13% σε 11%. Το περιεχόμενο του αναμιγμένου φωσφόρου μειώνεται από 4.9% σε 4.1%. Το σχήμα 4.20 παρουσιάζει τη σύγκριση του MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids) φωσφόρου κατά την διάρκεια ενός μηνός απεικονίζοντας τη μείωση σε περιεχόμενο φώσφορο.



Σχήμα 4.20 – Σύγκριση στον περιεχόμενο φώσφορο MLSS

Μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα συνεχούς λειτουργίας η εξάρτηση της κυρίως ροής BNR της μονάδας με την απόδοση του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου γίνεται ξεκάθαρη. Η διαδικασία βιολογικής αφαίρεσης του φωσφόρου προσαρμόζεται αρκετά γρήγορα στα χαμηλότερα φορτία εισερχόμενης ροής φωσφόρου της εγκατάστασης BNR. Αυτή η εξέλιξη στη λειτουργία του σταθμού αναβαθμίζει τη λειτουργία του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου από μια απλά ευεργετική διαδικασία που μπορεί να λειτουργήσει επικουρικά σε μια απαραίτητη για την λειτουργία της εγκατάστασης διαδικασία, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί συμμόρφωση με όλους τους σχετικούς κανονισμούς.

Πλέον στην εγκατάσταση η απόδοση της αφαίρεσης του φωσφόρου εξαρτάται από τη διαδικασία ανάκτησης του φωσφόρου και την ελάττωση του ανακυκλούμενου φορτίου. Χωρίς την ελάττωση του ανακυκλούμενου φορτίου οι δευτεροβάθμιες εκροές PO_4-P αυξάνονται, πράγμα το οποίο απαιτεί την προσθήκη περισσότερων χημικών που απαιτούνται ώστε να υπάρξει συμμόρφωση με τις απαιτήσεις των κανονισμών. Όσο μεγαλύτερες δόσεις χημικών προστίθενται στο σύστημα τόσο λιγότερος φώσφορος μπορεί να ανακτηθεί και αυτό συμβαίνει διότι αυτός δεσμεύεται σε ιζήματα κατά την διαδικασία της επεξεργασίας στις δεξαμενές χώνευσης. Εκτός των άλλων, πρέπει να σημειωθεί πως μεγαλύτερες δόσεις χημικών απαιτούν υψηλότερες δόσεις ασβέστη ώστε να αντισταθμιστεί η επιπλέον κατανάλωση αλκαλικότητας από τα χημικά. Το ασβέστιο το οποίο προστίθεται μαζί με τον ασβέστη προκαλεί καθίζηση του φωσφόρου. Γι' αυτό τον λόγο δημιουργούνται προβλήματα στη λειτουργικότητα του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία προβλημάτων στα έσοδα που εξασφαλίζονται από τη μέθοδο.

Με άλλα λόγια, η απόδοση της ποσότητας που παράγεται εξαρτάται από την ποσότητα του ανακτώμενου φωσφόρου στη διαδικασία αφυδάτωσης. Υψηλότερες δόσεις χημικών εντός των υγρών ροών μειώνουν την ποσότητα του φωσφόρου που είναι δυνατόν να ανακτηθεί.

4.2.2.2.4 Λειτουργία της εγκατάστασης και συντήρηση

Κατά την περίοδο που η εγκατάσταση τίθεται πρώτη φορά σε λειτουργία το προσωπικό το οποίο την λειτουργεί είναι κυρίως μηχανικοί και ειδικοί επιστήμονες οι οποίοι διαθέτουν πολύ καλή γνώση του συστήματος. Τα όποια προβλήματα υπάρχουν κατά την διάρκεια αυτής της περιόδου είναι κατά κύριο λόγο συσχετισμένα με συγκεκριμένα κομμάτια εξοπλισμού της εγκατάστασης και τυπικά προβλήματα τα οποία συναντώνται κατά την έναρξη της λειτουργίας τέτοιων εγκαταστάσεων αντίστοιχης κλίμακας και περιπλοκότητας. Οι βασικές εργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα μετά την εκκίνηση της εγκατάστασης περιλαμβάνουν:

- Παρακολούθηση των διαδικασιών: η παρακολούθηση των διαδικασιών κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της εγκατάστασης δεν διαφέρει και πολύ από αντίστοιχες μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και περιλαμβάνει την παρακολούθηση της εγκατάστασης μέσω του προγράμματος SCADA, γρήγορη ανταπόκριση σε πιθανούς συναγερμούς του συστήματος και συχνούς ελέγχους του εξοπλισμού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση είχε εγκατασταθεί και ένα σύστημα παρακολούθησης με κάμερες έτσι ώστε για τους διάφορους ελέγχους της εγκατάστασης να μην χρειάζεται από το προσωπικό να περπατά μεγάλες αποστάσεις και να χάνει χρόνο.
- Γέμισμα της δεξαμενής χλωριούχου μαγνησίου: το χλωριούχο μαγνήσιο παραδίδεται ως διάλυμα μέσω μιας δεξαμενής και αποθηκεύεται σε δύο άλλες δεξαμενές χωρητικότητας 19 m³ και από εκεί παρέχεται στην ημερήσια δεξαμενή.
- Αφαίρεση των γεμάτων τεμαχίων με το παραγόμενο προϊόν και τοποθέτηση νέων τεμαχίων προς γέμισμα: όταν η εγκατάσταση λειτουργεί στο μέγιστο των δυνατοτήτων της μπορεί να παράγει προϊόν φωσφόρου από μια έως και δύο σακούλες των 900 kg την ημέρα. Εκτός των άλλων τα υγροποιημένα στρώματα τα οποία χρησιμοποιούνται στη διαδικασία έχουν την ικανότητα να αποθηκεύουν αρκετούς τόνους του προϊόντος έτσι ώστε κατά τα Σαββατοκύριακα να μην χρειάζεται να γίνει αποκομιδή του προϊόντος και έτσι να μην υπάρχει πρόβλημα με τις βάρδιες του προσωπικού. Επιπλέον υπάρχει και ένα ειδικό σιλό αποθήκευσης το οποίο μπορεί να αποθηκεύσει μέχρι και 4 t προϊόντος φωσφόρου.

Στην εγκατάσταση ο εξοπλισμός ο οποίος χρειάζεται κατά κύριο λόγο συντήρηση είναι οι διάφορες αντλίες, ο εξοπλισμός ανάλυσης των λυμάτων, οι βαλβίδες κλπ.

Προσοχή θα πρέπει να δοθεί στο σχηματισμό στρουβίτη σε ορισμένες σωληνώσεις (Σχήμα 4.21). Αλλά τέτοιοι σωλήνες μπορούν να αντικατασταθούν με σωλήνες PVDF (Polyvinylidene Fluoride) οι οποίοι έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά επιφανείας που δεν επιτρέπουν τη δημιουργία στρουβίτη. Σε περιπτώσεις φυσικά που δεν είναι δυνατή η αντικατάσταση κάποιου σωλήνα με PVDF τότε θα πρέπει να γίνεται προσεκτική συντήρηση με την αφαίρεση των επικαθίσεων του στρουβίτη από τα τοιχώματα της σωλήνωσης.



Σχήμα 4.21 – Σχηματισμός επικαθίσεων στρουβίτη εντός των σωληνώσεων της εγκατάστασης

Υπολογίζεται επίσης ότι για τη λειτουργία του συστήματος ανάκτησης του φωσφόρου καθώς επίσης και για την αποκομιδή του παραγόμενου προϊόντος απαιτούνται περίπου 5 εργατώρες την εβδομάδα.

4.2.2.2.5 Οικονομικά στοιχεία της εγκατάστασης

Το συνολικό κόστος της εγκατάστασης του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου ήταν 2.5 εκατομμύρια δολάρια. Όντας η πρώτη εγκατάσταση τέτοιου τύπου ο κατασκευαστής παρείχε από τη μεριά του σημαντικά μειωμένες τιμές έτσι ώστε να ελαττωθεί η περίοδος απόσβεσης του αρχικού κεφαλαίου. Το κόστος για το κτίριο της εγκατάστασης δεν συμπεριλαμβάνεται για τον απλό λόγο ότι χρησιμοποιήθηκε ένα ήδη υπάρχον κτίριο της ευρύτερης εγκατάστασης της μονάδας. Στο αρχικό κόστος όμως συμπεριλαμβάνεται ο επανασχεδιασμός του κτηρίου, η εγκατάσταση γραμμών σωληνώσεων (500 m) για τα στραγγίδια καθώς και για την παροχή χλωριούχου μαγνησίου. Για να πραγματοποιηθεί απόσβεση του αρχικού κόστους μέσα σε μια περίοδο έξι ετών θα πρέπει ο συνδυασμός από διάφορες εξοικονομήσεις μαζί με τα έσοδα από τις πωλήσεις να αντιστοιχούν σε ένα σύνολο \$US 40 000 τον μήνα κάνοντας την υπόθεση ότι το επιτόκιο θα είναι της τάξεως του 5%. Έχοντας μια παραγωγή 35 t προϊόντος ανά μήνα οι απαιτούμενες πωλήσεις για να γίνει η απόσβεση σε 6 χρόνια ανέρχονται σε \$US 1150 χωρίς να συμπεριλαμβάνεται στην παραπάνω τιμή το λειτουργικό κόστος και το κέρδος. Το λειτουργικό κόστος καθώς και το κόστος συντήρησης συμπεριλαμβάνουν το κόστος της ενέργειας για την λειτουργία της εγκατάστασης (\$US 0.08/kWh), το εργασιακό κόστος (~\$US 50/t προϊόντος) αλλά και οι εργατώρες (\$US 45/h) και το κόστος της χρήσης χλωριούχου μαγνησίου.

Λόγω του είδους του έργου και της απόρρητης σύμβασης μεταξύ δημοσίου και κατασκευαστή δεν ήταν δυνατή η συγκέντρωση περαιτέρω οικονομικών στοιχείων που αφορούσαν την λειτουργία της εγκατάστασης.

4.2.2.2.6 Αξιολόγηση του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου ως βιώσιμη επιλογή

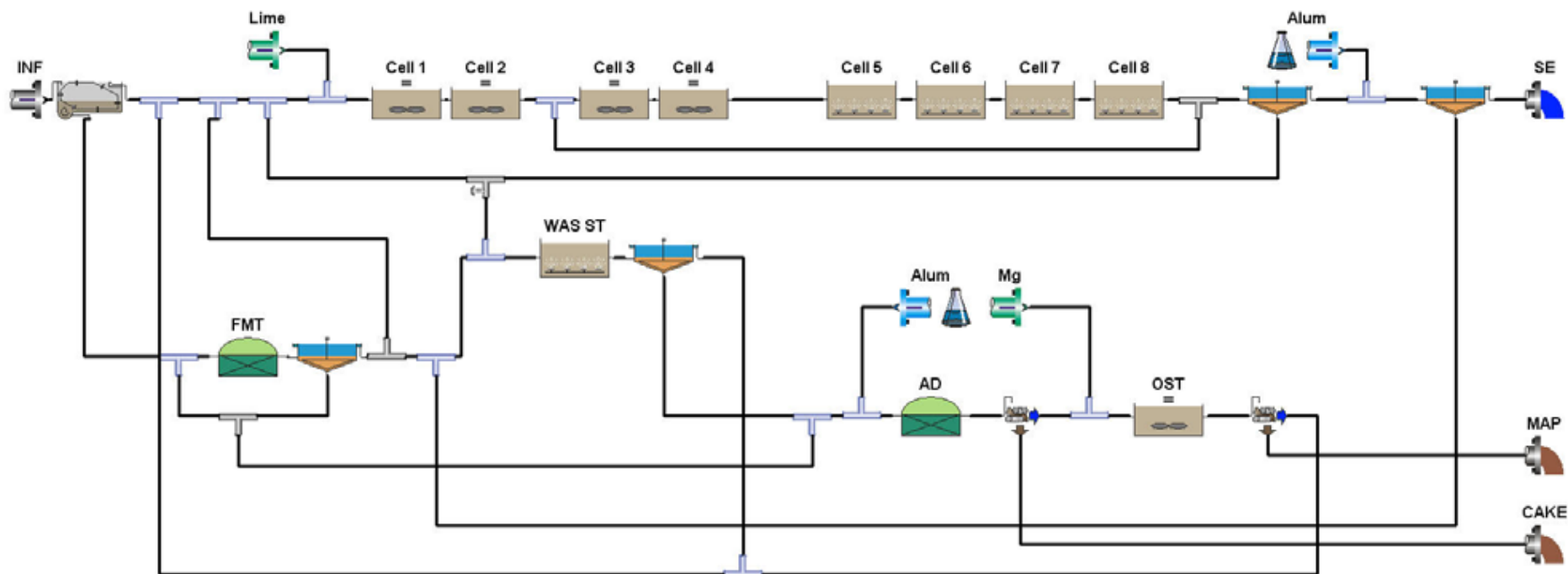
Πέραν των διαφόρων οικονομικών παραμέτρων που μπορεί να χρησιμοποιηθούν έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου αποτελεί μία βιώσιμη επιλογή, πρέπει να γίνεται και αξιολόγηση της διαδικασίας επεξεργασίας των λυμάτων για την ανάκτηση του φωσφόρου. Αυτή η αξιολόγηση μπορεί να γίνει σύμφωνα με τα παρακάτω:

- Να υπολογιστεί η απόδοση του προϊόντος
- Να πραγματοποιηθεί εξομίωση της διαδικασίας ανάκτησης φωσφόρου και του πως αυτή επηρεάζει τη λειτουργία της εγκατάστασης και την ισορροπία στις μάζες των λυμάτων που υφίστανται επεξεργασία
- Να γίνει προσδιορισμός της ικανότητας του μοντέλου λειτουργίας να προβλέπει πιθανές αλλαγές στη διαδικασία επεξεργασίας και στην απόδοση του προϊόντος
- Να γίνει διερεύνηση του κατά πόσο μπορεί να αυξηθεί η απόδοση του προϊόντος

Στην περίπτωση της εγκατάστασης του Durham πριν γίνει η κατασκευή του συστήματος πραγματοποιήθηκε εξομίωση της λειτουργίας της εγκατάστασης μέσω ειδικών μοντέλων, τόσο λαμβάνοντας υπ' όψιν τη λειτουργία με το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου όσο και χωρίς αυτό. Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξομίωσης και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα μετρήσεων που λήφθηκαν από την κανονική λειτουργία της εγκατάστασης τον Μάιο του 2009.

Παρά τη μικρή χρονική περίοδο που λειτουργούσε η εγκατάσταση με το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου, οι μετρήσεις που ελήφθησαν ήταν αξιοσημείωτα κοντά σε αυτές του μοντέλου εξομίωσης. Ειδικότερα το σύστημα ανάκτησης φωσφόρου δουλεύει πολύ καλύτερα στην πραγματικότητα από ότι στο μοντέλο. Ακόμα όμως δεν έχει αποσαφηνιστεί εάν αυτό οφειλόταν στην κινητικότητα των ΡΑΟ (Polyphosphate-accumulating organisms), στην καθίζηση φωσφορικού ασβεστίου στην αναερόβια ζώνη ή στη μεγαλύτερη ανάπτυξη των οργανισμών που σχετίζονται με την αφαίρεση του φωσφόρου.

Η τιμή απόδοσης του προϊόντος στο μοντέλο ήταν 10% υψηλότερη από την πραγματική απόδοση που υπήρξε κατά τη λειτουργία του συστήματος ανάκτησης φωσφόρου. Παρόλα αυτά το ποσό του φωσφόρου, το οποίο αφαιρέθηκε από τα στραγγίδια ήταν συγκρίσιμο με το ποσό του μοντέλου. Η διαφορά που αναφέρθηκε παραπάνω οφείλεται στο βαθμό απόδοσης του δεσμευόμενου φωσφόρου. Ορισμένοι από τους μικρότερους κρυστάλλους του στρουβίτη «χάνονταν» κατά την διαδικασία της αφυδάτωσης. Στο σχήμα 4.22 που ακολουθεί παρουσιάζεται το μοντέλο της εγκατάστασης του Durham.



Σχήμα 4.22 – Μοντέλο εξομοίωσης της εγκατάστασης με σύστημα ανάκτησης φωσφόρου

Πίνακας 4.5 – Σύγκριση τιμών μεταξύ των μετρήσεων της πραγματικής εγκατάστασης και του μοντέλου εξομοίωσης (Britton et al. 2010)			
Παράμετρος		Τιμή Μοντέλου	Τιμή πραγματικότητας
Απόδοση παραγωγής	Kg/d	2400	2200
Δευτερεύουσες ροές PO ₄	mg/L	0.1	0.2
Μείωση φωσφόρου MLSS	%	1	12
Μείωση στο φορτίο ανακύκλωσης P	%	97	83
Ξήρανση PO ₄	mg/L	452	430
Εκροές OSTARA PO ₄	mg/L	16	76
Ανάκτηση φωσφόρου (προϊόν)	% φωσφόρου εισροής	21 %	17 %

Συμπερασματικά, η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων του Durham στο Oregon των ΗΠΑ, η οποία λειτούργησε μαζί με σύστημα ανάκτησης φωσφόρου όπως αυτό περιγράφηκε πιο πάνω κατάφερε να αφαιρέσει το 83% του φωσφόρου στον κύκλο επεξεργασίας αφυδάτωσης ενώ παράγαγε 1.1 ton/d αποξηραμένου προϊόντος που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία λιπασμάτων.

Στους τρεις πρώτους μήνες της λειτουργίας του συστήματος αξιοποιήθηκε μόνο το 60% της ικανότητας των αντιδραστήρων. Στη συνέχεια το ποσοστό αυτό αυξήθηκε στο 83%. Πλήρης αξιοποίηση του 100% της ικανότητας των αντιδραστήρων δεν είναι δυνατή λόγω των απαραίτητων διακοπών της λειτουργίας της εγκατάστασης και του συστήματος για τις απαραίτητες επιθεωρήσεις αλλά και για λόγους συντήρησης.

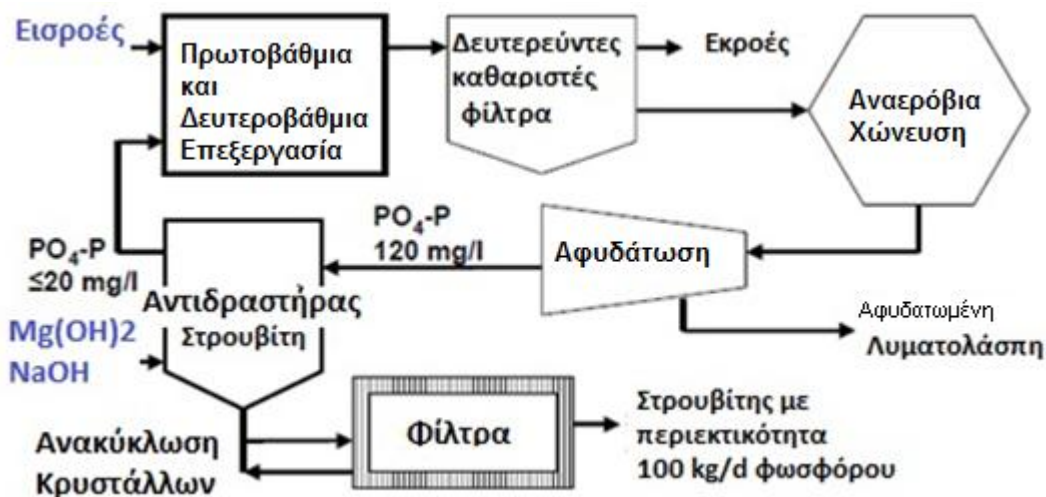
4.2.3 Η διαδικασία Phosnix

Η διαδικασία PHOSNIX αναπτύχθηκε στην Ιαπωνία από την εταιρεία Unitika Ltd Environmental and Engineering Div. Η όλη διαδικασία είναι επί μιας παράλληλης ροής όπου η επεξεργασία μπορεί να γίνει σε διάφορα σημεία όπως είναι ο χωνευτής ή η μονάδα αφαίρεσης φωσφόρου. Η μέθοδος αρχικά εφαρμόστηκε στη λίμνη Shinji Eastern Clarification Center of Shimane Prefecture (SECC) στην Ιαπωνία από το 1998. Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζονται οι δύο αντιδραστήρες Phosnix στο SECC της Ιαπωνίας όπου ο μεγαλύτερος αντιδραστήρας επεξεργάζεται 500 m³/d και ο μικρότερος 150 m³/d. Η μέθοδος Phosnix μπορεί να επεξεργαστεί ροές φωσφόρου της τάξεως των 100 – 150 mg/l, ανακτώντας το 80-90% του PO₄-P υπό τη μορφή στρουβίτη. Επίσης ένας ακόμα αντιδραστήρας λειτουργεί ήδη από το 2000 στην Osaka South Ace Centre.



Σχήμα 4.23 – Η εγκατάσταση που λειτουργεί με την μέθοδο Phosnix στην λίμνη Shinji Eastern Clarification Center of Shimane Prefecture (SECC) στην Ιαπωνία (Nawa 2009)

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.24 τα λύματα τα οποία εισάγονται στον αντιδραστήρα είναι σε υγρή φάση επεξεργασμένα από λυματολάσπη από την οποία και αφαιρέθηκαν και περιέχουν περίπου 120 mg/l φωσφόρου PO₄-P.



Σχήμα 4.24 – Σχεδιάγραμμα λειτουργίας μεθόδου Phosnix (Nawa 2009)

Η ποσότητα του κατακρημνισμένου φωσφόρου 100 kg/d είναι για μονάδα επεξεργασίας με δυνατότητα επεξεργασίας 1000 m³/d. Αυτή η εκροή από τον αντιδραστήρα Phosnix μεταφέρεται στην αρχή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων (Nawa 2009). Η εν λόγω διαδικασία μειώνει την ανάγκη για χρήση χημικών κατακρήμνισης κατά τη διαδικασία επεξεργασίας της ενεργού ιλύος αλλά και μειώνει επίσης και τα χημικά τα οποία απαιτούνται στην διαδικασία αφυδάτωσης της λυματολάσπης (Ueno and Fuji 2001).

Η λυματολάσπη που βρίσκεται σε υγρή φάση εισάγεται στον πυθμένα της δεξαμενής επεξεργασίας και εισάγονται επίσης και χημικά όπως είναι το υδροξείδιο του νατρίου και το Mg(OH)₂ ώστε να γίνει ρύθμιση της τιμής του pH γύρω στο 8.5 – 8.8 (Nawa 2009). Στη συνέχεια κρύσταλλοι δημιουργούνται και βυθίζονται στο κάτω μέρος της δεξαμενής από όπου και αφαιρούνται περιοδικά. Οι κρύσταλλοι με την πιο καθαρή μορφή εισάγονται και πάλι στην δεξαμενή ώστε να χρησιμοποιηθούν ως υλικό σποράς δηλαδή ως υλικό που θα βοηθήσει στη δημιουργία και άλλων κρυστάλλων. Σφαιρίδια στρουβίτη διαμέτρου 0.5 – 1.0 mm σχηματίζονται εντός δέκα ημερών. Το προϊόν υπόκειται σε αφυδάτωση για 24 ώρες σε ειδικά συστήματα. Η περιεκτικότητα σε νερό του τελικού προϊόντος είναι μικρότερη από 10% (Nawa 2009).

Ο παραγόμενος στρουβίτης πωλείται σε εταιρείες παραγωγής λιπασμάτων σε τιμή που αγγίζει τα 250 €/t. Το κόστος μεταφοράς συνήθως καλύπτεται από τον πελάτη. Η εταιρεία μπορεί επίσης και αναμιγνύει το προϊόν του στρουβίτη μαζί με άλλα υλικά καθώς και κάλιο ώστε να παράγει λιπάσματα τα οποία πωλούνται σε συσκευασίες των 20 kg για 100 έως 200 ευρώ η μία (CEEP 2001). Η εξοικονόμηση που επιτυγχάνεται από τη χρήση της μεθόδου για την ανάκτηση του φωσφόρου υπολογίζεται στα 171 000 ευρώ ανά έτος. Ο υπολογισμός έχει γίνει λαμβάνοντας ως τιμή για τον στρουβίτη 210 €/t. Η εταιρεία ισχυρίζεται πως στην εγκατάστασή της για μια επεξεργαζόμενη ποσότητα 500 m³/d που περιέχει 50 mg/l PO₄-P είχε κόστος 70 £/d (85 €/d) συμπεριλαμβανομένου και του κόστους συντήρησης (Stratful et al. 1999). Οι συγκεκριμένες τιμές είναι αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με τις τιμές άλλων μονάδων επεξεργασίας οι οποίες όμως λειτουργούν με χημικές μεθόδους αφαίρεσης του φωσφόρου (284 €/d).

4.3 Διαδικασίες υγρής φάσης με χρήση χημικών

4.3.1 Η διαδικασία Seaborne

Η διαδικασία Seaborne αποτελείται από ένα πολύπλοκο σύστημα λειτουργικών διαδικασιών, που την καθιστούν κατάλληλη ώστε να είναι δυνατή η ανάκτηση θρεπτικών συστατικών από διάφορες βιομάζες, όπως είναι τα ακάθαρτα νερά των βιολογικών καθαρισμών, η κοπριά και τα γεωργικά λύματα. Αναπτύχθηκε από μια γερμανική εταιρεία την Seaborne Environmental Research Laboratory (EPM AG). Η πρώτη εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα της εν λόγω μεθόδου πραγματοποιήθηκε στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Gifhorn στην Γερμανία. Πριν την εφαρμογή της μεθόδου η επεξεργασμένη λυματολάσπη που παρήγαγε η εγκατάσταση χρησιμοποιούνταν στη γεωργία ως λίπασμα αλλά λόγω της άποψης της κοινής γνώμης σχετικά με τα τοξικά υπολείμματα που ενδεχομένως και κατά περίπτωση να υπάρχουν (εάν δεν έχει γίνει σωστή επεξεργασία) στην λυματολάσπη η ζήτηση ήταν μικρή (Bayerle 2009).

Η εγκατάσταση στο Gifhorn εμφανίζει εισροή λυμάτων $6500\text{m}^3/\text{d}$ η οποία αντιστοιχεί σε πληθυσμό 50 000 ατόμων. Η δευτεροβάθμια επεξεργασία των λυμάτων αποτελείται από τρεις δεξαμενές ενεργού υλίου (2900 m^3 η κάθε δεξαμενή) καθώς και τρεις δεξαμενές καθαρισμού (2700 m^3 η κάθε δεξαμενή). Οι δεξαμενές χώνευσης έχουν χωρητικότητα 2000 m^3 η κάθε μια και είχαν κατασκευαστεί από το 1972 (Bayerle 2009). Η εισροή προς τους χωνευτές είναι $60\text{ m}^3/\text{d}$ από τα πρωτοβάθμια λύματα, $60\text{ m}^3/\text{d}$ από δευτεροβάθμια λύματα και $20\text{ m}^3/\text{d}$ από λύματα προερχόμενα από βιομηχανίες τροφίμων.



Σχήμα 4.25 – Εσωτερικό της μονάδας ανάκτησης φωσφόρου στο Gifhorn της Γερμανίας (Seaborne brochure, Hermann, BAFU 2009)

4.3.1.1 Ανάπτυξη της διαδικασίας

Η κατασκευή της εγκατάστασης όπου θα εφαρμοζόταν η εν λόγω διαδικασία ξεκίνησε από το 2003 και ολοκληρώθηκε το 2004. Όλο το έργο πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το τεχνικό πανεπιστήμιο του Braunschweig και το πανεπιστήμιο του Ανόβερου. Η εγκατάσταση τέθηκε σε πλήρη λειτουργία το 2005 και υπήρξε μια δοκιμαστική περίοδος η οποία και κράτησε δύο χρόνια. Στο σχήμα 4.25 παρουσιάζεται μέρος του εσωτερικού της μονάδας επεξεργασίας. Στη φωτογραφία φαίνονται οι δεξαμενές φυγοκέντρισης αλλά και οι δεξαμενές κατακρήμνισης, ενώ επίσης φαίνεται και η δεξαμενή στην οποία γίνεται αφαίρεση των βαρέων μετάλλων.

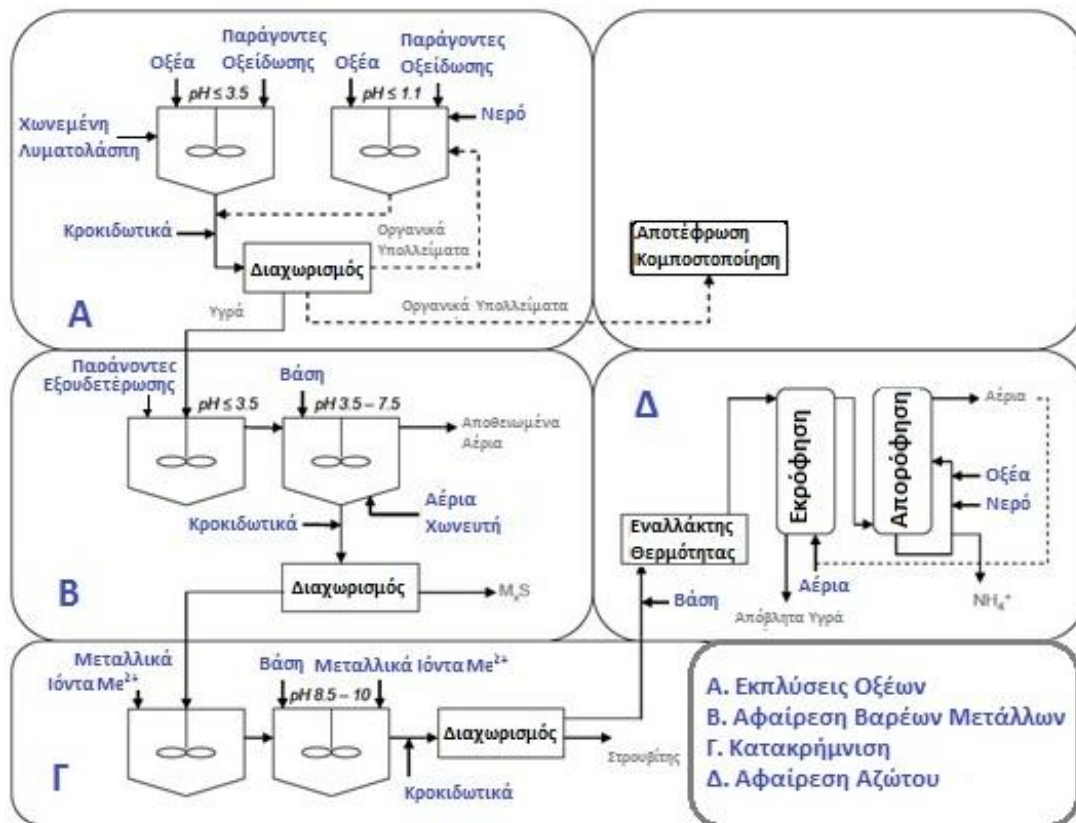
Πίνακας 4.6 – Διαφορές ανάμεσα στην αρχική και τελική διαδικασία που εφαρμόστηκε στην μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Gifhorn της Γερμανίας (Bayerle 2009)	
Έκδοση Ευρεσιτεχνίας	Διαδικασία Gifhorn
Εκπλύσεις οξέων	
Ανακυκλοφορία μεταξύ δύο μονάδων με διαφορετικό pH	Η τιμή του pH είναι 2, αλλά λόγω της αυξημένης τιμής του θεικού οξέος χρησιμοποιείται pH 4.5-5
Η έκδοση της ευρεσιτεχνίας δεν περιλαμβάνει κάποια επεξεργασία των οργανικών κατάλοιπων αλλά προτείνει να γίνεται αποτέφρωση	Τα κατάλοιπα δεν είναι δυνατό να αποτεφρωθούν λόγω της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιείται κομποστοποίηση αντ' αυτού
Χρησιμοποιούνται μέσα οξείδωσης	Δεν χρησιμοποιούνται
Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	
Ρύθμιση του pH μέσω βάσεων, προτιμάται NaOH	Οι υψηλές τιμές του pH του προηγούμενου βήματος μειώνουν τις απαιτήσεις για χρήση βάσεων
Τα αέρια του χωνευτή χρησιμοποιούνται για να πραγματοποιηθεί άμεση κατακρήμιση των βαρέων μετάλλων καθαρίζοντας έτσι τα αέρια από τα σουλφίδια	Na ₂ S αντικαθιστά το αέριο της δεξαμενής χώνεψης
Διαχωρισμός	Διαχωρισμός μέσω φίλτρων band
Κατακρήμιση	
Me ²⁺ , προτιμάται MgO για την κατακρήμιση	MgO αναμειγνύεται με νερό παράγοντας Mg(OH) ₂
Απογύμνωση	
Η μονάδα απογύμνωσης παράγει ροές πλούσιες σε αμμωνία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν από την βιομηχανία λιπασμάτων	Η μονάδα απογύμνωσης δεν χρησιμοποιείται λόγω προβλημάτων από την κατακρήμιση ασβεστίου

4.3.1.2 Περιγραφή της διαδικασίας

Όλη η διαδικασία αποτελείται από τρία βασικά βήματα τα οποία και παρουσιάζονται στο σχήμα 4.26. Το πρώτο βήμα είναι οι εκπλύσεις οξέων, το δεύτερο σχετίζεται με την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων και στο τελευταίο βήμα γίνεται η κατακρήμιση του στρουβίτη. Λόγω προβλημάτων που σχετίζονται με την κατακρήμιση ασβεστίου, η μονάδα στην οποία λάμβανε χώρα η απομάκρυνση της αμμωνίας εμφανίζει κάποια προβλήματα οπότε και η πλούσια σε αμμωνία ροή των επεξεργασμένων λυμάτων επιστρέφει ξανά στην αρχή της διαδικασίας (Bayerle 2009). Οι συγκεντρώσεις αζώτου και φωσφόρου για τις οποίες έχει σχεδιαστεί να λειτουργεί όλη η διαδικασία είναι 1800 mg/l και 1000 mg/l αντίστοιχα (Bayerle 2009).



Σχήμα 4.26 – Διάγραμμα ροής της διαδικασίας Seaborne (Bayerle 2009)



Σχήμα 4.27 – Σχεδιάγραμμα της χρησιμοποιούμενης διαδικασίας (Vesterager, 2009)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.27, στο βήμα των εκπλύσεων με οξέα η λυματολάσπη, η οποία έχει υποστεί χώνευση, αναμιγνύεται με H_2SO_4 και H_2O_2 ο οποίος είναι παράγοντας οξειδωσις οπότε και το pH λαμβάνει την τιμή 3.5 αλλά και χαμηλότερα. Ο παράγοντας οξειδωσις αν και δεν είναι υποχρεωτικό να υπάρχει στην διαδικασία, βελτιώνει τη διάλυση των βαρέων μετάλλων αλλά και του φωσφόρου. Στην περίπτωση όπου γίνεται χρήση του παράγοντα οξειδωσις τότε αυτός μπορεί να προστίθεται ταυτόχρονα μαζί με τα υπόλοιπα οξέα αλλά φυσικά και μετά από αυτά. Στη συνέχεια το εν λόγω μίγμα υφίσταται επεξεργασία σε μια άλλη δεξαμενή η οποία είναι ρυθμισμένη να έχει pH 1.1 έτσι ώστε να πραγματοποιείται εκτενής διάλυση των βαρέων μετάλλων και του φωσφόρου (Vesterager 2009). Η διαδικασία στην εγκατάσταση του Giffhorn διαθέτει μόνο ένα βήμα εκπλύσεως οξέων στο οποίο το pH της επεξεργασίας είναι 2. Για να επιτευχθεί η συγκεκριμένη τιμή απαιτούνται 7.4 l/m^3 θεικού οξέως. Για λόγους εξοικονόμησης, το pH το οποίο υπάρχει όταν λειτουργεί η όλη διαδικασία είναι 4.5-5 έτσι ώστε να απαιτούνται μόνο 4.5 l/m^3 θεικού οξέως, μιας και σε σχέση με την έναρξη του έργου οι τιμές των διάφορων χημικών έχουν σχεδόν διπλασιαστεί (Bayerle 2009). Μετά από δύο ώρες επεξεργασίας τα μέρη της επεξεργασμένης λυματολάσπης τα οποία και δεν διαλύθηκαν κατά το προηγούμενο βήμα μεταφέρονται στις δεξαμενές φυγοκέντρισης. Στη φυγοκέντριση για να βελτιωθεί η διάλυση και ο διαχωρισμός στοιχείων της λυματολάσπης προστίθενται και κροκιδωτικά. Τα υπολείμματα αυτού του βήματος μπορούν στη συνέχεια είτε να υποστούν αποτέφρωση, είτε κομποστοποίηση αλλά ακόμα και θερμική επεξεργασία ώστε να αποξηρανθούν.

Σε pH 4.5-5 η διαδικασία διαλύει το 50% του ολικού φωσφόρου αλλά χωρίς να μεταφέρει σημαντικές ποσότητες βαρέων μετάλλων στην υγρή φάση της επεξεργασίας. Το μεγαλύτερο μέρος των βαρέων μετάλλων διαλύεται κατά τις εκπλύσεις με οξέα.

Η υγρή φάση στην οποία περιέχεται και ο διαλυμένος φώσφορος, το άζωτο αλλά και τα βαρέα μέταλλα κατευθύνεται προς τις δεξαμενές επεξεργασίας αφαίρεσης βαρέων μετάλλων (removal of heavy metals, RoHM). Από τη στιγμή που το pH είναι ήδη ρυθμισμένο στα 4-4.5, δεν απαιτείται επιπλέον δόση NaOH. Η αφαίρεση των βαρέων μετάλλων δεν πραγματοποιείται από την εκμετάλλευση των αερίων που προέρχονται από τις δεξαμενές χώνευσης, διαδικασία η οποία είχε σχεδιαστεί στην αρχική μέθοδο Seaborne, αλλά κάνοντας χρήση του υποκατάστατου χημικού Na₂S. Μιας και το μέρος των βαρέων μετάλλων στο βήμα της έκπλυσης των οξέων είναι μικρότερο από αυτό που είχε σχεδιαστεί, μόνο 20 kg/d από οξείδια βαρέων μετάλλων κατακρημνίζονται. Τα στέρεα υλικά διαχωρίζονται σε ειδικά φίλτρα ζώνης και εναποτίθενται στο έδαφος με κόστος το οποίο υπολογίζεται στα 200 €/t (Nieminen, 2010).

Το τρίτο βήμα στην όλη μέθοδο είναι η κατακρήμνιση του στρουβίτη. Σε αυτό το βήμα το pH αυξάνεται στο 8.7-9 μέσω της χρήσης NaOH και Mg(OH)₂ χημικά τα οποία και προστίθενται στη διαδικασία. Το υδροξείδιο του μαγνησίου αναμιγνύεται μαζί με το νερό. Η δοσολογία του μαγνησίου ελέγχεται μέσω της παρατήρησης ημερησίως των εκροών από την δεξαμενή κατακρήμνισης. Η ροή η οποία εγκαταλείπει την διαδικασία περιέχει 5-6 mg/l φωσφόρου και 250 mg/l αζώτου. Το κατακρημνυόμενο προϊόν υφίσταται φυγοκέντριση έτσι ώστε να απομακρυνθούν περαιτέρω τα υγρά από αυτό (Bayerle 2009).

Το τελευταίο βήμα της διαδικασίας είναι η απομάκρυνση του αζώτου και της αμμωνίας από το περιεχόμενο του προϊόντος της υγρής φάσης. Στην περίπτωση της εγκατάστασης του Gifhorn η μονάδα αφαίρεσης του αζώτου και της αμμωνίας δεν είναι σε λειτουργία λόγω προβλημάτων με την καθίζηση του ασβεστίου εντός του αντιδραστήρα. Στην αρχικά σχεδιασμένη μέθοδο για να γίνει η επεξεργασία πρέπει να υπάρχει pH 8.5-10.5 μέσω της χρήσης NaOH και μετά επιβάλλεται αύξηση της θερμοκρασίας στους 50 °C μέσω εναλλάκτη θερμότητας. Η θερμή υγρή φάση εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας όπου μαζί με τη χρήση συγκεκριμένων επιφανειών η NH₃ που περιέχεται στη ροή μεταφέρεται από την υγρή φάση στην αέρια φάση. Τα αέρια της επεξεργασίας στέλνονται σε άλλη δεξαμενή και η NH₃ απομακρύνεται μέσω ροής διαλυμάτων οξέων (νερό με H₂SO₄). Η αντίδραση ανάμεσα στην αμμωνία και τα οξέα παράγει NH₄⁺ το οποίο και μεταφέρεται στην υγρή φάση. Οι συγκεντρώσεις αζώτου NH₄ και φωσφόρου PO₄ υπολογίσθηκαν περίπου 40 mg/l και λιγότερο από 6 mg/l αντίστοιχα. Η επίλυση του προβλήματος που υπάρχει λόγω του ασβεστίου μελετάται καθώς πιθανότατα η αύξηση του φωσφορικού ασβεστίου στο τελικό προϊόν θα αφαιρούσε το ασβέστιο το οποίο και προκαλεί προβλήματα (Bayerle 2009, Nieminen, 2010).

Το προϊόν το οποίο παράγεται περιέχει MgNH₄PO₄, Mg₃(PO₄)₂, Ca₃(PO₄)₂, (NH₄)₃PO₄, MgHPO₄·3H₂O CaHPO₄·nH₂O και (NH₄)₂HPO₄. Από το κατακρημνυόμενο προϊόν το οποίο δημιουργείται, το 90% είναι άμορφο και το 10% αποτελείται από κρυσταλλοποιημένες μορφές (Bayerle 2009).



Σχήμα 4.28 – Άμορφος στρουβίτης που παράχθηκε μέσω της διαδικασίας Seaborne και έπειτα από ατμοσφαιρική αφυδάτωση (αριστερά) και διαχωρισμό μέσω φυγοκέντρησης (μεσαίο δείγμα). Στα δεξιά φαίνεται και η υγρή φάση που παράγεται κατά την φυγοκέντρηση

4.3.1.3 Κόστος και εμπειρίες από την λειτουργία της μεθόδου

Μέχρι τον Μάρτιο του 2010, η διαδικασία λειτουργούσε μόλις για δύο εβδομάδες. Τα προβλήματα με τη ρύθμιση του pH είχαν ως αποτέλεσμα μειωμένη παραγωγή στρουβίτη που επί της παρούσης είναι 250 t/a τη στιγμή που η μέγιστη δυνατότητα παραγωγής είναι 500 t/a με το pH ρυθμισμένο στην τιμή 2 (Bayerle 2009). Ο παραγόμενος στρουβίτης με 50% DS πωλείται 5 €/t και χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.7 το μεγαλύτερο μέρος του κόστους προέρχεται από τη χρήση χημικών ουσιών και πιο συγκεκριμένα για την τήρηση του pH στο 4 το κόστος του ανακτώμενου φωσφόρου είναι 15 €/kg PO₄³⁻, που αντιστοιχεί σε 46 €/kg φωσφόρου (Nieminen, 2010).

Πίνακας 4.7 – Κόστος και κατανάλωση χημικών ανάλογα με τις τιμές του pH (Bayerle 2009)							
pH	Χημική κατανάλωση (kg/kg DS)			Κόστος €/kg PO ₄ ³⁻	Απόδοση €/kg PO ₄ ³⁻ /a	Κατανομή κόστους	
	H ₂ SO ₄	NaOH	Mg(OH) ₂			Αποσβέσεις και κόστος συντήρησης	Κόστος Χημικών
7	0	7.1	0.7	20.19	4.715	62 %	38 %
6	5.7	10.1	0.4	17.30	6.800	50 %	50 %
5	10.7	14.2	0.3	15.68	9.823	38 %	62 %
4	15.3	19.4	0.8	14.72	13.010	29 %	71 %
3	19.9	28.4	1.4	14.22	17.681	23 %	71 %

Παρότι η μέθοδος Seaborne δεν είναι βιώσιμη μέχρι αυτή τη στιγμή, μια επανεκτίμηση των δυνατοτήτων της θα πρέπει να γίνει σε 5-10 χρόνια από τώρα. Οι αντιδραστήρες της μεθόδου θα μπορούν να σχεδιαστούν με πιο απλό τρόπο και οι δεξαμενές να είναι μεγαλύτερες. Επιπλέον, εάν η εφαρμογή λάβει χώρα σε κάποια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων μεγαλύτερου μεγέθους τότε η βιωσιμότητα της μεθόδου θα ήταν εφικτή.

Πίνακας 4.8 – Κόστος επένδυσης της μεθόδου Seaborne. Στην περίπτωση της εγκατάστασης στο Gifhorn υπήρξε επιδότηση από το κράτος της τάξεως των 3822 Μ€, που αναλογούσε στο 50,6% του ολικού κόστους εγκατάστασης της μεθόδου (Nieminen, 2010)

Εργασίες	Μ €
Διαδικασία κατασκευής κτιρίων	1274
Χωνευτήρες, ενέργεια κλπ	1284
Τεχνικό κόστη	2987
Κόστος μηχανικών μελετών και κατασκευών	1012
Τεχνική και επιστημονική επίβλεψη	1000
Σύνολο	7557
Κρατική χρηματοδότηση (50.6%)	3822
Gifhorn	3735

4.4 Περίληψη των βιομηχανικών μεθόδων

Οι βιομηχανικές μέθοδοι που αναλύθηκαν παραπάνω αφορούν την κρυσταλλοποίηση και την κατακρήμνιση καθώς και τις υγρές χημικές μεθόδους. Οι μέθοδοι με την καλύτερη και αποδοτικότερη λειτουργία είναι η AirPrex, Ostara Pearl και Phosnix όπου και ανακτάται ο φώσφορος ως στρουβίτης από τη λυματολάσπη της υγρής φάσης. Η μέθοδος Crystalactor όπου γίνεται κρυσταλλοποίηση του φωσφορικού ασβεστίου αντιμετώπισε κάποια προβλήματα ως προς την βιωσιμότητά της λόγω της πολυπλοκότητας του αντιδραστήρα. Επίσης η μέθοδος Seaborne για να ευδοκιμήσει απαιτεί την εφαρμογή της σε ακόμα μεγαλύτερης κλίμακας εγκαταστάσεις.

Όλες οι μέθοδοι είναι τοποθετημένες σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων όπου και χρησιμοποιείται αναερόβια χώνευση. Το τελικό προϊόν της επεξεργασίας πωλείται συνήθως στην βιομηχανία παραγωγής λιπασμάτων. Ο ρυθμός παραγωγής του στρουβίτη είναι 1 κιλό ανά 100 κυβικά μέτρα επεξεργαζόμενων λυμάτων (Shu et al. 2006), όταν στην ροή υπάρχει συγκέντρωση φωσφόρου περίπου 100 mg/l PO₄-P.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως η μέθοδος Seaborne είναι η πρώτη φορά που εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων και κατ' επέκταση θα πρέπει να περιμένουμε να παρέλθει κάποιο διάστημα μέχρι να μπορέσουμε να εξάγουμε ακριβή αποτελέσματα.

Πίνακας 4.9 – Βιομηχανικές μέθοδοι Ανάκτησης Φωσφόρου

Μέθοδος	Ιδιοκτήτης	Κατασκευαστής	Τοποθεσία	Έναρξη Λειτουργίας	Υλικό τροφοδότησης	Μέθοδος	Τελικό προϊόν
AirPrex	Berliner Wasserbetriebe /License: P.C.S GmbH	Berliner Wasserbetriebe	Waßmannsdorf, Berlin, Germany	2010	Χωνεμένη λυματολάσπη/Υγρή λυματολάσπη	Κρυσταλλοποίηση	Στρουβίτης
Crystalactor®	Waterboard Uitwaterende Sluizen	DVH Water BV	Geestmerambacht, the Netherlands	1988	Υγρά	Κρυσταλλοποίηση	Φωσφορικό ασβέστιο
Ostara Pearl™	Gold Bar WWTP, Edmonton	University of British Columbia / Ostara	Edmonton	2007	Υγρά	Κρυσταλλοποίηση	Στρουβίτης
Phosnix	The lake Shinji Eastern Clarification Center of Shimane Prefecture (SECC)	Unitika Ltd.	Shimane Prefecture, Japan	1998	Υγρά	Κρυσταλλοποίηση	Στρουβίτης
Seaborne	The city of Gifhorn	Seaborne Environmental research laboratory	Gifhorn, Germany	2005	Χωνεμένη λυματολάσπη	Εκπλύσεις οξέων, κρυσταλλοποίηση	Στρουβίτης

Πίνακας 4.10 – Ροές επεξεργασίας βιομηχανικών μεθόδων

Μέθοδος	Εισροές Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων		Ροή υλικού παραγωγής	Συγκέντρωση φωσφόρου στις εισροές	Συγκέντρωση φωσφόρου στις εκροές	Παραγωγή (P ή στρουβίτη)
	m ³ /d	p.e.	m ³ /d	mg/l PO ₄	mg/l PO ₄	Kg/d
AirPrex	180.000	230.000	2.000	300	<5	2.500
Crystalactor®	120.000	230.000	6.000	50-80	15-20	4.600
Ostara Pearl™	---	700.000	500	100-900	---	500
Phosnix	45.000	---	500+150	100-110	10	500-550
Seaborne	6.500	50.000	110	600	5-6	680

Πίνακας 4.11 – Χημικά που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές μεθόδους ανάκτησης φωσφόρου				
	Χημικά	Σκοπός	Κατανάλωση	Επιπλέον πληροφορίες
AirPrex	MgCl ₂ Rockaway PX 60 N Flocculent Praestol® 40560	Πηγή μαγνησίου για την κατακρήμνιση του στρουβίτη Στοιχείο παρεμπόδισης περισκλήρυνσης	400 l/h	(33% Mg) Brenntafloc ML 200 Marketed by: P.C.S GmbH Material: 737092, Ashland
Crystalactor®	Άμμος NaOH Ca(OH) ₂	Υλικό παραγωγής προϊόντος Ρυθμιστής pH για την κρυσταλοποίηση Πηγή ασβεστίου για την κρυσταλλοποίηση		
Ostara Pearl™	NaOH Mg(OH) ₂	Ρυθμιστής pH για την κατακρήμνιση στρουβίτη Πηγή μαγνησίου για την κατακρήμνιση στρουβίτη		
Phosnix	NaOH Mg(OH) ₂	Ρυθμιστής pH για την κατακρήμνιση στρουβίτη Πηγή μαγνησίου για την κατακρήμνιση στρουβίτη		
Seaborne	H ₂ SO ₄ Na ₂ S NaOH MgO Flocculent Praestol® K 255 L	Εκπλύσεις οξέων Κατακρήμνιση βαρέων μετάλλων Ρυθμιστής pH για την κατακρήμνιση στρουβίτη Πηγή μαγνησίου για την κατακρήμνιση στρουβίτη	240.000 t/a 12 t/a 100 t/a 20 t/a	Material: 371792, Ashland

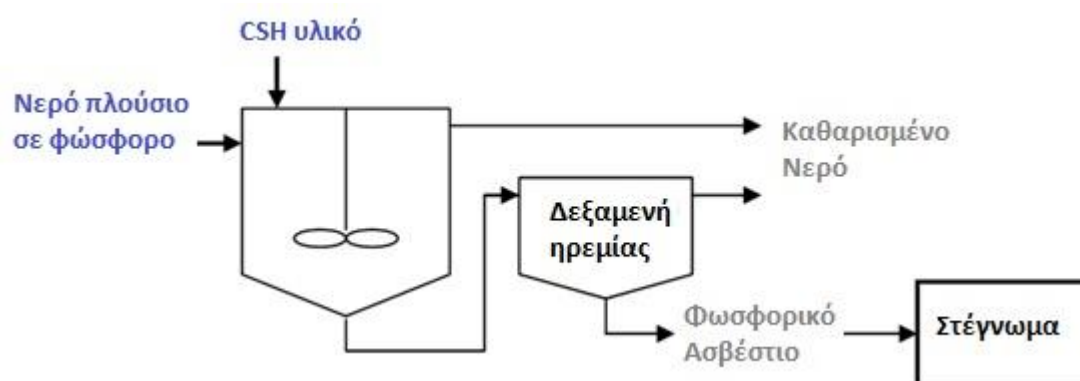
5 Μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο

5.1 Μέθοδοι κρυσταλλοποίησης - κατακρήμνισης

5.1.1 Μέθοδος P-RoC

Η μέθοδος P-RoC (ανάκτηση φωσφόρου από ακάθαρτα νερά λυμάτων μέσω της κρυσταλλοποίησης φωσφορικού ασβεστίου) αναπτύχθηκε στη Γερμανία, από το ινστιτούτο Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, ITCWGT (the Institute of Technical Chemistry – Water and Geotechnology Division) σε συνεργασία με τα πανεπιστήμια του Karlsruhe, Darmstadt και του πανεπιστημίου Leibniz του Ανόβερου (Hermann, BAFU 2009).

Η μέθοδος P-RoC που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.1 είναι μια μέθοδος κρυσταλλοποίησης με χρήση calcium silicate hydrate (CSH) ως υλικό μέσω του οποίου σχηματίζεται το φωσφορικό ασβέστιο από τις συγκεντρωμένες ροές. Η μέγιστη ανάκτηση φωσφόρου υπολογίζεται περίπου στο 45% του ολικού φώσφορου (Hermann, BAFU 2009).



Σχήμα 5.1 – Η μέθοδος P-RoC σε διάγραμμα ροής (Berg et al. 2005)

Το CSH ή αλλιώς ο Τοβερμορίτης (Σχήμα 5.2) αποτελεί ένα παραπροϊόν της βιομηχανίας κατασκευής κτιρίων. Λόγω του ασβεστίου που περιέχεται το υλικό χρησιμοποιείται ώστε να εισαχθεί στην όλη διαδικασία το απαραίτητο ασβέστιο. Λόγω του CSH στην



Σχήμα 5.2 – Κόκκοι CSH (Petzet and Cornel 2009)

διαδικασία, πραγματοποιείται μια ταυτόχρονη αύξηση του pH και έτσι η μέθοδος δεν απαιτεί και τη χρήση επιπρόσθετων χημικών συστατικών. Το μίγμα του πλούσιου σε φώσφορο νερού και του CSH ανακινείται για δύο περίπου ώρες εντός της δεξαμενής του αντιδραστήρα και στη συνέχεια το προϊόν διαχωρίζεται και στεγνώνει (Hermann, BAFU 2009). Οι διεργασίες διαχωρισμού και ξήρανσης πραγματοποιούνται σε μια ειδική δεξαμενή καθίζησης όπου γίνεται και χρήση ηλιακής ενέργειας (Berg et al. 2006).

Η μέθοδος P-RoC έχει δοκιμαστεί τόσο σε κλίμακα εργαστηρίου όσο και σε μεγαλύτερη εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων κάνοντας χρήση σταθερών στρωμάτων (fixed bed

reactor), ανακινούμενων (stirring reactor) αλλά και διευρυμένων στρωμάτων (expanded bed reactor). Ο αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (ανακινούμενου στρώματος) αποδείχθηκε πως ήταν ο πιο οικονομικός και τεχνολογικά πιο εύκολα ρυθμιζόμενος, αν και υπήρξαν κάποια προβλήματα με την απώλεια υλικού CSH από τον αντιδραστήρα οπότε και περαιτέρω μελέτες πρέπει να διεξαχθούν γύρω από τη χρήση του ανακινούμενου στρώματος αντιδραστήρα (Berg, 2005).

Το τελικό προϊόν αναλύθηκε για την περιεκτικότητα του ολικού φωσφόρου, την περιεκτικότητά του σε άλλα μέταλλα αλλά και τη μορφολογία της επιφάνειας του προϊόντος. Η ανάλυση έγινε κάνοντας χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) και ακτινών Χ (EDX). Η ανάλυση έδειξε πως το φωσφορικό ασβέστιο κρυσταλλοποιείται στις επιφάνειες του CSH και με την πάροδο του χρόνου το CSH μετατρέπεται ολοκληρωτικά σε φωσφορικό ασβέστιο (Hermann, BAFU 2009).

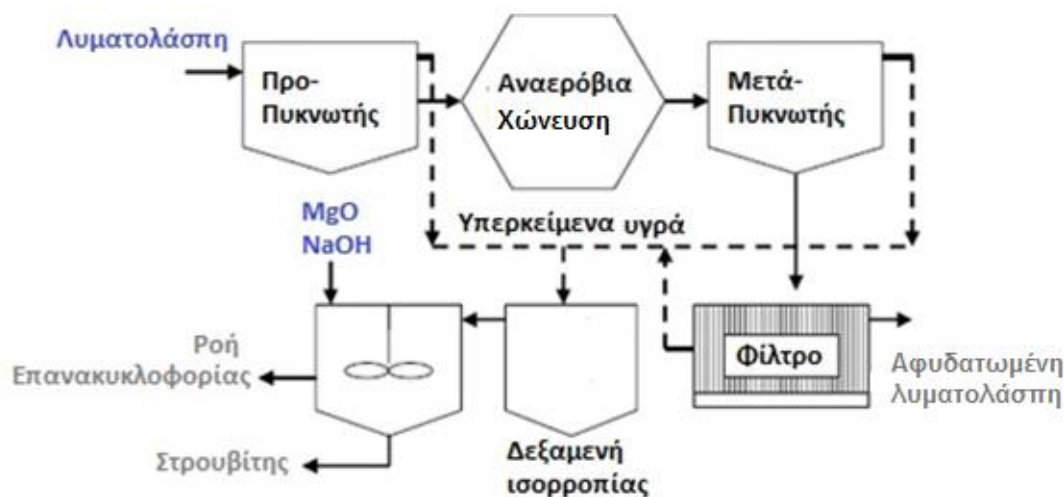
Οι δοκιμές σε εγκαταστάσεις έδειξαν ότι είναι δυνατή η παραγωγή κρυστάλλων με 13% περιεχόμενο φωσφόρου που ισοδυναμεί σε 30% P₂O₅. Επιπλέον, ο σίδηρος, το κάδμιο αλλά και τα επίπεδα ουρανίου είναι χαμηλότερα από τα φυσικά επίπεδα που μετρώνται σε πετρώματα ορυκτού φωσφόρου. Αυτό σημαίνει ότι το παραγόμενο προϊόν είναι κατάλληλο για χρήση στην βιομηχανία φωσφόρου (Berg *et al.* 2005).

Σε μελέτη που διεξήχθη, (Berg *et al.* 2005) αξιολογήθηκε το κόστος της ανάκτησης του ολικού φωσφόρου συμπεριλαμβανομένου και του κόστους της επένδυσης για μια εγκατάσταση, η οποία θα μπορούσε να επεξεργάζεται λύματα από αστικές περιοχές 45 000 ατόμων με υδραυλικό φορτίο 250 l/d ανά άτομο. Το κόστος συντήρησης υπολογίστηκε στο 0.5% του κόστους επένδυσης ανά έτος. Οι τιμές πώλησης του προϊόντος δεν συμπεριλήφθηκαν στην εκτίμηση του κόστους που παρουσιάζεται στον πίνακα 5.1. Σε περίπτωση που επιλυθούν τα προβλήματα με την μέθοδο ανακινούμενου στρώματος τότε η μέθοδος συνεχούς ανακίνησης P-RoC όταν εφαρμοστεί σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας είναι η πιο οικονομικά συμφέρουσα επιλογή (Berg *et al.* 2006).

Πίνακας 5.1 – Εκτίμηση κόστους της μεθόδου P-RoC ανάλογα με το είδος του αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται (Berg <i>et al.</i> 2006)	
Διαδικασία	Ετήσιο κόστος (€/p.e/a)
Αφαίρεση Φωσφόρου	0.79
Προ-επεξεργασία	0.32
Κρυσταλλοποίηση	
Σταθερό στρώμα επεξεργασίας	1.71
Ανακινούμενος αντιδραστήρας, μη συνεχόμενες παρτίδες επεξεργασίας (batch)	1.30
Ανακινούμενος αντιδραστήρας, συνεχής ροή	1.10
Διευρυμένο στρώμα	0.95-1.24
Ηλιακή ξήρανση	0.09
Σύνολο	2.14-2.90

5.1.2 Μέθοδος ανάκτησης φωσφόρου PRISA

Η μέθοδος PRISA (Phosphorus Recovery by ISA) αναπτύχθηκε από το πανεπιστήμιο RWTH στο Άαχεν της Γερμανίας, στο ινστιτούτο περιβαλλοντικής μηχανικής (Institute of Environmental Engineering ISA). Η εν λόγω διαδικασία στοχεύει στην ανάκτηση φωσφόρου και αμμωνίας μέσω της κατακρήμισης του στρουβίτη από υπερκείμενα υγρά τα οποία διαχωρίστηκαν από τη λυματολάσπη πριν και μετά την αναερόβια χώνευση (Montag *et al.* 2007).



Σχήμα 5.3 – Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου PRISA (Montag *et al.* 2007)

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3, στο πρώτο βήμα αυξάνεται η οξύτητα (acidification) της λυματολάσπης προκειμένου να διαλυθούν τα φωσφορικά άλατα στην υγρή φάση πριν την αναερόβια χώνευση. Η διάλυση των φωσφορικών αλάτων πραγματοποιείται στον προπυκνωτή και επιτυγχάνεται μέσω της αύξησης του υδραυλικού χρόνου της διαδικασίας αλλά και μέσω της περιοδικής ανακίνησης του μέσου. Ένα χρονικό διάστημα τριών ημερών για όλη την επεξεργασία με ενδιάμεση ανακίνηση μία ή δύο φορές την ημέρα έχει ως αποτέλεσμα επίπεδα διάλυσης πάνω από 20% του $\text{PO}_4\text{-P}$. Η δεξαμενή εξισορρόπησης συλλέγει τις υπερκείμενες ροές πριν και μετά την αναερόβια χώνευση αλλά και από το φίλτρο. Στον αντιδραστήρα κρυσταλλοποίησης εισάγεται δόση MgO αλλά και NaOH ώστε να ρυθμιστεί το pH. pH υψηλότερα από 9.2 με αναλογίες Mg:N:P 1.5:6:1 είχαν ως αποτέλεσμα να υπάρχει κατακρήμιση 90% του $\text{PO}_4\text{-P}$.

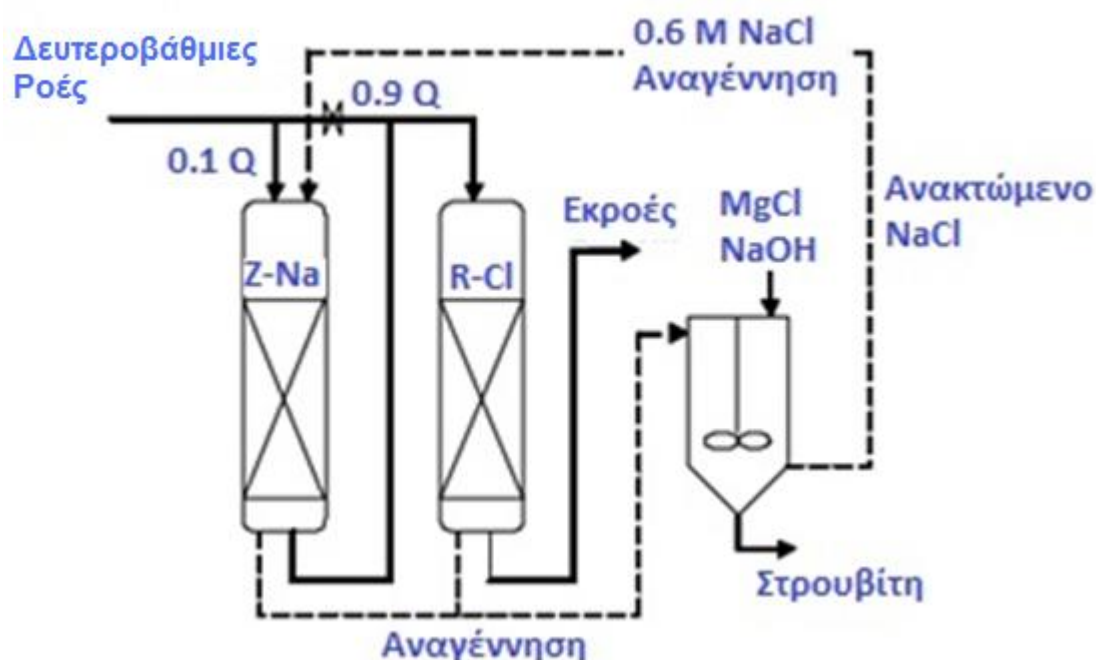
5.1.3 Η μέθοδος REM NUT®

5.1.3.1 Ανάπτυξη της μεθόδου

Η μέθοδος REM NUT® (Removal of Nutrients) αναπτύχθηκε στα μέσα τις δεκαετίας του 1980 στην Ιταλία. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι η αφαίρεση των θρεπτικών συστατικών από τις ροές δευτεροβάθμιας επεξεργασίας μέσω της χρήσης στηλών ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιώντας ρητίνη κατιόντων για τα ιόντα αμμωνίας αλλά και ρητίνη ανιόντων για τα φωσφορικά ιόντα. Η αναγέννηση της ρητίνης παράγει εκροές, οι οποίες περιέχουν θρεπτικά συστατικά και τα οποία αναμιγνύονται με άλατα μαγνησίου και έτσι

κατακρημνίζονται τα θρεπτικά στοιχεία υπό τη μορφή στρουβίτη. Η εν λόγω μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί κυρίως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων μικρής και μεσαίας κλίμακας (Liberti *et al.* 2001).

Αρχικά, η μέθοδος προοριζόταν για ανάκτηση φωσφόρου αλλά και αμμωνίας σύμφωνα με το περιεχόμενό τους στα λύματα. Καθώς η συγκέντρωση της αμμωνίας είναι 5 φορές μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις του φωσφόρου, η μέθοδος απαιτεί δόση τόσο μαγνησίου όσο και φωσφόρου προκειμένου να απομακρυνθεί η αμμωνία με αποτέλεσμα να απαιτούνται χημικά τα οποία αύξαναν το οικονομικό κόστος. Για αυτό τον λόγο, η συγκεκριμένη μέθοδος επαναξιολογήθηκε και επανασχεδιάστηκε ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την ανάκτηση φωσφόρου και όχι για αμμωνία. Με αυτόν τον τρόπο μειώθηκε το κόστος αφού πλέον δεν χρειάζονταν ακριβά χημικά. Παρόλα αυτά η αφαίρεση της εναπομένουσας αμμωνίας έπρεπε να πραγματοποιηθεί με άλλες μεθόδους (CEEP 2001).

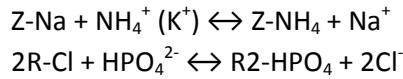


Σχήμα 5.4 – Η μέθοδος για ανάκτηση φωσφόρου REM NUT® (Liberti *et al.* 2001)

Όπως απεικονίζεται και στο σχήμα 5.4 όλη η ροή της εισόδου στη στήλη ρητίνης ανιόντων επεξεργάζεται σύμφωνα με τη μέθοδο REM NUT®, ενώ μόλις το 1/10 περνάει από την στήλη με την ρητίνη κατιόντων (Liberti *et al.* 2001).

5.1.3.2 Περιγραφή της μεθόδου

Τα υγρά από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία ελέγχονται για τις τιμές του pH αλλά και τη θερμοκρασία τους, ενώ επίσης μετράται και η ταχύτητα της ροής τους. Το προς επεξεργασία υγρό εισέρχεται στη στήλη ρητίνης κατιόντων (0.45 m^3) όπου τα ιόντα αμμωνίας αφαιρούνται. Στη συνέχεια, το υγρό οδηγείται προς τη στήλη των ανιόντων (0.45 m^3) όπου αφαιρούνται τα ιόντα του φωσφόρου. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις στήλες είναι:



Όπου Z=zeolite, R=anion exchanger (Liberti et al. 2001)

Η μέθοδος αποτελείται από δύο στήλες με ρητίνη και επιτρέπει τη διαρκή επεξεργασία κατά τη δημιουργία της «αναγέννησης». Η αναγέννηση πραγματοποιείται κάθε 3 ώρες με μία ροή της τάξεως των 30 m³/κύκλο επεξεργασίας. Θαλασσινό νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν αυτό είναι δυνατό, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται εξοικονόμηση 80% του κόστους των χημικών. Διαφορετικά, χρησιμοποιείται διάλυμα NaCl το οποίο και ανακυκλοφορεί 4 φορές στον κλειστό βρόγχο της διαδικασίας (Liberti et al. 2001). Η ρητίνη κατιόντων «αναγεννάται» με διάλυμα NaCl 2.6 m³ ενώ η ρητίνη των ανιόντων αναγεννάται με 2 x 0.86 m³ NaCl. Τα υγρά από αυτές τις δύο στήλες αναμειγνύονται και στη συνέχεια προστίθενται οι ουσίες εκείνες οι οποίες είναι απαραίτητες για τη δημιουργία του στρουβίτη. Το τελικό προϊόν αποθηκεύεται σε σακούλες, το εν λόγω προϊόν είναι λασπώδες και περιέχει συγκεντρώσεις στερεών σωμάτων (Stratful et al.1999).

5.1.3.3 Κόστος μεθόδου και αποτελέσματα της εφαρμογής της

Ένα τυπικό μειονέκτημα που έχουν οι στήλες εναλλαγής ιόντων είναι το σχετικά υψηλό κόστος, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τις εκροές τους αλλά και οι ακαθαρσίες που παράγονται. Αυτά τα προβλήματα έχουν αντιμετωπιστεί επαρκώς μέσω τεχνολογιών κλειστού κύκλου που εφαρμόστηκαν στη συγκεκριμένη μέθοδο (Liberti et al. 2001). Άλλα προβλήματα μιας στήλης ανιόντων είναι η φτωχή εκλεκτικότητα φωσφορικών αλάτων οδηγώντας σε χαμηλή λειτουργική ικανότητα κατακράτησης, ανεπαρκή αναγέννηση της ρητίνης αλλά και σταδιακή μείωση της δυνατότητας επεξεργασίας λόγω των ακαθαρσιών (Petruzzelli et al. 2003). Η χρήση ειδικών εναλλακτών ιόντων οδηγεί στην αφαίρεση ικανής ποσότητας φωσφόρου ώστε να εξασφαλίζεται η ικανοποιητική ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων. Παρόλα αυτά η χρήση τέτοιων εναλλακτών είναι περιορισμένη λόγω της διαθεσιμότητας τους μιας και παράγονται μόνο για συγκεκριμένες εφαρμογές στις ΗΠΑ και την Βρετανία.

Στο παρελθόν πάντως η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στο Μπάρι της Ιταλίας το 1983 όπου η συγκεκριμένη εγκατάσταση είχε ικανότητα επεξεργασίας λυμάτων της τάξεως των 240 m³/d. Μια άλλη εφαρμογή είχε γίνει στο Michigan των ΗΠΑ.

Σε μια έρευνα (Liberti et al. 2001) υπολογίστηκε ότι το ολικό κόστος της επένδυσης σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων με ικανότητα επεξεργασίας 11 000 m³/d θα ανέρχονταν στα 440 000 ευρώ και το λειτουργικό κόστος υπολογίστηκε στα 336 900 ευρώ ανά έτος. Το καθαρό κόστος της μονάδας υπολογίστηκε στα 0.048 €/m³. Η παραγωγή του στρουβίτη υπολογίστηκε στους 285 t/y.

Σε μια άλλη έρευνα (Petruzzelli et al. 2003) εξετάστηκε ρητίνη που επεξεργαζόταν φώσφορο που βασιζόταν στην εμπορευματοποιημένη DOWEX 4195. Η συγκεκριμένη ρητίνη παρουσιάζει καλή εκλεκτικότητα του φωσφόρου. Αναπτύχθηκε στις ΗΠΑ στο πανεπιστήμιο του Lehigh στην Pennsylvania. Από τους ελέγχους που πραγματοποιήθηκαν

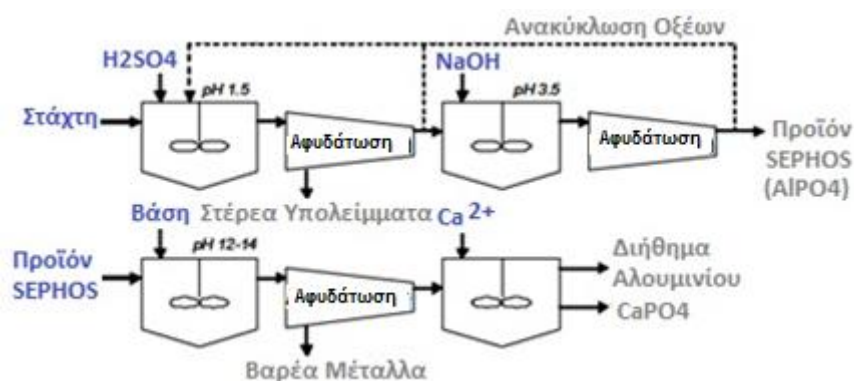
μετρήθηκαν τα επίπεδα φωσφόρου του επεξεργασμένου νερού τα οποία ήταν κάτω από 1 mg P/l. Στη συνέχεια η ρητίνη εφαρμόστηκε σε εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων, η οποία επεξεργαζόταν 3 000 m³/d για μια πόλη 20 000 κατοίκων. Η αναγέννηση της ρητίνης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας 1M NaCl pH 4.3 με 2 BV και είχε ως αποτέλεσμα πάνω από 95% ανάκτηση φωσφόρου. Δεν παρατηρήθηκε κάποια βλάβη στο πλέγμα των πολυμερών της στήλης αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά ως προς την βελτίωση της αποδοτικότητας της νέας ρητίνης. Παρότι οι ρητίνες συνεχώς βελτιώνονται η εν λόγω μέθοδος απαιτεί περαιτέρω ανάπτυξη και επαναξιολόγηση κυρίως λόγω του κόστους των εναλλακτών ιόντων.

5.2 Μέθοδοι υγρής φάσης με χρήση χημικών

5.2.1 Η μέθοδος SEPHOS και advanced SEPHOS

Η μέθοδος SEPHOS (Sequential Precipitation of Phosphorus) αναπτύχθηκε στο τεχνικό πανεπιστήμιο του Darmstadt της Γερμανίας, στο ινστιτούτο τεχνολογίας του νερού και αποτελούσε μέρος ενός διετούς ερευνητικού έργου, το οποίο χρηματοδοτήθηκε από το κράτος.

Το πρώτο βήμα της μεθόδου SEPHOS είναι η έκπλυση στάχτης με H₂SO₄ έτσι ώστε να επιτευχθεί τιμή του pH χαμηλότερη από 1.5 με αποτέλεσμα να επέρχεται η διάλυση των φωσφορικών αλάτων και των περισσότερων μετάλλων. Τα εναπομείναντα κατάλοιπα απομακρύνονται από το μίγμα και στη συνέχεια το pH αυξάνεται σταδιακά μέσω της χρήσης καυστικής σόδας στην τιμή του 3.5. Τα φωσφορικά άλατα του αλουμινίου κατακρημνίζονται σε τιμές pH χαμηλότερες από 3.5 και τα βαρέα μέταλλα παραμένουν διαλυμένα. Τα παραγόμενα φωσφορικά άλατα αλουμινίου διαχωρίζονται. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας αλουμινίου, το προϊόν που παράγεται από την μέθοδο SEPHOS δεν είναι κατάλληλο για χρήση στη γεωργία αφού το αλουμίνιο καταστρέφει τις ρίζες των φυτών (Schaum *et al.* 2006).



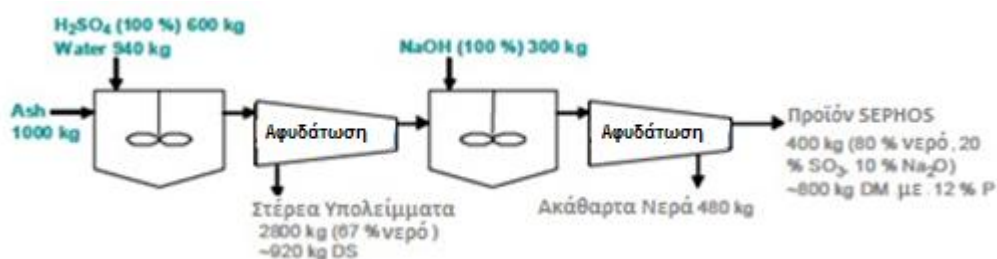
Σχήμα 5.5 – Σχεδιάγραμμα της μεθόδου SEPHOS (Schaum *et al.* 2005)

Περαιτέρω επεξεργασία μέσω της προχωρημένης μεθόδου SEPHOS (advanced SEPHOS) μπορεί να ανακτήσει φωσφορικά άλατα ασβεστίου τα οποία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία. Το προϊόν που παράγεται από την μέθοδο SEPHOS επεξεργάζεται μέσα σε ένα διάλυμα pH 12-14. Σ' αυτό διαλύεται το αλουμίνιο και τα

φωσφορικά άλατα αλλά τα πιο βαρέα μέταλλα δεν διαλύονται. Στη συνέχεια το υγρό διάλυμα το οποίο είναι πλούσιο σε διαλυμένο φώσφορο αλλά και αλουμίνιο μεταφέρεται σε αντιδραστήρα όπου και εισέρχεται δόση ιόντων ασβεστίου ώστε να πραγματοποιηθεί κατακρήμνιση του φωσφορικού ασβεστίου (Schaum *et al.* 2005).

Αφότου πραγματοποιηθεί η αφαίρεση του φωσφόρου, το αλουμίνιο το οποίο παραμένει μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ως στοιχείο το οποίο βοηθά στις διαδικασίες κατακρήμνισης σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

Η ανάλυση του προϊόντος της μεθόδου SEPHOS έδειξε πως εμφάνιζε περιεχόμενο σε φώσφορο της τάξεως του 12% την στιγμή που η περιεκτικότητα σε φώσφορο στο αρχικό προϊόν της στάχτης ήταν 9.8%. Σε σύγκριση της στάχτης που περιείχε και αλουμίνιο πριν και μετά τη μέθοδο SEPHOS, η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων είχε μειωθεί κατά 70 με 90% (Schaum *et al.* 2006). Με την εισαγωγή και σουλφιδίων πριν την αύξηση του pH ήταν δυνατή η μείωση του Cd και του Cu κατά 50 με 90% στο προϊόν που παράχθηκε με την μέθοδο SEPHOS.

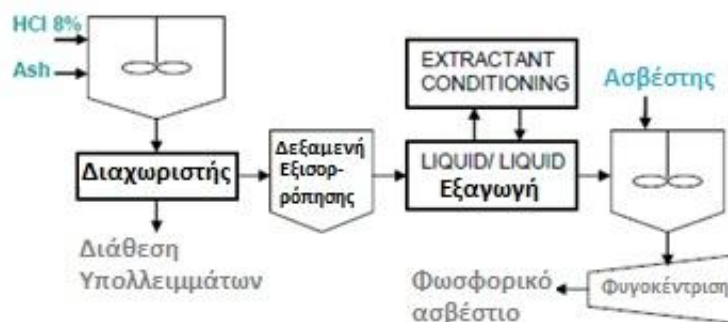


Σχήμα 5.6 – Διάγραμμα μαζικής ροής της μεθόδου SEPHOS (Schaum 2005)

Η τιμή του προϊόντος που παράγεται από τη μέθοδο SEPHOS υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη ότι το κόστος των χημικών είναι περίπου 2 με 3 φορές υψηλότερο σε σχέση με την τιμή των πετρωμάτων φωσφόρου (Schaum *et al.* 2006).

5.2.2 Η μέθοδος PASH

Η εν λόγω μέθοδος αναπτύχθηκε από το ινστιτούτο εφαρμοσμένης επιστήμης πολυμερών στο πανεπιστήμιο του Άαχεν στη Γερμανία. Η μέθοδος PASH (Phosphorus recovery from Ash) ανακτά το φώσφορο υπό τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου μέσω αποτεφρωμένων λυμάτων που προκύπτουν από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων αλλά ακόμα και από αποτεφρωμένα ζωικά υλικά όπως είναι το κρέας και τα κόκκαλα νεκρών ζώων. Η μέθοδος πραγματοποιεί απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και σιδήρου μετά από εκπλύσεις με HCl. Η χρήση των χημικών τα οποία πραγματοποιούν την κατακρήμνιση καθορίζει και το τελικό προϊόν της μεθόδου, δύο επιλογές που δύνανται να χρησιμοποιηθούν είναι ο ασβέστης και το μαγνήσιο (Montag 2008, Montag and Pinnekamp 2009).



Σχήμα 5.7 – Διάγραμμα ροής της μεθόδου PASH (modified from Montag 2009)

Σε έρευνα που έγινε ελέγχθηκε η διαλυτότητα του φωσφόρου με NaOH, H₃PO₃, H₂SO₄ και HCl και τα αποτελέσματα ήταν αντίστοιχα 25%, 50%, 80% και 90%. Η υψηλότερη διαλυτότητα του φωσφόρου επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας HCl (8%) και υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) των 60 λεπτών. Περαιτέρω χρήση θερμότητας δεν χρειάστηκε μιας και τα πειράματα τα οποία έγιναν έδειξαν πλήρη διάλυση του φωσφόρου σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 35 έως 40 °C. Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πέραν των προαναφερθεισών τιμών είχε αρνητικά αποτελέσματα στην όλη διαδικασία μιας και σε θερμοκρασίες άνω των 40 °C παρατηρήθηκε αύξηση στην περιεκτικότητα του διαλύματος σε φώσφορο.

Μετά την έκπλυση με οξέα, ειδικοί διαχωριστές πραγματοποιούν διαχωρισμό των υπολειμμάτων της μεθόδου. Το διήθημα το οποίο και περιέχει φώσφορο, ασβέστιο αλλά και μέταλλα υφίσταται επεξεργασία στο βήμα της απομάκρυνσης με Alamine 336 αλλά και TBP για ένα χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Η μείωση στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων είναι πάνω από 95% και στο σίδηρο 99%. Στο τελικό βήμα λαμβάνει χώρα η κατακρήμνιση του φωσφόρου είτε ως στρουβίτης είτε ως φωσφορικό ασβέστιο. Επίσης σύμφωνα με τους Montag and Pinnekamp (2009), η δοσολογία ασβέστη κατακρήμνισε φωσφορικό ασβέστιο σε pH 3.3-3.6 μέσα σε ένα χρονικό διάστημα 15 λεπτών. Η περιεκτικότητα σε φώσφορο ήταν σχετικά υψηλή και κυμαίνονταν στο 16%.

Τα υπολογιζόμενα κόστη της μεθόδου παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2. Για μια εγκατάσταση που δύναται να επεξεργαστεί 30 000 t/ετησίως μπορούν να ανακτηθούν 1700 t ετησίως φωσφόρου. Το υπολογιζόμενο κόστος για την ανάκτηση του φωσφόρου υπολογίζεται στα 3 €/kg ανακτώμενου φωσφόρου.

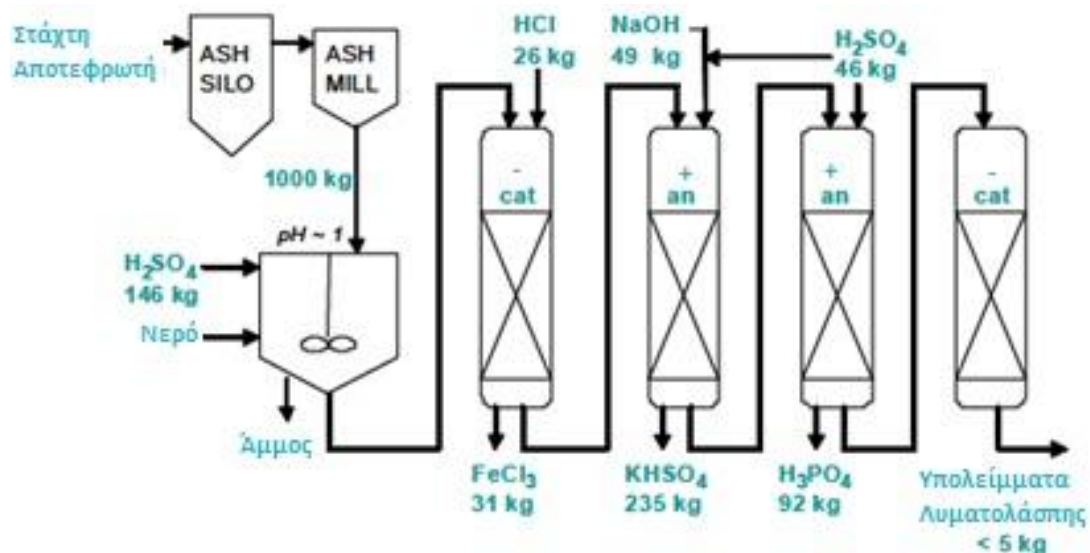
Πίνακας 5.2 – Υπολογισμός κόστους της μεθόδου PASH (Montag and Pinnekamp 2009)	
Κόστος Επένδυσης	Μ €
Εργασίες κατασκευής εγκαταστάσεων	2.0
Μηχανολογικός εξοπλισμός	2.4
Ηλεκτρολογικός εξοπλισμός	0.6
Λειτουργικά κόστη (ανά έτος)	4.0

5.2.3 Μέθοδος BIOCON®

Η διαδικασία BIOCON® ανακτά φώσφορο υπό τη μορφή φωσφορικών οξέων από τις στάχτες αποτεφρωμένων επεξεργασμένων λυμάτων. Η μέθοδος αναπτύχθηκε στην Δανία από την εταιρεία PM Energi A/S (αν και πλέον η πατέντα ανήκει στην εταιρεία Krüger A/S). Η διαδικασία αποτελείται από τρία μέρη:

1. Ξήρανση της λυματολάσπης
2. Αποτέφρωση της λυματολάσπης
3. Ανάκτηση του φωσφόρου μέσω εναλλακτών ιόντων

Μέχρι στιγμής η εταιρεία παρέχει όλη τη μέθοδο μόνο με τα δύο πρώτα στάδια της επεξεργασίας αλλά στη συνέχεια θα αναλυθεί και το τρίτο στάδιο αυτής. Λόγω του σταδίου των εκπλύσεων με οξέα η μέθοδος συγκαταλέγεται στις μεθόδους υγρής φάσης με χρήση χημικών.



Σχήμα 5.8 – Μονάδα ανάκτησης φωσφόρου της μεθόδου BIOCON®. Οι πληροφορίες της διαδικασίας όπως αυτή απεικονίζεται παραπάνω προέρχονται από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Brønderslev (Levlin 2001, Hultman et al. 2001)

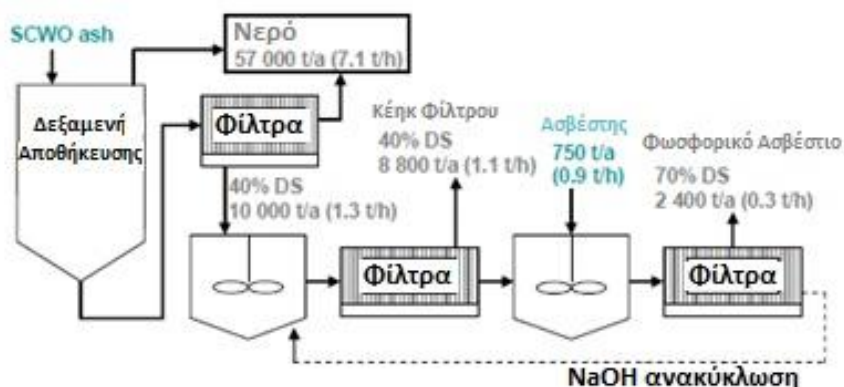
Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.8, στο πρώτο βήμα της διαδικασίας διαλύεται ο φώσφορος και τα βαρέα μέταλλα μέσω θειικού οξέος (Hermann, BAFU 2009). Εάν στον αντιδραστήρα προστεθεί οξύ και νερό τότε η τιμή του pH γίνεται 1 (Berg and Schaum 2005). Στη συνέχεια το διάλυμα περνάει από μια σειρά εναλλακτών ιόντων. Ο πρώτος εναλλάκτης σχετίζεται με κατιόντα διαχωρίζοντας τα ιόντα του Fe^{3+} . Η ρητίνη του αντιδραστήρα αναγεννάται μέσω HCl και παράγεται $FeCl_3$. Ο εναλλάκτης που ακολουθεί διαθέτει ρητίνη ανιόντων συλλέγοντας έτσι ιόντα καλίου και μετά από αναγέννηση με θειικά οξέα παράγεται όξινο θειικό κάλιο. Σε αυτό το βήμα χρησιμοποιείται NaOH τόσο για τη ρύθμιση του pH όσο και για την αναγέννηση της ρητίνης του αντιδραστήρα (Hultman et al. 2001). Ο τελικός εναλλάκτης της διαδικασίας συλλέγει τα φωσφορικά άλατα. Αναγέννηση μέσω υδροχλωρικών οξέων παράγει ροή φωσφορικών οξέων (Lundin et al. 2004). Στη συνέχεια πρέπει να γίνει περαιτέρω επεξεργασία της εκροής ώστε να αφαιρεθούν και τα βαρέα μέταλλα τα οποία υπάρχουν εντός του διαλύματος (Hermann, BAFU 2009).

Η εν λόγω μέθοδος εφαρμόστηκε στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Brønderslev της Δανίας. Η συγκεκριμένη μονάδα διαθέτει εγκατάσταση βιολογικής αφαίρεσης φωσφόρου και η λυματολάσπη της διαδικασίας που περιέχει σίδηρο 200 mol/t DS, αποτεφρώνεται χωρίς όμως να υπάρχει το βήμα της χώνευσης (Levlin, 2001).

Πρέπει να σημειωθεί κάτι που αναφέρθηκε και νωρίτερα, πως οι εναλλάκτες ιόντων δεν αποτελούν ιδιαίτερα οικονομικές εφαρμογές λόγω του τρόπου λειτουργίας τους.

5.2.4 Η μέθοδος AQUA RECI

Η μέθοδος AQUA RECI αναπτύχθηκε από την εταιρεία Feralco and Chematur Engineering AB. Η εν λόγω μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων στο Karlskoga της Σουηδίας. Η μέθοδος βασίζεται στην οξείδωση που προκαλεί το νερό (SCWO Super Critical Water Oxidation) σε συνθήκες πίεσης υψηλότερης από 221 bar και θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 374 °C. Υπό αυτές της συνθήκες καθαρό οξυγόνο προστίθεται ώστε να υπάρξει πλήρης οξείδωση των συστατικών της λυματολάσπης. Ο χρόνος αντίδρασης εντός του αντιδραστήρα είναι 60 δευτερόλεπτα, ενώ ο ολικός χρόνος κατακράτησης είναι πέντε λεπτά. Στην αρχή της μεθόδου δεν απαιτείται ενέργεια για παραγωγή θερμότητας λόγω του ότι η αντίδραση της οξείδωσης είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να παράγεται αρκετή ενέργεια ώστε να τηρηθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα (Hermann, BAFU 2009). Κατά την διάρκεια που λαμβάνει χώρα η επεξεργασία το 99,9% των οργανικών ουσιών αποσυντίθενται σε CO₂, το οργανικό και ανόργανο άζωτο οξειδώνεται σε N₂, και ο φώσφορος σε P₂O₅. Η ανόργανη στάχτη από την SCWO είναι αρκετά αντιδραστική. Έτσι τα οξείδια των μετάλλων και ο φώσφορος διαλύονται αρκετά εύκολα. Το βήμα που σχετίζεται με την ανάκτηση του φωσφόρου παρουσιάζεται στο σχήμα 5.9.



Σχήμα 5.9 – Βήμα ανακύκλωσης μετά την SCWO στην μέθοδο AQUA RECI (Stendahl and Jäfverström 2004)

Ο φώσφορος μπορεί να εξαχθεί με τη χρήση βάσεων. Από τη στιγμή που τα βαρέα μέταλλα δεν διαλύονται σε αλκαλικές συνθήκες, μπορούν να διαχωριστούν από το όλο μίγμα. Ο φώσφορος ανακτάται υπό τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου αφού προστεθεί στο διάλυμα ασβέστης.

Πίνακας 5.3 – Αποτίμηση του κόστους της μεθόδου AQUA RECI (Stendahl and Jäfverström 2004)	
Κατηγορία κόστους	Κόστος (€)
Ενέργεια (3.000 MWh @ 50 €)	150.000
Οξυγόνο (8.750 τόνοι @ 80 €)	700.000
Θειικά οξέα (3.300 τόνοι @ 40 €)	132.000
Οξείδια μαγνησίου (1.170 τόνοι @ 120 €)	140.000
Κόστος προσωπικού (2 άτομα)	60.000
Διάφορα κόστη	100.000
Συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος	1.282.000
Λειτουργικά κόστη €/ton DS	128
Ετήσιο κόστος κεφαλαίου	1.200.000
Συνολικά ετήσια κόστη	2.482.000
Ολικό κόστος €/ton DS	248
Ολικό κόστος €/ton 25% DS	62

5.3 Θερμο-χημικές μέθοδοι

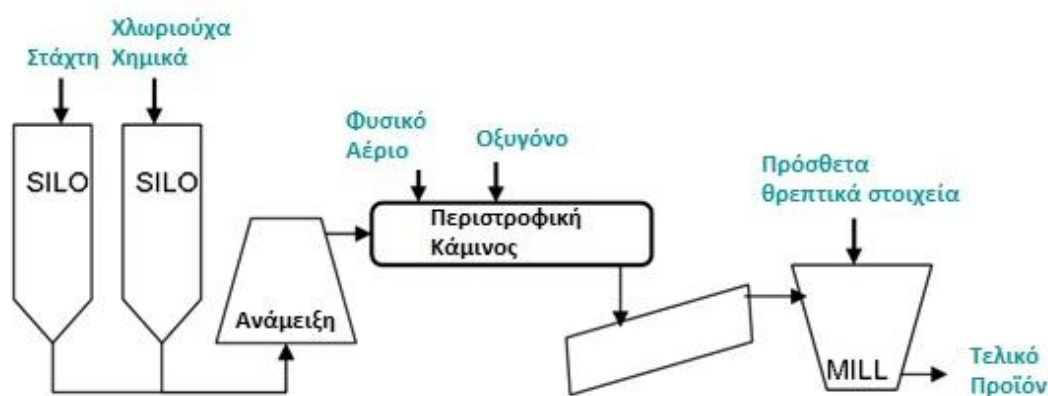
5.3.1 Η μέθοδος ASH DEC

Η μέθοδος ASH DEC επεξεργάζεται αποτεφρωμένη λυματολάσπη μέσω δόσης χλωρίου και θερμικής επεξεργασίας με σκοπό την αφαίρεση βαρέων μετάλλων έτσι ώστε το παραγόμενο προϊόν να είναι καταλληλότερο για γεωργική χρήση. Η ανάπτυξη της μεθόδου ξεκίνησε το 2002 και ολοκληρώθηκε μέσω του Ευρωπαϊκού προγράμματος SUSAN το 2008.

5.3.1.1 Περιγραφή της μεθόδου

Η μέθοδος επεξεργάζεται στάχτες οι οποίες έχουν περιεκτικότητα σε φώσφορο από 5 έως 30%. Στο πρώτο βήμα η στάχτη αναμιγνύεται με χλωριούχα αλκαλικά μέταλλα. Τα προτιμώμενα χημικά είναι κυρίως CaCl_2 , KCl και MgCl_2 , τα οποία και προστίθενται στο υγρό διάλυμα υπό τη μορφή σκόνης. Οι ποσότητες των χημικών διαφέρουν μεταξύ 60 και 95% στάχτης και 5-40% χλωριούχων μετάλλων. Ένα μοριακό πλεόνασμα χλωριούχων μετάλλων απαιτείται σε σύγκριση με την περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων (Berg and Schaum 2005).

Η τοποθέτηση επιπρόσθετων πληρωτικών υλικών επηρεάζει άμεσα το τελικό προϊόν και βοηθά στο σχεδιασμό του για τη χρήση του σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα πληρωτικά αυτά υλικά μπορεί να είναι είτε επεξεργασμένο κάρβουνο, είτε αλουμίνιο, είτε επεξεργασμένη λυματολάσπη, απόβλητα ξύλου ή ακόμα και ειδικά επεξεργασμένα απόβλητα χαρτιού. Το μέγεθος των σωματιδίων πρέπει να είναι μικρότερο από 1000 μm . Επίσης αρκετά χρήσιμα είναι τα ανόργανα υλικά όπως είναι ο ασβέστης. Επίσης δυνατή είναι και η χρήση υγρών πληρωτικών όπως είναι ένα ποσοστό 30% H_3PO_4 . Το μίγμα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν ομογενοποιημένο γίνεται και να περιέχει 55-90% στάχτη, 5-40% χλωριούχα μέταλλα και 1-50% πληρωτικά υλικά. Στο μίγμα μπορεί να παραχθούν σφαιρίδια διαμέτρου 3-30 mm (Boutousson 2009).



Σχήμα 5.10 – Διάγραμμα ροής της μεθόδου ASH DEC (ASH DEC 2010)

Στο δεύτερο βήμα της μεθόδου τα σφαιρίδια θερμαίνονται σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού των χλωριούχων μετάλλων με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται. Η θέρμανση του μίγματος σε δύο στάδια έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνεται η αφαίρεση του MeCl . Στην αρχή επιβάλλεται μία σταθερή θερμοκρασία κάτω από το σημείο βρασμού των βαρέων

μετάλλων, η θερμοκρασία είναι περίπου στους 300 °C και συντηρείται για τουλάχιστον 30 λεπτά με σκοπό να πραγματοποιηθεί στέγνωμα και θέρμανση των σφαιριδίων, επίσης με αυτό τον τρόπο μειώνεται και η ενέργεια που πρέπει να χρησιμοποιηθεί στο επόμενο βήμα. Στο δεύτερο θερμικό βήμα το οποίο και διαρκεί το πολύ 60 λεπτά, η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το σημείο βρασμού των χλωριούχων βαρέων μετάλλων. Μια τέτοια θερμοκρασία κυμαίνεται περίπου μεταξύ 900-1000 °C (Boutousson 2009). Παρόλα αυτά μετά την εφαρμογή της μεθόδου σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων αποδείχθηκε ότι η θέρμανση στους 1000 °C για ένα χρονικό διάστημα 20 λεπτών ήταν αρκετό.

Σε περίπτωση που χρησιμοποιηθούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1100 °C τότε μπορεί να παρουσιαστεί το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των σφαιριδίων. Επίσης τα απόβλητα τα οποία παράγονται από τη μέθοδο πρέπει να απομακρυνθούν και να επεξεργαστούν κατάλληλα.

5.3.1.2 Κόστος και εμπειρίες από την εφαρμογή της μεθόδου

Η μέθοδος ASH DEC εφαρμόστηκε σε εργοστάσιο επεξεργασίας λυμάτων το οποίο κατασκευάστηκε το 2008 και είχε σχεδιαστεί για να επεξεργάζεται περίπου 7 με 10 τόνους στάχτης την ημέρα σε συνεχή λειτουργία. Η στάχτη αποθηκεύεται σε δεξαμενές χωρητικότητας 24 m³ και γίνεται επεξεργασία της σε θερμοκρασίες των 1000 °C για ένα χρονικό διάστημα 20 λεπτών και στη συνέχεια ψύχεται σε ειδικούς κοχλίες νερού. Η παραγωγή είναι περίπου το 110% της εισροής. Η μέθοδος αφαιρεί περίπου το 99% του Cd, Hg και Pb, πάνω από το 90% του Cu και του Zn, καθώς επίσης και το 50% του Sn και Mb. Περίπου το 75% των χλωριούχων στοιχείων ανακτάται και ανακυκλώνεται (ASH DEC 2009). Οι απαιτήσεις σε ενέργεια υπολογίζονται στα 600-800 kWh/t (Adam 2009).



Σχήμα 5.11 – Η ροή το επεξεργαζόμενων υλικών στην μέθοδο ASH DEC (ASH DEC 2009)

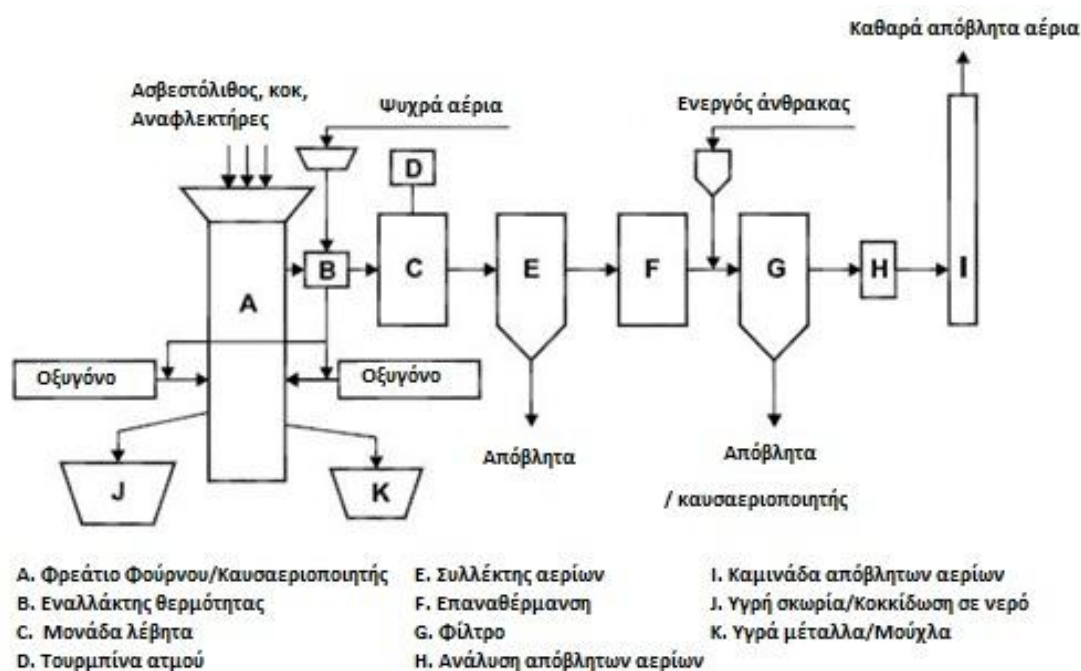
Το τελικό προϊόν που παράγεται από τον φούρνο της μεθόδου είναι σφαιρίδια μεγέθους περίπου 2 με 5 mm τα οποία εμφανίζουν πορώδες 20-40% και περιεκτικότητα σε P₂O₅ πάνω από 10%. Οι έλεγχοι έδειξαν ότι το 80 με 100% του φώσφορου στα σφαιρίδια είναι διαλυτό σε κιτρικό οξύ και πάνω από το 70% δεν διαλύεται στο νερό. Το προϊόν περιέχει Zn, Cd, Pb, και Cu, 0.025%, 0.00015%, 0.001%, και 0.01% κατά βάρος, αντίστοιχα (Boutousson 2009). Το

εν λόγω προϊόν έχει αδειοδοτηθεί στην Αυστρία και τη Γερμανία για να χρησιμοποιείται ως λίπασμα (ASH DEC 2009).

Το κόστος της επένδυσης υπολογίστηκε περίπου στα 15-18 εκατομμύρια ευρώ το 2008. Η τυπική σχεδιασμένη ικανότητα επεξεργασίας της μονάδας είναι 4 t/h που αντιστοιχεί σε 30000 t/γ. Τα αναμενόμενα έσοδα από τις πωλήσεις υπολογίστηκαν στα 13 με 24 εκατομμύρια ευρώ ετησίως ενώ η περίοδος αποπληρωμής είναι 3 με 4 χρόνια. Η τιμή της επένδυσης πάντως μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το αν θα κατασκευαστεί εγκατάσταση η οποία θα παράγει πλήρως το τελικό προϊόν ή μια εγκατάσταση η οποία θα επεξεργάζεται απλά τις πρώτες ύλες χωρίς όμως να παράγει το τελικό προϊόν. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως το κόστος παραγωγής είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό που απαιτείται από την παραγωγή ορυκτού φωσφόρου (ASH DEC 2009).

5.3.2 Η μέθοδος ΜΕΡΗΡΕC

Η μέθοδος ΜΕΡΗΡΕC (Metallurgical Phosphorus Recovery) αναπτύχθηκε στη Γερμανία από την εταιρεία Ingitec. Η μέθοδος ανακτά φώσφορο και ενέργεια από ξηραμένη λυματολάσπη.



Σχήμα 5.12 – Το διάγραμμα ροής της μεθόδου ΜΕΡΗΡΕC (www.ignitec.de)

Το υπό επεξεργασία μίγμα θερμαίνεται στους 2000 °C μεταφέροντας το φώσφορο στη σκωρία των ορυκτών καθώς τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται στην υγρή φάση (Fe, Cu, Cr, Ni) ή στην αέρια φάση (Hg, Cd, Pb, Zn). Τα φωσφορικά άλατα που περιέχουν σκωρία διαχωρίζονται από τη φάση των μετάλλων αφού πρώτα γίνει η επεξεργασία τους στους 1450 °C (Adam 2009). Το τελικό προϊόν περιέχει 4.6-12% P₂O₅ με πάνω από 90% διαλυτότητα σε κιτρικό οξύ. Το περιεχόμενο μπορεί να διαφέρει αν αναμιχθεί λυματολάσπη αστικών λυμάτων μαζί με ζωικά απόβλητα. Στην επεξεργασία της λυματολάσπης το περιεχόμενο σε P₂O₅ μπορεί να φθάσει μέχρι και 20% αλλά δεν είναι δυνατή η ανάκτηση ενέργειας.

5.4 Περίληψη των πειραματικών μεθόδων

Οι πειραματικές μέθοδοι για την ανάκτηση φωσφόρου περιλαμβάνουν τρεις μεθόδους κρυσταλλοποίησης ή κατακρήμνισης, πέντε μεθόδους υγρής φάσης με χημικά και δύο θερμικές μεθόδους. Μόνο μία από τις μεθόδους κρυσταλλοποίησης (η P-RoC) παράγει ικανοποιητικά φωσφορικό ασβέστιο από την υγρή φάση επεξεργασίας. Η μέθοδος P-RoC λειτουργεί χωρίς χρήση χημικών και το υλικό το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή του προϊόντος μπορεί και παρέχει ό,τι απαιτείται για την διαδικασία της κρυσταλλοποίησης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται το κόστος των χημικών πράγμα το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό προκειμένου η συγκεκριμένη μέθοδος να είναι οικονομικά βιώσιμη. Κατ' επέκταση αυτή η μείωση στο κόστος μπορεί μέσω περαιτέρω έρευνας να κάνει τις μεθόδους κρυσταλλοποίησης περισσότερο εφικτές και οικονομικά βιώσιμες.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν χημικά πραγματοποιούν ανάκτηση του φωσφόρου μέσω εκπλύσεων με οξέα ή και βάσεις όπου και διαχωρίζουν τον φώσφορο μέσω κρυσταλλοποίησης, διαδοχικής κατακρήμνισης, νανοφιλτραρίσματος είτε κάνοντας χρήση εναλλακτών ιόντων.

Δύο μέθοδοι, η Rem Nut[®] και η BioCon[®] χρησιμοποιούν εναλλάκτες ιόντων με τη διαφορά ότι η μέθοδος RemNut[®] είναι σχεδιασμένη να αφαιρεί το φώσφορο από την υγρή φάση υπό τη μορφή στρουβίτη ενώ η μέθοδος BioCon[®] χρησιμοποιεί εκπλύσεις οξέων για να ανακτήσει τον φώσφορο από αποτεφρωμένη λυματολάσπη παράγοντας H₃PO₄. Αυτές οι μέθοδοι δεν είναι οικονομικά βιώσιμες έως ότου αναπτυχθούν περαιτέρω οι ρητίνες για τους εναλλάκτες ιόντων.

Στους πίνακες 5.4 και 5.5 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι βασικές πληροφορίες που αφορούν τις πειραματικές μεθόδους και αυτές που εφαρμόστηκαν πιλοτικά.

Πίνακας 5.4 – Συγκεντρωτικός πίνακας μεθόδων που εφαρμόστηκαν πιλοτικά

Πειραματική μέθοδος	Παραγωγός	Τοποθεσία	Υλικό παραγωγής	Μέθοδος	Τελικό προϊόν
Aqua Reci	Feralco AB	Karlskoga, Sweden	Λυματολάσπη	SCWO, κατακρήμνιση	Φωσφορικό ασβέστιο
ASH DEC	ASH DEC Umwelt AG	Leoben, Austria	Στάχτη	Θερμική μέθοδος	Στάχτη καθαρή από βαρέα μέταλλα/λίπασμα
BioCon	PM Energi A/S	Falun, Sweden	Λυματολάσπη/Στάχτη	Εκπλύσεις οξέων, εναλλαγή ιόντων	H ₃ PO ₄
KREPRO	Kemira Oyj	Helsingborg, Sweden	Λυματολάσπη	Θερμική υδρόλυση, εκπλύσεις οξέων, κατακρήμνιση	FePO ₄
PASH	RWTH Aachen	Aachen, Germany	Στάχτη	Θερμική υδρόλυση, εκπλύσεις οξέων, κατακρήμνιση	Φωσφορικό ασβέστιο/στρουβίτης
PRISA	RWTH Aachen	Aachen, Germany	Υγρή λάσπη	Κατακρήμνιση	Στρουβίτης
Mephrec	Ingitec	Freiberg, Germany	Στεγνή λάσπη/Στάχτη	Μεταλλουργικές μέθοδοι	Φωσφορικό πυρίτιο
PRoC	Institut ITCWGT	Karlsruhe, Germany	Υγρά απόβλητα	Κρυσταλλοποίηση	Φωσφορικό ασβέστιο
Oxley Creek	Unitika Ltd.	Brisbane, Australia	Υγρή λάσπη	Κρυσταλλοποίηση	Στρουβίτης
Rem Nut	Bari polytechnics	GrottaglieMonteiasi, Italy	Υγρά	Εναλλαγή ιόντων και κατακρήμνιση	Στρουβίτης

Πίνακας 5.5 – Συγκεντρωτικός πίνακας μεθόδων που εφαρμόστηκαν πειραματικά

Πειραματική μέθοδος	Παραγωγός	Υλικό παραγωγής	Τελικό προϊόν	Χημικά	Περιγραφή διαδικασίας
PECO	TU Braunschweig, Germany	Υγρά	Στρουβίτης	Θαλασσινό νερό, NaOH	Κατακρήμνιση στρουβίτη μετά από αναερόβια επεξεργασία χρησιμοποιώντας θαλασσινό νερό ως πηγή μαγνησίου
LOPROX	RWTH Aachen, Germany	Χωνεμένη λυματολάσπη	H ₃ PO ₄	---	Εκπλύσεις οξέων μεταλλικών ιόντων και νανο-φιλτράρισμα του προϊόντος της υγρής επεξεργασίας
ATZ	ATZ Entwicklungszentrum, Germany	Λυματολάσπη/Στάχτη	Σκωρία πλούσια σε φώσφορο	---	Θερμική επεξεργασία σε αντιδραστήρα στρωμάτων σιδήρου
Sydney Water Board Process	Sydney water board, Australia	Υγρά	Φωσφορικό ασβέστιο	Γύψος, μαγνήσιο	Αντιδραστήρας στρώματος επαφής για κρυσταλλοποίηση
SEPHOS / Advanced SEPHOS	TU Darmstadt, Germany	Στάχτη/Προϊόν SEPHOS	Αλουμίνιο φωσφόρου/Φωσφορικό ασβέστιο	H ₂ SO ₄ , NaOH, Ca ²⁺	Εκπλύσεις οξέων και διαδοχική κατακρήμνιση
CSIR	Council for Scientific and Industrial Research	Δευτερεύοντες εκροές	Φωσφορικό ασβέστιο, στρουβίτης	Άμμος (0.5-1.2 mm), NaOH	Αντιδραστήρας υγροποιημένου στρώματος για κρυσταλλοποίηση
Kurita	Kurita, Japan	Δευτερεύοντες εκροές	Φωσφορικό ασβέστιο	Λίθοι φωσφόρου (0.5-1.2 mm), CaCl, NaOH	Αντιδραστήρας σταθερού στρώματος για κρυσταλλοποίηση
EPHOS	TU Darmstadt	Στάχτη	---	---	Ηλεκτροκινητική μέθοδος
AFBNRSCP	---	Ροές από την δεξαμενή χώνεψης	Στρουβίτης	---	Αναερόβια ζύμωση, αφαίρεση στρουβίτη μέσω βιολογικών μεθόδων και διαδικασία κρυσταλλοποίησης
High Gradient Magnetic Separation Technique	---	Τριτογενείς ροές	---	Κατακρήμνιση, Fe ₂ O ₃	Ο κατακρημνόμενος φώσφορος αναμιγνύεται με Fe ₂ O ₃ . Ο μαγνητίτης διαχωρίζεται από τα φωσφορικά άλατα μέσω διατμητικών δυνάμεων σε ειδικές δεξαμενές. Ο διαχωρισμένος φώσφορος πρέπει να επεξεργαστεί περαιτέρω για να χρησιμοποιηθεί. Υψηλά ενεργειακά κόσθη

6 Οικονομικά μεγέθη και βιωσιμότητα μεθόδων ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου

Στον πίνακα 6.1 παρουσιάζονται τα οικονομικά μεγέθη του κόστους επεξεργασίας της λυματολάσπης (Andersen and Sede 2002, Salado *et al.* 2009). Το ολικό κόστος αποτελείται από το κόστος της επένδυσης, το λειτουργικό κόστος αλλά και εξωτερικά κόστη καθώς και από διάφορα άλλα εξωτερικά κόστη τα οποία αντιπροσωπεύουν το 15% του ολικού κόστους της επένδυσης. Στους υπολογισμούς λήφθηκε υπόψη η μείωση της ζήτησης για λιπάσματα υπολογίζοντας περίπου την γεωργική τιμή αυτών 10-30% του κόστους διάθεσης στην γη.

Πίνακας 6.1 – Το ολικό κόστος διάθεσης των επεξεργασμένων λυμάτων (Salado <i>et al.</i>, 2009)	
Γεωργική χρήση (διάθεση)	
Ημιστερέα (semisolids)	198 €/t DS
Ημιστερέα απόβλητα από επεξεργασία χώνευσης	198 €/t DS
Στερέα απόβλητα	255 €/t DS
Κομποστοποιημένη λυματολάσπη	374 €/t DS
Αποτέφρωση	
Συν-αποτέφρωση	298 €/t DS
Μονο-αποτέφρωση	384 €/t DS
Υγειονομική ταφή	308 €/t DS

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.1 η διάθεση των ημιστερεών επεξεργασμένων λυμάτων στις διάφορες εκτάσεις είναι η πιο φθηνή μέθοδος και παρουσιάζει ένα ολικό κόστος μικρότερο από 200 €/t DS. Οι τρεις πιο ακριβές μέθοδοι με ολικό κόστος το οποίο ξεπερνάει τα 300 €/t DS είναι η μονο-αποτέφρωση, διάθεση στα εδάφη κομποστοποιημένης λυματολάσπης αλλά και η υγειονομική ταφή των επεξεργασμένων λυμάτων. Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η δυνατότητα ανάκτησης λυματολάσπης με την υπόθεση ότι η περιεκτικότητα του φωσφόρου στη λυματολάσπη που έχει υποστεί αφυδάτωση είναι 2% κατά βάρος του ολικού φωσφόρου. Στους υπολογισμούς που παρουσιάζονται έχει γίνει η υπόθεση ότι η ανάκτηση φωσφόρου από την υγρή φάση μπορεί να φτάσει και μέχρι το 50% του ολικού φωσφόρου της λυματολάσπης και μέχρι 90% του φωσφόρου που εντοπίζεται στην αποτεφρωμένη λυματολάσπη.

Πίνακας 6.2 – Δυνατότητα ανάκτησης φωσφόρου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Eurostat 2010, Salado <i>et al.</i> 2009)					
Λυματολάσπη	Πληθυσμός	Παραγωγή λυματολάσπης (t/a DS)	Ολικός φώσφορος (t/a)	Ανάκτηση 50% (t/a)	Ανάκτηση 90% (t/a)
Φινλανδία (2005)	5 300 000	150 000	3 000	1 500	2 700
Ολλανδία (2003)	16 500 000	550 000	11 000	5 500	9 900
Γερμανία (2007)	82 000 000	2 100 000	42 000	21 000	37 800
EU-27	499 000 000	10 130 000	202 600	101 300	182 340

Τα όρια των τιμών των βαρέων μετάλλων και των οργανικών ουσιών που περιέχονται στην επεξεργασμένη λυματολάσπη αποτυπώνονται στην Οδηγία 86/278/EEC και αποτελούν αντικείμενο αλλαγής και συγκεκριμένα ίσως να γίνουν ακόμα πιο αυστηρά. Το 2002 οι Andersen and Sede δημοσίευσαν μια αναφορά σχετικά με πιθανές αλλαγές στην εν λόγω

οδηγία η οποία θα μπορούσε να γίνει περισσότερο αυστηρή μέσω επιπλέον απαιτήσεων για την επεξεργασία των βαρέων μετάλλων αλλά και εισάγοντας όρια για συγκεκριμένους οργανικούς ρυπαντές. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη αναφορά, το υπολογιζόμενο κόστος της εφαρμογής της οδηγίας 86/278/EEC θα μπορούσε να ανέλθει στο 1 δισεκατομμύριο ευρώ στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης μέχρι το 2025. Το κόστος θα ήταν υψηλότερο για τις χώρες στις οποίες υπάρχουν χαμηλά όρια για τους διάφορους ρυπαντές καθώς επίσης και στις χώρες που χρησιμοποιούν επεξεργασμένα λύματα στην γεωργία (CEEP 2003).

Σε μια άλλη αναφορά που έχει δημοσιευθεί το 2009 (Salado *et al.* 2009), σχετικά με τις αλλαγές που μπορούν να πραγματοποιηθούν στην Οδηγία 86/278/EEC προτάθηκαν οι ακόλουθες πέντε επιλογές:

1. Να μην αλλαχθεί κάτι στην οδηγία
2. Τα όρια διάθεσης να γίνουν πιο αυστηρά, ειδικότερα για τα βαρέα μέταλλα. Να εισαχθούν όρια διάθεσης για ορισμένα οργανικά και παθογόνα στοιχεία καθώς επίσης και πιο αυστηρές απαιτήσεις σχετικά με την δειγματοληψία και την παρακολούθηση της επεξεργασμένης λυματολάσπης
3. Περισσότερο αυστηρά όρια σε όλες της ουσίες που περιέχονται στα επεξεργασμένα λύματα και απαγόρευση της χρήσης επεξεργασμένων λυμάτων σε ορισμένα είδη σπαρτών
4. Ολική απαγόρευση της χρήσης επεξεργασμένης λυματολάσπης στη γεωργία
5. Ανάκληση της οδηγίας

Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζεται το ολικό κόστος που προκύπτει για κάθε μία από αυτές τις επιλογές. Στο κόστος συμπεριλαμβάνεται το κόστος της περαιτέρω επεξεργασίας που μπορεί να απαιτηθεί, τα κόστη της υγειονομικής ταφής, τα αυξημένα κόστη της αποτέφρωσης, καθώς επίσης και τα κόστη του ποιοτικού ελέγχου αλλά και το κόστος αλλαγής λιπασμάτων. Όπως παρατηρούμε ακόμα και η δεύτερη επιλογή που προτείνει κάποιες απλές αλλαγές μπορεί να οδηγήσει σε κόστος εφαρμογής πάνω από 2 δισεκατομμύρια ευρώ εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στη Φινλανδία η δεύτερη επιλογή θα είχε ολικό κόστος εφαρμογής 1.9-3.2 εκατομμύρια ευρώ. Το κόστος επί της ουσίας προκύπτει από την αποτυχία της επεξεργασμένης λυματολάσπης να πληροί τις απαιτήσεις που υπάρχουν για τη χρήση αυτής σε γεωργικές εφαρμογές, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικές επιλογές εναπόθεσης της επεξεργασμένης λυματολάσπης.

Πίνακας 6.3 – Υπολογιζόμενα κόστη από τις τέσσερις επιλογές που προτάθηκαν πιο πάνω (Salado et al. 2009)			
	Οικονομικό κόστος Μ €		Περιβαλλοντικό κόστος & κόστος προβλημάτων υγείας
	Χαμηλό	Υψηλό	
Κόστος επί του παρόντος			
Επιλογή 1 – Χωρίς αλλαγές	---	---	---
Επιλογή 2 – Μικρές αλλαγές	2.470	2.940	243
Επιλογή 3 – Σημαντικές αλλαγές	5.660	6.860	576
Επιλογή 4 – Ολική απαγόρευση	7.100	9.400	1.369
Ετήσιο κόστος			
Επιλογή 1 – Χωρίς αλλαγές	---	---	---
Επιλογή 2 – Μικρές αλλαγές	295	352	29
Επιλογή 3 – Σημαντικές αλλαγές	677	821	69
Επιλογή 4 – Ολική απαγόρευση	849	1.124	164

Οι τιμές του φωσφόρου στην παγκόσμια αγορά εξαρτώνται από την ποιότητα, τη ζήτηση αλλά και τις δυνατότητες παραγωγής της βιομηχανίας φωσφόρου. Φυσικά μέχρι ένα βαθμό εμπλέκονται και οι πολιτικές που επικρατούν σε ορισμένες χώρες αλλά και η χειραγώγηση της αγοράς (Cornel and Schaum 2009). Το 2004 σε μια έρευνα του Roelvelid υπολογίστηκε ότι το ολικό κόστος από την ανάκτηση του φωσφόρου ήταν 22 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο κόστος που σχετίζεται με την εξόρυξη του φωσφόρου. Η τιμή του ορυκτού φωσφόρου στη Βόρεια Ευρώπη είναι περίπου 320 €/t. Ενώ οι τιμές των λιπασμάτων που περιέχουν φώσφορο είναι 400 €/t.

Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί για τις τιμές του ανακτώμενου φωσφόρου συμπεριλαμβανομένου των τιμών για τις διαδικασίες κρυσταλλοποίησης Crystalactor® και AirPrex, καθώς και της χημικής μεθόδου Seaborne. Τα επιπλέον κόστη της κάθε μεθόδου αναφέρθηκαν ήδη πιο πάνω. Υπολογισμοί του κόστους για τις θερμοχημικές μεθόδους δεν βρέθηκαν στην βιβλιογραφία που ανατρέξαμε. Παρόλα αυτά το κόστος της μονο-αποτέφρωσης είναι 384 €/t λυματολάσπης. Υποθέτοντας πως η μέση συγκέντρωση φωσφόρου σε αφυδατωμένη λυματολάσπη είναι 2%, τότε το κόστος ανάκτησης του φωσφόρου από τη στάχτη είναι 19000 €/t. Σε αυτούς τους υπολογισμούς συμπεριλαμβάνονται το κόστος διάθεσης των υπολειμμάτων που προέκυψαν από την επεξεργασία το οποίο όμως μπορεί και να μην ληφθεί υπόψη σε περίπτωση που η στάχτη χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση του φωσφόρου.

Πίνακας 6.4 – Τιμές του ανακτώμενου φωσφόρου σε ευρώ ανα τόνο				
Διαδικασία	Φάση	Προϊόν	€/t P	Αναφορές
Crystalactor	Υγρή	Φωσφορικό ασβέστιο	7.300	Gaanstra et al. 1998
---	Λυματολάσπη	Στρουβίτης	1.235-2.833	Jeanmaire and Evans 2001
---	Υγρή	---	3.600	Balmer 2003
Seaborne	Λυματολάσπη	Στρουβίτης	40.000	Bayerle 2010
AirPrex	Υγρή λυματολάσπη	Στρουβίτης	390	Lengemann 2010a
PASH	Στάχτη	Φωσφορικό ασβέστιο	2.900	Montag and Pinnekamp 2009

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 6.4 σε σύγκριση με το κόστος της ανάκτησης του φωσφορικού ασβεστίου, τα κόστη παραγωγής στρουβίτη είναι χαμηλότερα. Οι περισσότερες μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου ανακτούν τον φώσφορο υπό τη μορφή στρουβίτη και μόνο η μέθοδος του αντιδραστήρα CRYSTALACTOR πραγματοποιεί ανάκτηση φωσφορικού ασβεστίου σε μεγάλη εγκατάσταση, η οποία δεν έχει αποδειχτεί επαρκώς βιώσιμη. Επιπλέον, η ανάκτηση φωσφόρου ως στρουβίτη από τον αντιδραστήρα AirPrex έχει ως αποτέλεσμα χαμηλά κόστη, τα οποία και μπορεί να φτάσουν τα 50 €/t στρουβίτη, τιμές οι οποίες είναι χαμηλότερες ακόμα και από τα λιπάσματα NPK 400 €/t (Bayerle 2009). Σε μια διαδικασία ανάκτησης φωσφόρου η οποία παράγει στρουβίτη, το μεγαλύτερο ποσό του κόστους, το 97%, προέρχεται από τα χημικά που απαιτούνται για τη ρύθμιση του pH, αυτό το κόστος όμως δεν συμπεριλαμβάνεται στην μέθοδο AirPrex μιας και σε αυτή την μέθοδο δεν χρησιμοποιούνται τέτοια χημικά (Jaffer *et al.* 2001). Επίσης υπολογίστηκε ότι η περίοδος αποπληρωμής για μια διαδικασία ανάκτησης η οποία λειτουργεί εντός κάποιας εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων με εισροές 55 000 m³/a, όπου θα γίνεται χρήση κατακρήμνισης στρουβίτη, είναι πέντε χρόνια (Shu *et al.* 2005). Στον προηγούμενο υπολογισμό έχουν συμπεριληφθεί και οι εξοικονομήσεις που προέρχονται από τη μειωμένη διαχείριση της λυματολάσπης αλλά και από τη μειωμένη ανάγκη για την διάθεση αυτής με τους συμβατικούς τρόπους.

Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών ανακτούν τον φώσφορο αλλά με υψηλό οικονομικό κόστος. Σε έρευνα (Balmér 2003) υπολογίστηκε ότι το κόστος ανάκτησης του φωσφόρου από ακάθαρτα νερά λυμάτων είναι το 40% του κόστους της ανάκτησης των αστικών λυμάτων. Η εφαρμογή της μεθόδου Seaborne στο Giffhorn έδειξε ότι το κόστος εξαρτάται από τις ρυθμιζόμενες τιμές του pH και κατ' επέκταση από τα χημικά που απαιτούνται για τη ρύθμιση αυτή, αν και πρέπει να σημειωθεί πως τα χημικά που περιέχουν μαγνήσιο δεν εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος.

Στον πίνακα 6.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλες οι τεχνολογίες ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου (βιομηχανικές και πειραματικές) καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 6.5 – Η εισροή, το τελικό προϊόν και η μέθοδος ανάκτησης που εφαρμόζεται για κάθε τεχνολογία			
Τεχνολογίες	Εισροή	Τελικό προϊόν	Μέθοδος
Βιομηχανικές μέθοδοι			
Crystalactor	Υγρή φάση	φωσφορικό ασβέστιο	Κρυσταλλοποίηση
AirPrex	Χωνεμένη λυματολάσπη/Υγρή λυματολάσπη	Στρουβίτης	Κρυσταλλοποίηση
Pearl Process	Υγρή φάση	Στρουβίτης	Κρυσταλλοποίηση
Phosnix	Υγρή φάση	Στρουβίτης	Κρυσταλλοποίηση
Seaborne	Χωνεμένη λυματολάσπη	Στρουβίτης	Εκπλύσεις οξέων, κρυσταλλοποίηση
Πειραματικές - Πιλοτικές μέθοδοι			
P-RoC	Υγρή φάση	φωσφορικό ασβέστιο	Κρυσταλλοποίηση
PRISA	Υγρή λυματολάσπη	Στρουβίτης	Κατακρήμιση
REM NUT	Υγρή φάση	Στρουβίτης	Εναλλαγή ιόντων και κατακρήμιση
SEPHOS και advanced SEPHOS	Στάχτη	φωσφορικό ασβέστιο	εκπλύσεις οξέων, κατακρήμιση
PASH	Στάχτη	φωσφορικό ασβέστιο/Στρουβίτης	Θερμική υδρόλυση, εκπλύσεις οξέων, κατακρήμιση
BIOCON	Λυματολάσπη/Στάχτη	φωσφορικό οξύ	εκπλύσεις οξέων, εναλλαγή ιόντων
AQUA RECI	λυματολάσπη	φωσφορικό ασβέστιο	SCWO, κατακρήμιση
ASH DEC	Στάχτη	Στάχτη απαλλαγμένη από βαρέα μέταλλα	Θερμοχημική
MEPHREC	Ξηραμένη λάσπη/Στάχτη	φωσφορικό πυρίτιο	Θερμοχημική

Στις πέντε διεργασίες που εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα και περιγράφηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 4, η ανάκτηση του αζώτου και του φωσφόρου γίνεται με τη μέθοδο της κρυσταλλοποίησης και κατακρήμισης και της υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών. Οι διεργασίες που εμφάνισαν την καλύτερη απόδοση κατά τη λειτουργίας τους ήταν η Air Prex, η Pearl Process και η Phosnix στις οποίες γίνεται ανάκτηση του φωσφόρου ως στρουβίτη από την υγρή λυματολάσπη.

Η διεργασία Crystalactor, όπου γίνεται κρυσταλλοποίηση του φωσφορικού ασβεστίου, έχει εμφανίσει προβλήματα ως προς τη βιωσιμότητά της λόγω της πολυπλοκότητας του αντιδραστήρα.

Στις διεργασίες που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο περιλαμβάνονται 3 τεχνολογίες στις οποίες γίνεται κρυσταλλοποίηση ή κατακρήμιση, 5 τεχνολογίες υγρής επεξεργασίας με

χρήση χημικών και 2 θερμικές τεχνολογίες. Μόνο στην P-RoC γίνεται κρυσταλλοποίηση του φωσφόρου ως φωσφορικό ασβέστιο από την υγρή φάση της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Η P-RoC εφαρμόζεται χωρίς προσθήκη χημικών καθώς το υλικό εισροής συμβάλλει αποτελεσματικά στην κρυσταλλοποίηση. Αυτό μειώνει το κόστος των χημικών, το οποίο αποτελεί σημαντικό παράγοντα, καθώς όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ενώ η τεχνολογία Crystalactor εμφανίζει αξιόλογα αποτελέσματα από τη χρήση της σε βιομηχανική κλίμακα, ωστόσο δεν είναι οικονομικά βιώσιμη λόγω των χημικών και της λειτουργίας του αντιδραστήρα.

Στη συνέχεια, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.5 οι περισσότερες τεχνολογίες ανακτούν το φώσφορο και το άζωτο με τη μορφή στρουβίτη. Συγκεκριμένα, αυτές είναι η AirPrex, η Pearl Process, η Phosnix, η Seaborne, η PRISA, η REM NUT και η PASH. Ενώ οι τεχνολογίες Crystalactor, P-RoC, SEPHOS και advanced SEPHOS, PASH και AQUA RECI ανακτούν το φώσφορο με τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου.

Από την παρούσα μελέτη προκύπτει ότι η διεργασία της κατακρήμνισης είναι περισσότερο οικονομικά και τεχνολογικά βιώσιμη από τις μεθόδους υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών ή τις θερμοχημικές μεθόδους. Επιπλέον, η κατακρήμνιση του στρουβίτη (AirPrex, Pearl Process, Phosnix, PRISA) είναι περισσότερο βιώσιμη από την κρυσταλλοποίηση του φωσφορικού ασβεστίου (Crystalactor, P-RoC). Όσον αφορά την τεχνολογική βιωσιμότητα, οι διεργασίες που παράγουν στρουβίτη αποτελούν σχετικά απλές και λειτουργικές τεχνολογίες με μακρά ιστορία λειτουργίας. Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί για μικρότερο χρονικό διάστημα με μόνο μία τεχνολογία σε βιομηχανική κλίμακα, τη Seaborne, η οποία δεν είναι πλέον βιώσιμη λόγω του υψηλού κόστους των χημικών και της χαμηλής εισροής στην εγκατάσταση.

Οι θερμοχημικές τεχνολογίες (ASH DEC, MEPHREC) εμφανίζουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και απαιτούν εγκαταστάσεις για την καύση της λάσπης πέρα από τον εξοπλισμό που απαιτείται για τη θερμοχημική διεργασία: σε χώρες όπου δεν υπάρχουν εγκαταστάσεις αποτέφρωσης της λάσπης, η εφαρμογή μιας αντίστοιχης εγκατάστασης αποτελεί μια ιδιαίτερα μεγάλη επένδυση. Έτσι, αυτές οι τεχνολογίες είναι κατάλληλες για χώρες όπου χρησιμοποιείται η αποτέφρωση για τη διάθεση της λυματολάσπης. Οι θερμοχημικές διεργασίες έχουν εφαρμοστεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα αλλά μόνο σε πιλοτική κλίμακα.

7 Οικονομική αξιολόγηση της ανάκτησης φωσφόρου και αζώτου

Το στοιχείο του φωσφόρου είναι ένα από τα θεμελιώδη συστατικά των έμβιων όντων. Η σημασία του τονίζεται ακόμα περισσότερο από το γεγονός ότι για το στοιχείο του φωσφόρου δεν υπάρχει κάποιο υποκατάστατο ελεύθερο στην φύση. Υπολογίζεται ότι έχουν απομείνει γύρω στους 7000 εκατομμύρια τόνους ορυκτού φωσφόρου (P_2O_5) σε αποθέματα, τα οποία δύνανται να εκμεταλλευτούν οικονομικά. Από την άλλη, ο ανθρώπινος πληθυσμός καταναλώνει περίπου γύρω στους 40 εκατομμύρια τόνους φωσφόρου, υπό τη μορφή της χημικής ένωσης P_2O_5 , κάθε χρόνο. Εάν συνυπολογίσουμε το γεγονός πως το ποσοστό αύξησης της ζήτησης του φωσφόρου κυμαίνεται στο 1.5% ανά έτος αυτό σημαίνει πως τα εναπομείναντα αποθέματα του φωσφόρου επαρκούν για άλλα 150-200 χρόνια. Στις παραπάνω μετρήσεις ακόμα και αν συμπεριλάβουμε άλλους 11000 εκατομμύρια τόνους ορυκτού φωσφόρου που δεν δύνανται επί του παρόντος να εξορυχτούν και πάλι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα τα αποθέματα φωσφόρου θα εξαφανιστούν καθώς πρόκειται για ένα μη ανανεώσιμο φυσικό πόρο. Έτσι προκύπτει ότι η ανάκτηση του φωσφόρου από λύματα και ακάθαρτα νερά αποτελεί μια σημαντική τεχνολογική εξέλιξη.

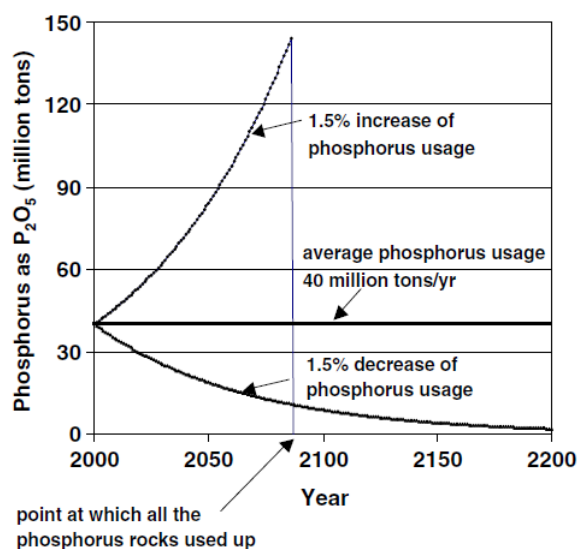
Η ποσότητα του φωσφόρου που απελευθερώνεται στο περιβάλλον μέσα από τα ακάθαρτα νερά των λυμάτων μπορεί να προκαλέσει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις μιας και ο φώσφορος που βρίσκεται στα λύματα ευθύνεται για μια σειρά περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως είναι ο ευτροφισμός σε υδάτινα περιβάλλοντα που δημιουργεί προβλήματα λόγω της περιορισμένης διείσδυσης του φωτός στο νερό αλλά και της μείωσης του διαθέσιμου οξυγόνου εντός του νερού. Μία άλλη επιπλοκή που προκαλεί η υπέρμετρη παρουσία του φωσφόρου σε υδάτινα περιβάλλοντα είναι το γεγονός πως αδυνατίζει τους κοραλλιογενείς σκελετούς καθιστώντας τους περισσότερο ευάλωτους στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο μεγάλος κοραλλιογενής ύφαλος της Αυστραλίας (Great Barrier Reef) ο οποίος εκτείνεται σε μια περιοχή 2 500 χιλιομέτρων κατά μήκος της βορειοανατολικής ακτής του Queensland σε μια περιοχή μεγάλης βιοποικιλότητας και υψηλής κοινωνικής, οικονομικής και πολιτισμικής σημασίας. Ως μνημείο της παγκόσμιας πολιτισμικής κληρονομιάς, η περιοχή αποτελεί πόλο έλξης για εκατομμύρια τουρίστες κάθε χρόνο. Αυτό σε συνδυασμό με όλες τις δραστηριότητες που σχετίζονται τόσο με τον τουρισμό όσο και με την εκμετάλλευση των υδάτινων πόρων της περιοχής έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται έσοδα που ανέρχονται γύρω στα 5.1 δισεκατομμύρια δολάρια Αυστραλίας το χρόνο (Great Barrier Reef Marine Park Authority, 2004). Κατ' επέκταση η συντήρηση και προστασία από περιβαλλοντικής άποψης της συγκεκριμένης περιοχής είναι ιδιαίτερα μεγάλης σημασίας. Για αυτό τον λόγο επί του παρόντος λειτουργούν συνολικά στην εν λόγω περιοχή, εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες επεξεργάζονται γύρω στα 60 εκατομμύρια m^3 λυμάτων το χρόνο (Shu *et al.* 2005). Η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του φωσφόρου είναι η χημική καθίζηση και η ενισχυμένη βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου – EBPR (όπου ο φώσφορος αφαιρείται από τα λύματα και μετατρέπεται σε βακτηριακή μάζα) (Lesjean *et al.*, 2003; Winter *et al.*, 1992).

7.1 Ανάκτηση φωσφόρου από ροές λυμάτων παγκοσμίως

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει τα παρόντα αποθέματα φωσφόρου επαρκούν για ακόμα άλλα 100 χρόνια θεωρώντας 1.5% ετήσια αύξηση στη ζήτηση του φωσφόρου. Αυτό σημαίνει πως είτε πρέπει να μειωθεί η εξάρτηση συγκεκριμένων βιομηχανιών και προϊόντων από τον φώσφορο ή να βρεθούν νέοι και αποτελεσματικοί τρόποι για την ανάκτησή του.

Ο πληθυσμός της γης αυτή τη στιγμή είναι περίπου 6 δισεκατομμύρια άνθρωποι. Εάν υποθέσουμε ότι το 50% του παγκόσμιου πληθυσμού συνδέεται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ότι ένα άτομο παράγει 2.5 g φωσφόρου την ημέρα και ότι η ανάκτηση του φωσφόρου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων είναι της τάξεως του 55%, σημαίνει ότι πρέπει να ανακτώνται περίπου 0.63 εκατομμύρια τόνοι φωσφόρου (P_2O_5) τον χρόνο.

Επί του παρόντος γύρω στους 40 εκατομμύρια τόνους φώσφορου εξορύσσονται ετησίως. Από αυτό το ποσό ένα 80% χρησιμοποιείται για λιπάσματα. Αυτό μεταφράζεται σε έναν ρυθμό εναπόθεσης φωσφόρου σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις που ανέρχεται γύρω στα 21.62 kg/ha/yr (Wild, 1993) ενώ η συνολική καλλιεργήσιμη γη υπολογίζεται να είναι περίπου 1.48 δισεκατομμύρια ha. Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως τα αποθέματα φωσφόρου για χρήση σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις μικραίνουν. Στην περίπτωση που τα αποθέματα εξαντληθούν η χρήση φώσφορου στις καλλιέργειες ως λίπασμα θα μειωθεί στο 1 kg/ha/yr. Είναι εύκολα κατανοητό λοιπόν πως οι βιομηχανίες φωσφόρου έχουν να παίξουν έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο καθώς θα πρέπει να παρέχουν προϊόντα φωσφόρου για έναν συνεχώς αυξανόμενο παγκόσμιο πληθυσμό.



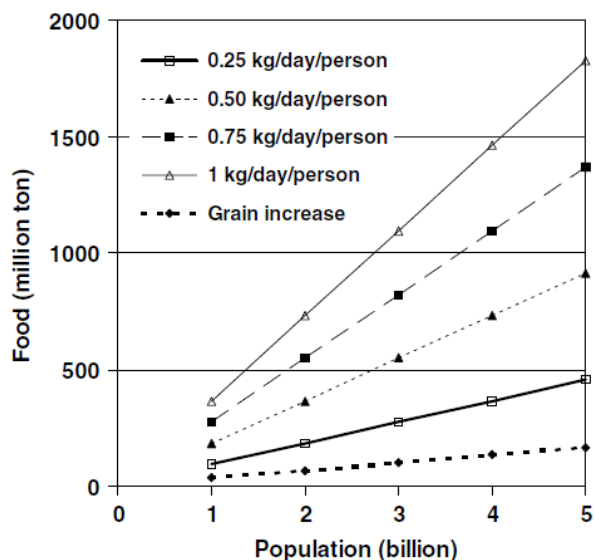
Σχήμα 7.1 – Σενάριο χρήσης φωσφόρου με αύξηση 1.5% της ζήτησης του φωσφόρου ετησίως και με μείωση 1.5% της ζήτησης (Shu et al. 2005)

7.2 Η ανάπτυξη του πληθυσμού σε περίοδο εξάντλησης των αποθεμάτων

Εάν υποθέσουμε ότι εξαντλούνται όλα τα αποθέματα φωσφόρου χωρίς να υπάρχει κάποιο υποκατάστατό του, τότε αυτό σημαίνει ότι ο φώσφορος που θα ανακτάται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων θα αποτελεί την κύρια πηγή για την παροχή φωσφόρου για χρήση ως λίπασμα. Μία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού κατά 1 δισεκατομμύριο θα οδηγήσει σε αύξηση της ζήτησης του φωσφόρου κατά 0.38 εκατομμύρια τόνους ανά έτος (Πίνακας 7.1). Ταυτόχρονα οι διατροφικές απαιτήσεις θα αυξηθούν ανάλογα. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 7.2) παρατηρούμε ότι οι μέχρι τώρα ρυθμοί παραγωγής τροφής δεν επαρκούν για την κάλυψη των αναγκών του παγκόσμιου πληθυσμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η κατανάλωση τόσο περισσότερο μεγαλώνει το κενό ανάμεσα στην παροχή και τη ζήτηση με αποτέλεσμα να εντείνονται τα φαινόμενα του υποσιτισμού σε κάποιες χώρες ενώ σε άλλες αυξάνονται οι πιέσεις για ακόμα μεγαλύτερη παραγωγή τροφών. Τα παραπάνω αναδεικνύουν την ανάγκη ύπαρξης μηχανισμών που θα κλείνουν τον κύκλο χρήσης του φωσφόρου ώστε να είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίησή του. Αυτό αναδεικνύει για ακόμα μια φορά την ανάγκη που υπάρχει ώστε να δημιουργηθεί ένας κύκλος ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του φωσφόρου.

Πληθυσμός σε Δισεκατομμύρια	Ανάκτηση P ₂ O ₅ /γρ σε εκατομμύρια τόνους	kg/ha/γρ P ₂ O ₅ από ανακτημένο φώσφορο	% μείωση της εξόρυξης φωσφόρου
6	2.31	1.25	5.76
7	2.69	1.45	6.72
8	3.07	1.66	7.68
9	3.46	1.87	8.64
10	3.84	2.08	9.6

Στους υπολογισμούς του πίνακα 7.1 έχει γίνει η υπόθεση πως οι δραστηριότητες ολόκληρου του παγκόσμιου πληθυσμού συνδέονται με εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και πως η ανάκτηση του φωσφόρου είναι πλήρης δηλαδή 100%. Υποθέτουμε επίσης πως επί του παρόντος η κατανάλωση φωσφόρου ανέρχεται στα 40 εκατομμύρια τόνους ανά έτος και το 80% αυτής χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Επίσης η συνολική καλλιεργήσιμη γη θεωρήθηκε 1.48 δις εκτάρια.



Σχήμα 7.2 – Αύξηση στην ανάπτυξη σπαρτών λόγω χρήσης λιπασμάτων που παράχθηκαν από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων με 100% ανάκτηση του φωσφόρου από την επεξεργασία αστικών λυμάτων και με παράλληλη αύξηση της κατανάλωσης τροφίμων για αυξανόμενο αριθμό παγκόσμιου πληθυσμού (Shu et al. 2005)

Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζεται μία ανάλυση για το πώς η αύξηση της πληθυσμιακής πυκνότητας θα έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν περισσότερες «πηγές» ανάκτησης φωσφόρου μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων.

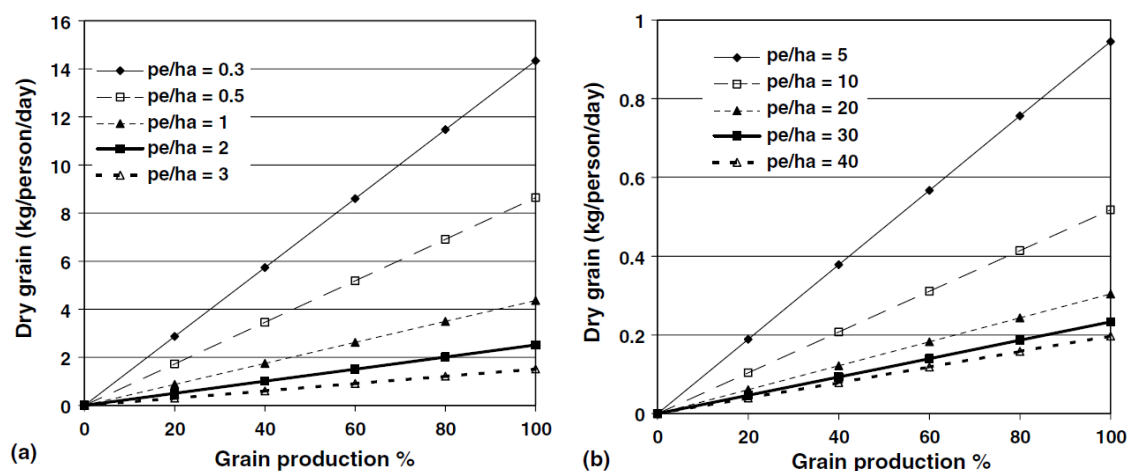
Πίνακας 7.2 – Ποσό φώσφορου που θα ανακτάται αφού έχουν εξαντληθεί όλα τα φυσικά αποθέματα φωσφόρου (Shu et al. 2005)

Χώρα	Καλλιεργήσιμη γη (ha)	Πληθυσμός σε εκατομμύρια	P ₂ O ₅ t/yr	% Καλλιεργειών με φώσφορο	άτομα/ha
Ιαπωνία	4.568.100	127	48.782,6	26,7	27,8
Βρετανία	5.667.700	60	23.046,9	10,2	10,6
Κίνα	143.626.700	1.299	498.965	8,7	9
Νορβηγία	883.600	4,57	1.755,4	5	5,2
Σουηδία	2.687.500	9	3.457	3,2	3,3
Δανία	2.290.100	5.4	2.074,2	2,3	2,4
ΗΠΑ	175.267.600	293	112.545,6	1,6	1,7
Ρωσία	124.579.200	144	55.312,5	1,1	1,2
Καναδάς	45.103.800	35,5	13.636,1	0,8	0,8
Αυστραλία	49.897.400	20	7.682,3	0,4	0,4

Οι παραπάνω υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί κάνοντας την υπόθεση πως ο παγκόσμιος πληθυσμός είναι συνδεδεμένος με εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. (Πηγή: <http://www.ga.gov.au/education/facts/dimensions/compare.htm>)

Στο σχήμα 7.3 παρατηρούμε ότι υπάρχουν μεγαλύτερες ποσότητες διατιθέμενης τροφής κατά κεφαλήν σε χώρες όπως είναι η Αυστραλία με μια πληθυσμιακή πυκνότητα της τάξεως του 0.4 pe/ha (άτομα ανά εκτάριο γης) από ότι σε χώρες όπως είναι η Ιαπωνία όπου η πληθυσμιακή πυκνότητα ανέρχεται σε 27.8 pe/ha. Αυτό σημαίνει πως η διατιθέμενη τροφή ανά άτομο μειώνεται σε μεγαλύτερες πληθυσμιακές πυκνότητες ενώ η παραγωγή τροφής σχετίζεται με την ανάκτηση φωσφόρου μέσω εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Αυτό

δεν επηρεάζει μόνο τον ρυθμό ανάπτυξης του πληθυσμού αλλά και την κατανομή του έτσι ώστε να υπάρξει επαρκής διάθεση τροφής σε ένα περιβάλλον όπου πλέον δεν υπάρχουν φυσικά αποθέματα φωσφόρου.



Σχήμα 7.3 – Διαθέσιμα σπαρτά ανά άτομο σε διαφορετικά επίπεδα παραγωγής λόγω της έλλειψης φωσφόρου (Shu et al. 2005)

Κατ' επέκταση είναι ιδιαίτερα μεγάλης σημασίας η ανάπτυξη διαδικασιών ανάκτησης φωσφόρου μέσω της χρήσης αστικών λυμάτων έτσι ώστε να βρεθούν εναλλακτικές πηγές αξιοποιήσιμου φωσφόρου που θα μπορεί να συντηρήσει την πληθυσμιακή ανάπτυξη της γης καθώς και της διάφορες δραστηριότητες που συνεπάγονται (Battistoni, 2001; Heinzmann, 2001; Valsami-Jones, 2004).

7.3 Οικονομική αξιολόγηση της κρυσταλλοποίησης του στρουβίτη

Η παραγωγή στρουβίτη έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση τους κόστους σε χημικά που χρησιμοποιούνται από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων καθώς μειώνεται η παραγωγή λυματολάσπης (λόγω της χημικής καθίζησης του φωσφόρου) ενώ μειώνονται επίσης οι εκτάσεις που απαιτούνται για την απόθεση της λυματολάσπης. Έρευνες υποδεικνύουν πως πάνω από το 90% του διαλυμένου φωσφόρου μπορεί να ανακτηθεί από αναερόβια χώνευση μέσω της κρυσταλλοποίησης του στρουβίτη (Battistoni et al., 2001; Munch and Barr, 2001). Ο στρουβίτης λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του, σε ουδέτερο pH αποτελεί εξαιρετικό λίπασμα μιας και δεν «καίει» τις φυτικές ρίζες σε περίπτωση υπερχρησιμοποίησης (CEEP, 2003). Αυτή η ιδιότητα του στρουβίτη έχει ως αποτέλεσμα να τον καθιστά ιδανικό για χρήση σε παράκτιες γεωργικές εκτάσεις μειώνοντας τις επιπτώσεις της αζωτοποίησης των παράκτιων υδάτων. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως ο στρουβίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν λίπασμα μειώνοντας έτσι την ανάγκη για εξόρυξη φωσφόρου.

Σύμφωνα με έρευνα που έγινε από τους Munch and Barr (2001) υπολογίστηκε ότι το λειτουργικό κέρδος από την παραγωγή στρουβίτη σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που παράγουν 55 000 m³/d κυμαίνεται από -13 000 έως 149 000 ανά έτος δολάρια Αυστραλίας

(με το αρνητικό πρόσημο να υποδηλώνει κόστος). Εάν υποθέσουμε πως μια μονάδα επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να ανακτήσει περίπου 1 kg στρουβίτη από 100 m³ λυμάτων (Munch and Barr, 2001) τότε το κέρδος μπορεί να κυμαίνεται από -0.07 έως 0.74 δολάρια Αυστραλίας ανά kg στρουβίτη που ανακτάται κάθε μέρα.

Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζεται το κόστος ανάκτησης φωσφόρου ως στρουβίτη από τους διάφορους χωνευτές. Παρατηρούμε ότι το αρχικό λειτουργικό κόστος δεν μπορεί να καλυφθεί πλήρως πουλώντας μοναχά στρουβίτη. Παρόλα αυτά όσο αυξάνονται οι γνώσεις μας γύρω από την κρυσταλλοποίηση του στρουβίτη τόσο δύναται να καλυφθεί πλήρως το λειτουργικό κόστος αλλά να υπάρξει επίσης και κέρδος. Όπως υποδεικνύεται και στον πίνακα 7.3 το ποσό του φωσφόρου που ανακτάται από 100 m³/d αποτελεί μόλις τα 2.6 δισεκατομμυριοστά της παγκόσμιας κατανάλωσης σε φώσφορο. Όσον αφορά όμως τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων στην περιοχή του μεγάλου κοραλλιογενούς υφάλου της Αυστραλίας (Great Barrier Reef) το ποσοστό του φωσφόρου που ανακτάται αποτελεί το 0.16% της παγκόσμιας κατανάλωσης. Η τυπική συγκέντρωση φωσφόρου σε λύματα ανέρχεται στα 4-14 mg PO₄³⁻P/L (Metcalf and Eddy Inc., 2003).

Η ανάκτηση φωσφόρου έχει την δυναμική να μειώσει το λειτουργικό κόστος ως αποτέλεσμα της μείωσης χρήσης χημικών, της διάθεσης λυματολάσπης αλλά και της μείωσης του χρόνου καθαρισμού σχηματισμών στρουβίτη που λαμβάνουν χώρα σε ροές λυμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου.

Πίνακας 7.3 – Εκτιμώμενο κόστος ανάκτησης φωσφόρου ως στρουβίτη από χωνευτές λυμάτων (Shu et al. 2005)

Εκροές Λυμάτων	(m ³ /d)	100	1000	55000 (Oxley WWTP)	60000000 (λεκάνη απορροής GBR)
Στρουβίτης	(kg/d)	1	10	550	600000
Ζημιά	(\$/d)	0.065	0.65	33.75	-
Κέρδος	(\$/d)	0.74	7.42	408	-
Ζημιά	(\$/yr)	23.7	237	13000	-
Κέρδος	(\$/yr)	271	2710	149000	-
Στρουβίτης	(kg/yr)	365	3650	200800	219000000
Φώσφορος (P ₂ O ₅)	(kg/yr)	105.5	1055	58100	63322000

7.4 Εξοικονόμηση σε χημικά και διαχείριση λυματολάσπης

Η κρυσταλλοποίηση του στρουβίτη αποτελεί καλύτερη επιλογή από τη χημική καθίζηση. Για παράδειγμα σε μια ροή λυμάτων 100 m³/d το κόστος της χημικής καθίζησης ανέρχεται στα 1.35 \$/d. Ενώ 1kg στρουβίτη παρουσιάζει όγκο 0.7 L, η λυματολάσπη που παράγεται από την καθίζηση έχει όγκο περίπου 3.5 L. Συνεπώς, η χρήση στρουβίτη έχει ως αποτέλεσμα μειωμένα μεγέθη διαχείρισης και διάθεσης λυματολάσπης αποφέροντας εξοικονόμηση της τάξεως των 1.133 \$/d.

Κόστος σε \$/d	100 m ³ /d	1000 m ³ /d	55000 m ³ /d
Κόστος παραγωγής στρουβίτη	0.065	0.65	35.75
Κέρδος από την παραγωγή στρουβίτη	0.74	7.4	407
Μείωση στην διαχείριση λυματολάσπης	1.1	11	605
Μείωση σε Al ₂ (SO ₄) ₃	0.27	2.7	148.5
Μείωση στην διάθεση λυματολάσπης	0.033	0.33	18.34
Μείωση στον καθαρισμό αποθεμάτων στρουβίτη	5.5-27.4	5.5-27.4	5.5-27.4
Μείωση στην επιφάνεια της χρησιμοποιούμενης γης	0.003	0.03	1.73

Στην περιοχή του μεγάλου κοραλλιογενούς υφάλου της Αυστραλίας (Great Barrier Reef) η ανάκτηση 1 kg στρουβίτη μπορεί να μειώσει τη χρησιμοποιούμενη επιφάνεια γης κατά 0.000063 m² και να εξοικονομηθούν 0.003 \$/d (έχοντας κόστος γης που ανέρχεται στα 50 \$/d, εκτίμηση από <http://www.henrygeorge.org/ted.htm>).

7.5 Χρήση στρουβίτη σε διεργασίες που έχουν να κάνουν με την γη

Όπως υποδεικνύει και ο Πίνακας 7.5 η παραγωγή 1 kg στρουβίτη την ημέρα είναι αρκετή για να λιπάνει 2.6 ha καλλιεργήσιμης γης με έναν ρυθμό 40 Kg φωσφόρου ως P₂O₅/ha/yr (Zheng et al., 2004; European Fertilizer Manufacturers Association, 2000).

Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση εννέα τόνων σιτηρών που έχει ως αποτέλεσμα επιπλέον έσοδα γύρω στα 1.360 \$.

Ροή λυμάτων (m ³ /d)	100	1.000	55.000	60.000.000
Στρουβίτης (kg/yr)	365	3.650	200.750	219.000.000
Φώσφορος P ₂ O ₅ (kg/yr)	105,5	1.055	58.045	63.321.970
Καλλιεργήσιμη γη που γονιμοποιήθηκε (ha)	2,6	26	1.451	1.583.049
Σιτάρι που παράχθηκε με φώσφορο (t/yr)	13,2	229	12.610	13.756.698
Σιτάρι που παράχθηκε χωρίς φώσφορο (t/yr)	4,1	41	2.264	2.469.557
Επιπλέον έσοδα λόγω φωσφόρου (\$/yr)	1.360	13.600	750.000	817.000.000

8 Συμπεράσματα

Η ανάκτηση του φωσφόρου αποτελεί αντικείμενο μελέτης τόσο του επιστημονικού κόσμου όσο και των βιομηχανιών που ασχολούνται με τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη. Αυτό συμβαίνει διότι όσο τα αποθέματα του ορυκτού φωσφόρου μειώνονται τόσο η ανάγκη για ανεύρεση εναλλακτικών πηγών φωσφόρου αυξάνεται. Ταυτόχρονα σημαντικές ποσότητες αστικών λυμάτων απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω μεθόδων, οι οποίες δεν διασφαλίζουν την ανακύκλωση και την ανάκτηση θρεπτικών στοιχείων τα οποία περιέχονται εντός των λυμάτων. Επιπλέον ένας από τους πιο οικονομικούς τρόπους απελευθέρωσης επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στο περιβάλλον, που είναι η διάθεσή τους σε εκτάσεις γεωργικής γης, τυγχάνει ολοένα και περισσότερων περιορισμών καθώς νέες τεχνολογίες απαιτούνται για την ανάκτηση του φωσφόρου από αστικά λύματα αλλά και για να παραχθεί επεξεργασμένη λυματολάσπη, η οποία θα είναι δυνατόν να διατεθεί σε εκτάσεις γεωργικής γης.

Οι τρεις βασικές επιλογές πρώτων υλών για την ανάκτηση φωσφόρου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων είναι:

1. Λυματολάσπη
2. Στάχτη από αποτεφρωμένη λυματολάσπη
3. Υγρή φάση επεξεργασμένων λυμάτων μετά από αναερόβια επεξεργασία όπου εμπεριέχεται φώσφορος σε διαλυτή μορφή

Αυτές οι επιλογές παρέχουν μέγιστη δυνατότητα ανάκτησης του φωσφόρου 90% για τη λυματολάσπη και τη στάχτη και 50-60% από την υγρή φάση επεξεργασίας λυμάτων. Παρόλο που η δυνατότητα ανάκτησης φωσφόρου είναι υψηλότερη για τη λυματολάσπη και τη στάχτη πρέπει να σημειωθεί πως η ανάκτηση φωσφόρου από αυτά τα υλικά απαιτεί χημικές εκπλύσεις του φωσφόρου ή ειδική θερμική επεξεργασία η οποία και απαιτεί ενέργεια. Αυτά έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνεται το κόστος λειτουργίας της εκάστοτε μεθόδου ανάκτησης φωσφόρου σε σχέση με τις μεθόδους της υγρής φάσης.

Οι μέθοδοι ανάκτησης φωσφόρου που αναφέρθηκαν στην παρούσα διπλωματική αφορούν την κρυσταλλοποίηση και κατακρήμνιση, τις μεθόδους υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών αλλά και τις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας. Η κρυσταλλοποίηση και η κατακρήμνιση μετατρέπουν το φώσφορο και το άζωτο σε στερεή μορφή μέσω της προσθήκης ειδικών χημικών και της ρύθμισης του pH. Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών ανακτούν τον φώσφορο και το άζωτο που είναι δεσμευμένα στη λυματολάσπη και τη στάχτη μέσω εκπλύσεων με χημικά οξέα ή βάσεις και στο τέλος ανακτούν το διαλυμένο φώσφορο κυρίως μέσω της διαδικασίας της κατακρήμνισης. Οι θερμικές επεξεργασίες χρησιμοποιούν χλωριούχα χημικά και μέσω της ρύθμισης της θερμοκρασίας τα βαρέα μέταλλα τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα εξατμίζονται. Άλλες θερμικές μέθοδοι κάνουν χρήση ειδικών μεταλλουργικών επεξεργασιών παράγοντας σκωρία πλούσια σε φώσφορο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Μέσω της βιβλιογραφικής έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι διάφορες μέθοδοι

κατακρήμνισης του φωσφόρου και του αζώτου υπό τη μορφή στρουβίτη είναι περισσότερο βιώσιμες οικονομικά σε σχέση με τις μεθόδους υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών αλλά και της θερμικής επεξεργασίας. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι σε σχέση με την κρυσταλλοποίηση του φωσφόρου υπό την μορφή σφαιριδίων φωσφορικού ασβεστίου, η μέθοδος παραγωγής στρουβίτη μέσω κατακρήμνισης είναι οικονομικά πιο συμφέρουσα. Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι οι τεχνολογίες οι οποίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του στρουβίτη είναι τεχνολογικά πιο απλές σε σχέση με άλλες, περισσότερο λειτουργικές αλλά και απαιτούν μικρότερη χρήση ειδικών χημικών αντιδραστηρίων. Επίσης είναι ιδιαίτερα σημαντικό το γεγονός πως οι μέθοδοι κατακρήμνισης του στρουβίτη έχουν δοκιμαστεί για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη εμπειρία από την χρήση τους.

Οι μέθοδοι υγρής επεξεργασίας με χρήση χημικών έχουν χρησιμοποιηθεί για μικρό χρονικό διάστημα και μόνο μία από αυτές τις μεθόδους έχει εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα (Seaborne). Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι επί του παρόντος εφαρμόσιμη λόγω του υψηλού κόστους των χημικών που απαιτούνται αλλά και των χαμηλών εισροών λυμάτων. Η προτιμώμενη εισροή λυμάτων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων θα πρέπει να κυμαίνεται περίπου στα 6500 m³/d για πληθυσμό 50 000 κατοίκων που αποτελούν τιμές αναφοράς από την εγκατάσταση στο Gifhorn. Επιπροσθέτως η ύπαρξη κεντρικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων θα είχε ως αποτέλεσμα η εφαρμογή τέτοιων μεθόδων να είναι περισσότερο εφικτή αλλά και αποδοτική. Ακόμα όμως και έτσι θα υπήρχε το πρόβλημα της διαχείρισης του παραγόμενου προϊόντος αφού θα απαιτούνταν περαιτέρω εγκαταστάσεις και δομές για τη διανομή του παραγόμενου προϊόντος.

Οι θερμοχημικές μέθοδοι ανάκτησης του φωσφόρου και αζώτου εμφανίζουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και φυσικά προαπαιτούν την ύπαρξη αποτεφρωτών της λυματολάσπης. Παρόλα αυτά σε εγκαταστάσεις όπου υπάρχει ήδη αποτεφρωτής ενδείκνυται η χρήση τέτοιων μεθόδων.

Τέλος πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές των προϊόντων ανακτώμενου φωσφόρου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων δεν είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με τις τιμές του ορυκτού φωσφόρου, μιας και απαιτούνται περισσότερες και πιο εξειδικευμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Ειδικότερα, η τιμή του ορυκτού φωσφόρου στη Βόρεια Ευρώπη είναι περίπου 320 €/t P και οι τιμές των λιπασμάτων που περιέχουν φώσφορο είναι 400 €/t P. Από την οικονομική μελέτη προέκυψε ότι η τιμή του φωσφόρου που ανακτάται είναι πολύ μεγαλύτερη και από τις μεθόδους που μελετήθηκαν η πιο οικονομική ήταν η διαδικασία AIR PREX (η τιμή του P που ανακτάται ως στρουβίτη είναι 390 €/t P). Δεδομένου όμως ότι ο φώσφορος που βρίσκεται ελεύθερος στην φύση είναι ένας μη ανακυκλούμενος πόρος, ο οποίος και δεν ανανεώνεται από μόνος του, τότε είναι εύκολα κατανοητό πως καθώς τα αποθέματά του θα μειώνονται ενώ ταυτόχρονα η ζήτηση του θα αυξάνεται (η ζήτηση είναι συνδεδεμένη με την πληθυσμιακή ανάπτυξη του ανθρώπου καθώς επίσης και με τις καταναλωτικές του συνήθειες), η τιμή του ορυκτού φωσφόρου θα αυξάνεται αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, ο ανακτώμενος φώσφορος με τεχνικές ανάκτησης μέσω των αστικών λυμάτων καθώς θα περνάει ο καιρός και η έρευνα πάνω στο

συγκεκριμένο αντικείμενο αλλά και οι επενδύσεις θα αυξάνονται θα έχουν ως αποτέλεσμα η τιμή του να πέσει και φυσικά από τη στιγμή που θα γίνει φθηνότερος από τον αντίστοιχο ορυκτό φώσφορο τότε θα έχει ανοίξει και ο δρόμος για την πλήρη εμπορευματοποίηση προϊόντων ανάκτησης φωσφόρου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων.

9 Βιβλιογραφία

- Adam, C. 2009. Techniques for P-recovery from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ashes an overview. Presentation in BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28/30, 2009. Berlin.
- Adnan, A., Dastur, M., Mavinic, D.S., Koch, F.A., 2001. Investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. Thesis.
- Almeida, M.C., Butler, D., Friedler, E., 1999. At-source domestic wastewater quality. *Urban Water* 1, 49–55.
- Andersen, A. and Sede. 2002. Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge, Part 4 – Economic Report. Available: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/sludge_disposal4.pdf
- ASH DEC 2009, Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice Berlin, September 28-30, http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/_koordinierend/bs_naehrstofftage/baltic21/18_Hermann.pdf
- B. Hultman, E. Levlin, E. Plaza and K. Stark, 2001, Phosphorus recovery from sludge in sweden – possibilities to meet proposed goals in an efficient, sustainable and economical way
- Baker, J., 2008. ICIS Innovation Awards: Dow Chemical wins CSR Category. Available from: <http://www.icis.com/Articles/2008/10/13/9162810/icis-innovationawards-dow-chemical-wins-csr-category.html>
- Balmér, P. 2003. *Ref. Cornel, P and Schaum & SCOPE Newsletter 59. 2009.* Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science and Technology*, 59 (6), pp. 1069–1076.
- Battistoni P., Pavan P., Prisciandaro, M. and Cecchi F. 2000. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants. *Water Resources*, 34, pp. 3033–3041.
- Battistoni, P., Boccadoro, R., Pavan, P., Cecchi, F., 2001. Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: The new-full scale plant at Treviso (Italy) sewage works. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Holland, March 12–14.
- Battistoni, P., Fava, G., Pavan, P., Musacco, A., Cecchi, F., 1997. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. *Water Research* 31 (11), 2925–2929.
- Bayerle, N. 2009. Phosphorus recycling in Gifhorn with a modified Seaborne process. (P Recycling in Gifhorn mit dem modifizierten Seaborne Prozess). *Proceedings of BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice*, September 28/30, 2009. Berlin. (In German)
- Bendick, J.A., Miller, C.J., Kindle, B.J., Shan, H., Vidic, R.D., Neufeld, R.D., 2005. Pilot scale demonstration of cross-flow ceramic membrane microfiltration for treatment of combined and sanitary sewer overflows. *Journal of Environmental Engineering ASCE* 131 (11), 1532–1539.

- Berg, U. and Schaum, C. 2005. Recovery of Phosphorus from sewage sludge and sludge ashes – Applications in Germany and Northern Europe. Available: http://www.iwar.bauing.tu-darmstadt.de/abw/Deutsch/veroeffentlichungen/05-Izmir-precovery_applications_in_europe.pdf
- Berg, U., Knoll, G., Kaschka, E., Kreutzer V., Weidler, P.G., Donnert D. and Nüesch, R. 2005, P-RoC - Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallisation of Calcium Phosphate Compounds
- Berg, U., Knoll, G., Kaschka, E., Weidler, P.G. and Nüesch, R. 2006. Is phosphorus recovery from waste water feasible? *Environmental Technology* 28, pp. 165-172.
- Berliner Wasserbetriebe. 2007. Waßmannsdorf Wastewater Treatment Works Report. Available: <https://www.bwb.de/content/language1/downloads/Wamannsdorf-07.pdf> (In German)
- BioCrete Project. 2007. Memo: Composition of European bio ashes. Available: http://www.biocrete.dk/_root/media/28474_Memo%20-%20Chemical%20composition%20of%20European%20bio%20ashes.pdf
- BMBF/BMU. 2010. Recycling management of plant nutrients, especially phosphorus. http://www.phosphorrecycling.com/index.php?option=com_content&view=article&id=7&Itemid=22&lang=en
- Bonnelye, V., Guey, L., Del Castillo, J., 2008. UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit. *Desalination* 222 (1–3), 59–65.
- Bourgeois, K.N., Darby, J.L., Tchobanoglous, G., 2001. Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness. *Water Research* 35 (1), 77–90.
- Boutoussov, M. 2009. Thermal process for separating heavy metals from ash in agglomerated form. US 2009183543 (A1). <http://www.wipo.int/patentscope/search/en/WO2007124527>
- Britton Ahren, Mario Benisch, Rob Baur, Tracy Lewis, David Wagoner, JB Neethling, 2010, Installation of a Commercial Phosphorus Recycling Facility to Achieve Beneficial Use of Struvite Formation, NC AWWA-WEA 90th Annual Conference held November 14-17, 2010 in Winston-Salem, NC, http://www.ncsafewater.org/events_education/conferences/ac2011/annual_conference_technical_sessions_forums/2010-annual-conference-technical-papers/
- Burns, R.T., Moody, L.B., 2002. Phosphorus recovery from animal manures using optimized struvite precipitation. In: *Proceedings of Coagulants and Flocculants: Global market and technical opportunities for water treatment chemicals*. Illinois, Chicago, May 22–24.
- Burns, R.T., Moody, L.B., Walker, F.R., Raman, D.R., 2001. Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in liquid swine waste slurries. *Environmental Technology* 22, 1273–1278.
- CEEP 2001, SCOPE NEWSLETTER 41, March 2001
- CEEP 2011, SCOPE NEWSLETTER 78, June 2011
- CEEP. 2003. SCOPE Newsletter 50.
- Christian Schaum, Peter Cornel, Norbert Jardin, 2006, Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash – A Wet Chemical Approach, Technische Universität Darmstadt, Institut WAR, Wastewater Technology

- Cornel, P. and Schaum, C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science and Technology*, 59 (6), pp. 1069–1076.
- Cote, P., Siverns, S., Monti, S., 2005. Comparison of membrane-based solutions for water reclamation and desalination. *Desalination* 182, 251–257.
- Cordell, D., Drangerta J-O. and White, S. 2009, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, *Global Environmental Change* 19 (2009) 292–305
- de-Bashan, L.E., Bashan, Y., 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997– 2003). *Water Research* 38, 4222–4246.
- Doyle, J.D., Parsons S.A., 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, Volume 36, Issue 16, Pages 3925-3940
- Durham, B., Bourbigot, M.M., Pankratz, T., 2001. Membranes as pre-treatment to desalination in wastewater reuse: operating experiences in the municipal and industrial sectors. *Desalination* 138, 83–90.
- European Fertilizer Manufacturers Association, 2000. Phosphorus essential element for food production, pp. 9–10.
- Fritzmann, D., Lowenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216 (1–3), 1–76.
- Fux, C., Siegriest, H., 2004. Nitrogen removal from sludge digester liquids by nitrification/denitrification or partial nitrification/anammox: environmental and economical considerations. *Water Science and Technology* 50 (10), 19–26.
- Gaanstra, S., Schemen, R., Bakker, P. and Bannik, M. 1998. Full Scale Phosphate Recovery at Sewage Treatment Plant Geestmerambacht, Holland. Proceedings of 1st International Conference on Phosphorus Recovery for recycling, Warwick University, UK, http://www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de/index.php?option=com_content&task=view&id=56&Itemid=48
- Giesen, A. 2009, P-recovery with the Crystalactor process & Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009. Berlin.
- Golueke, C.G., Oswald, W.J., Gotaas, H.B., 1957. Anaerobic digestion of algae. *Applied Microbiology* 5 (1), 47–55.
- Gray, L and Johnson, J., 2004, Sewage management in the Great Barrier Reef Region, Presented at: Sewage Treatment and Risk Assessment Workshop, Cairns Convention Centre, 5-7 April 2004.
- Greaves, J., Hobbs, P., Chadwick, D., Haygarth, P., 1999. Prospects for the recovery of phosphorus from animal manures: A review. *Environmental Technology* 20, 697–708.
- Guisasola, A., de Haas, D., Keller, J., Yuan, Z., 2008. Methane formation in sewer systems. *Water Research* 42 (6–7), 1421–1430.
- Güney, K., Weideler, A. and Krampe, J. 2008. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. *Water research*, 42 (18) pp. 4692–4698.
- Güney, K., Weideler, A. and Krampe, J. 2008. Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. *Water research*, 42 (18) pp. 4692–4698.
- Hannemann, T. Gernot, J. and Lengemann, A. 2009. Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung von Magnesiumammoniumphosphat aus Klärschlamm. EP 2 028 161 A1.

- <http://www.wipo.int/patentscope/search/en/detail.jsf?docId=EP15077178&recNum=1&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=&tab=NationalBiblio>
- Heinzmann, B. 2009. P Recovery in Berlin from Pilot Scale Experiments to large Scale Application. Presentation in BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28-30, 2009.
 - Heinzmann, B., Betriebe, B.W., 2001. Phosphorus recovery in wastewater treatment plants. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, Holland, March 12–14.
 - Hermann Ludwig, BAFU (Bundesamt für Umwelt), 2009, Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung, Eine Bestandesaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929. Bundesamt für Umwelt, Bern. 196 S. (German)
 - Hermann, L. 2009. P-recovery from sewage sludge ashes by thermochemical treatment. Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009.
 - <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&pcode=tps00002&plugin=1> (πληθυσμιακά στατιστικά)
 - http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/
 - <http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/chart-phosphate.html>
 - http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/phosphate_rock.html
 - http://www.pcs-consult.de/PCS_AirPrex_10_04_08.pdf
 - http://www.reef.crc.org.au/research/fishing_fisheries/statusfisheries/
 - Hu, H., Li, X., Liu, J., Xu, F., Liu, J., Liu, F., 1996. The effect of direct application of phosphate rock on increasing crop yield and improving properties of red soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 46, 235–239.
 - Hultman, B., Levlin, E., Löwén, M., Mossakowska, A. and Stark, K. 2001. Extraction of phosphorus and other products from sludge and ash. Interim report. (Utvinning av fosfor och andra produkter ur slam och aska. Delrapport). Stockholm Vatten AB. Vattenvårdsteknik, KTH. Available: <http://www.lwr.kth.se/Forskningsprojekt/Precovery/StVattendelr.pdf> (In Swedish)
 - Jaffer, Y., Clark, T.A., Pearce, P. and Parsons, S.A. 2001. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36, pp. 1834-1842.
 - James D. Doyle, Simon A. Parsons, 2002, Struvite formation, control and recovery, *Water Research* 36, 3925–3940
 - Jasinski, S.M., 2006. Phosphate rock. *Minerals Yearbook 2006*. US Geological Survey
 - Jasinski, S.M., 2007. Phosphate rock. *Minerals Yearbook 2007*. US Geological Survey
 - Jasinski, S.M., 2008. Phosphate rock. *Minerals Yearbook 2008*. US Geological Survey
 - Jasinski, S.M., 2010. Phosphate rock. *Minerals Yearbook 2010*. US Geological Survey
 - Jasinski, S.M., Kramer, D.A., Ober, J.A., Searls, J.P., 1999. Fertilizers—Sustaining Global Food Supplies, USGS Fact Sheet FS-155-99.
 - Jeanmaire, N. and Evans, T. 2001. Technico-economic feasibility of P-recovery from municipal wastewaters, *Environmental technology*, 22 (11), pp. 1355–1361.
 - Jeong, Y.K., Hwang, S.J., 2005. Optimum doses of Mg and P salts for precipitating ammonia into struvite crystals in aerobic composting. *Bioresource Technology* 96 (1), 1–6.

- K. N. Ohlinger^{12*}, T. M. Young¹ And E. D. Schroeder, 1998, Predicting Struvite Formation In Digestion, *Wat. Res.* Vol. 32, No. 12, pp. 3607-3614
- Koch, F.A., Mavinic, D.S., Yonemitsu, N. and Britton, A.T. 2009. Fluidized bed wastewater treatment. US 7622047 B2.
<http://www.wipo.int/patentscope/search/en/WO2005077834>
- Kumashiro, K., Isiwatari, H., Nawamura, Y., 2001. A pilot study on using seawater as magnesium source for struvite precipitation. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes*, Noordwijkerhout, Holland, March 12–14.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., Bruhl, C., 1993. Climate effects of atmospheric methane. *Chemosphere* 26 (1–4), 739–768.
- Lesjean, B., Gnirss, R., Adam, C., Kraume, M., Luck, F., 2003. Enhanced biological phosphorus removal process implemented in membrane bioreactors to improve phosphorus recovery and recycling. *Water Science and Technology* 48 (1), 87–94.
- Lesjean, B., Rosenberger, S., Schrotter, J.C., Recherche, A., 2004. Membrane-aided biological wastewater treatment – an overview of applied systems. *Membrane Technology* 8, 5–10.
- Levlin, E. 2001. Recovery of phosphate from sewage sludge and separation of metals by ion exchange. *Proceedings of a Polish–Swedish seminar*, October 24–26, 2001. *Wastewater, Sludge and Solid Waste Management*.
- Liberti, L., Petruzzelli, D. and De Florio, L. 2001. REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process, *Environmental technology*, 22 (11), pp.1313–1324.
- Lundin, M., Olofsson, M., Pettersson, G.J. and Zetterlind, H. 2004. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. *Resources, Conservation and Recycling*, 41 (4), pp. 255-278.
- Luostarinen, S., Rintala, J., 2007. Anaerobic on-site treatment of kitchen waste in combination with black water in UASB-septic tanks at low temperatures. *Bioresource Technology* 98, 1734–1740.
- Maurer, M., Muncke, J., Larsen, T., 2002. Technologies for nitrogen recovery and reuse. In: *Lens, P., Hulshoff Pol, L., Wilderer, P., Asano, T. (Eds.), Water and Resources Recovery in Industry*. IWA Publishing, pp. 491–510.
- McDonough, W., Braungart, M., 2002. *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things*. North Point Press, New York.
- Metcalf and Eddy, Inc., 2003. *Wastewater Engineering—Treatment and reuse*. Mc Graw Hill, New York.
- Momberg, G.A., Oellermann, R.A., 1992, *SCOPE Newsletter 41*. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa. *Water Science and Technology* 26, 987–996.
- Mongabay, 2010. Phosphate rock price chart. Available:
<http://www.mongabay.com/images/commodities/charts/chart-phosphate.html> [May 19, 2010]
- Montag, D. 2008. Phosphorus recovery in wastewater treatment – Development of a procedure for integration into municipal waste water treatment plants. (Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung –Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen). Dissertation from der Rheinisch-

- Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. Available: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=98906901xanddok_var=d1anddok_ext=pdfandfilename=98906901x.pdf. (In German)
- Montag, D. and Pinnekamp, J. 2009. The PASH process for P-recovery and overview of the German Funding Programme "Recycling management of plant nutrients, especially phosphorous". Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009. Berlin.
 - Montag, D., Gethke, K. and Pinnekamp, J. 2007. A Feasible Approach of Integrating Phosphate Recovery as Struvite at Waste Water Treatment Plants. Proceedings of the IWA Specialist Conference: Moncton, New Brunswick, Canada, June 24–27: Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy, pp. 551–558.
 - Morse, G., Brett, S., Guy, J. and Lester, J. 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies, *Science of the Total Environment*, 212 (1), pp. 69–81.
 - Morse, G.K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N., 1998. Review: phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment* 212 (5), 69–81.
 - Mulder, A., 2003. The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Science and Technology* 48 (1), 67–75.
 - Munch, E., Barr, K., 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research* 35, 151–159.
 - Natural History Museum, 1998. Phosphorus removal and recovery from wastewaters, *Phosphorus & Potassium*, 213 January–February.
 - Nawa, Y. 2009. Prec recovery in Japan the PHOSNIX process. A Poster from BALTIC 21 Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009.
http://www.jki.bund.de/fileadmin/dam_uploads/_koordinierend/bs_naehrstofftage/baltic21/8_poster%20UNITIKA.pdf
 - Nieminen J., 2010, Phosphorus Recovery And Recycling From Municipal Wastewater Sludge, A Master of Science thesis, Aalto University, School of Science and Technology, Department of Civil and Environmental Engineering
 - Ostara 2010. Ostara Group, Questions and answers. Available: <http://www.ostara.com/files/u2/Ostara.pdf> [April 22, 2010].
 - Paula Ylinen, BALTIC 21, 29.9.2009, Presentation, Requirements for recycled P from the perspective of fertiliser industry
 - PCS, Schlammbehandlung mit dem AirPrex MAP-Verfahren (Brochure)
 - Petruzzelli, D., De Florio, L., Dell'Erba, A., Liberti, L., Notarnicola, M. and Sengupta, A. 2003. A new phosphate selective sorbent for the Rem Nut registered process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant.
 - Petzet, S. and Cornel, P. 2009. P recovery from sewage sludge and sewage sludge ashes. Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28–30, 2009.
 - Qin, J.J., Kekre, K.A., Tao, G., Oo, M.H., Wai, M.N., Ting, C.L., Viswanath, B., Seah, H., 2006. New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage. *Journal of Membrane Science* 272 (1–2), 70–77.

- Radjenovic, J., Petrovic, M., Ventura, F., 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 42 (14), 3601–3610
- Salado, R., Daly, E., Vencovsky, D., Zamparutti, T. and Palfrey, R. 2009. Environmental, economic and social impact of the use of sewage sludge on land. Consultation Report on Options and Impacts. Interim Report, October 2009.
- Schlammbehandlung mit dem AirPrex MAP-Verfahren (PCS),
- Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N. 2005. Possibilities for a Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash, 9-12 August 2005. Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, Johannesburg, South Africa.
- Schaum, C., Cornel, P. and Jardin, N. 2006. Phosphorus Recovery From Sewage Sludge Ash: A Wet Chemical Approach, Technical University Darmstadt, Wastewater Technology.
- Schipper, W.J., Klapwijk, A., Potjer, B., Rulkens, W.H., Temmink, B.G., Kiestra, F.D.G. and Lijmbach, A.C.M. 2001. Phosphate recycling in the phosphorus industry.
- Scope Newsletter, 2003. Struvite shows to be good fertiliser, March, pp. 3.
- Seaborne Brochure, http://www.seaborne-erl.de/englisch/3_Downloads/daten/info_project_gf_e.pdf
- SEPA. 2002. Swedish Environmental Protection Agency (Naturvårdsverket). Action plan for recycling of phosphorus from sewage. Main report to the good sludge and phosphorus cycles. (Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp. Huvudrapport till bra slam och fosfor i kretslopp).
- Sewage discharges from marine outfalls into Great Barrier Reef Marine Park, 2005. Policy by Great Barrier Reef Marine Park Authority.
- Sewage Sludge Directive 86/278/EEC in English
- Sharpley, A., 2001. Managing Phosphorus for Agriculture and the Environment, Penn State's College of Agricultural Science. www.cas.psu.edu
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V. and Johnson, J. 2005. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, 97 (2006), pp. 2211–2216.
- Singh, R., 2007. Sustainable fuel cell integrated membrane desalination systems. *Desalination* 227 (1–3), 14–33.
- Stark, K., Plaza, E. and Hultman, B. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*, 62 (2006), pp. 827–832.
- Steen, I., 1998. Phosphorus availability in the 21st century management of a non-renewable resource. *Phosphorus and Potassium* 217, 25–31.
- Stendahl, K. and Järfverström, S. 2004, (*State of Science Report, Youssouf Kalogo, 2008*). Recycling of sludge with the Aqua Reci process. *Water Science and Technology*, 49 (10), pp 233-240.
- Stratful, I., Brett, S., Scrimshaw, M. and Lester, J. 1999. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling, *Environmental technology*, 20 (7), pp. 681-695.
- SUSAN. 2008. SUSAN Newsletter. Available: http://www.susan.bam.de/publications/0801_newsletter_susan.pdf

- Suzuki, K., Tanaka, Y., Osada, T., Waki, M., 2002. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Research* 36, 2991–2998.
- Thaveesri, J., Daffonchio, D., Liessens, B., Van der Meren, P., Verstraete, W., 1995. Granulation and upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to surface thermodynamics. *Applied Environmental Microbiology* 61 (10), 3681– 3686.
- U.S. Patent 7622047 B2, Fluidized bed wastewater treatment, 2009, <http://ip.com/patent/US7622047>
- US Geological Survey, 2005. Phosphate rock. Available from: http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/phospmcs05.pdf
- UWWTD. Council of the European Communities, Directive concerning the collection, treatment and discharge of urban wastewater from certain industrial sectors (91/271/EEC) Official J L, 135/40, 1991.
- Valsami-Jones, E., 2004. Phosphorus in environmental technologies - Principles and Applications. IWA Publishing, London. (Google Books)
- Van Houtte, E., Verbauwhe, J., 2008. Operational experience with indirect potable reuse at the Flemish coast. *Desalination* 218, 198–207.
- Vesterager, O. 2009. Method of recovering phosphate from biomass, WO 2009/001027 A1, <http://www.wipo.int/patentscope/search/en/WO2009004027>
- Wild, A., 1993. *Soil and the Environment—An Introduction*. Cambridge University Press, Great Britain. (Google Books)
- Willy Verstraete, Pieter Van de Caveye, Vasileios Diamantis, 2009, Maximum use of resources present in domestic “used water”, *Bioresource Technology* 100 (2009) 5537–5545
- Winter, J., Hilpert, R., Schmitz, 1992. Treatment of animal manure and wastes for ultimate disposal. *Asian–Australasian Journal of Animal Sciences* 5, 199–215.
- Yang, W., Cicek, N., Ilg, J., 2006. State-of-the-art of membrane bioreactors: worldwide research and commercial applications in North America. *Journal of Membrane Science* 270, 201–211.
- Ylinen, P. 2009. Requirements for recycled P from the perspective of fertilizer industry. Presentation in BALTIC 21 – Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice, September 28-30, 2009.
- Zeeman, G., Kujawa, K., de Mes, T., Hernandez, L., de Graaff, M., Abu-Ghunmi, L., Mels, A., Meulman, B., Temmink, H., Buisman, C., van Lier, J., Lettinga, G., 2008. Anaerobic treatment as a core technology for energy, nutrients and water recovery from source-separated domestic waste (water). *Water Science and Technology* 57 (8), 1207–1212.
- Zhang, L., De Schryver, P., De Gussemé, B., De Muyenck, W., Boon, N., Verstraete, W., 2008a. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review. *Water Research* 42, 1–12.
- Zheng, F., Huang, C.H., Norton, L.D., 2004. Effects of near-surface hydraulic gradients on nitrate and phosphorus losses in surface runoff. *Journal of Environmental Quality* 33 (6), 2174–2182.