

**TOMASZ CIESIELCZUK¹⁾, CZESŁAWA ROSIK DULEWSKA²⁾,
GRZEGORZ KUSZA¹⁾**

¹⁾ Samodzielna Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi, Uniwersytet Opolski, email: tciesielczuk@uni.opole.pl

²⁾ Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, email: czeslawa.rosik-dulewska@ipis.zabrze.pl

**EKSTRAKcja FOSFORU Z OSADÓW ŚCIEKOWYCH I POPIOŁÓW
ZE SPALANIA OSADÓW - ANALIZA PROBLEMU**

Fosfor jako pierwiastek niezbędny do produkcji rolniczej, w miarę wyczerpywania się zasobów fosforytów, staje się komponentem coraz bardziej deficytowym. Koniecznym wydaje się wdrożenie metod taniego i efektywnego odzysku tego pierwiastka z wszelkiego rodzaju odpadów. Szczególnie cennym źródłem fosforu są popioły z osadów ściekowych i same osady. Optymalizacja metod sekwencyjnej ekstrakcji fosforu zawartego w popiele z termicznego przekształcania osadów ściekowych i odwodnionych osadów pozwala na wybór efektywnej i nieskomplikowanej technologicznie możliwości odzysku fosforu, przy jednoczesnym zachowaniu niskiego obciążenia eluatu metalami ciężkimi, które są jedną z głównych przyczyn ograniczeń w przyrodniczym wykorzystywaniu popiołów. Efektywność tych procesów w połączeniu z ilością wytwarzanych w Polsce osadów ściekowych, pozwolą na obliczenie możliwych do odzyskania ilości fosforu, który może wejść z powrotem do obiegu biologicznego, co pozwoli na oszacowanie opłacalności ekonomicznej a przede wszystkim ograniczenie wykorzystania zasobów naturalnych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, biomasa, popiół, fosfor, ekstrakcja

I. WSTĘP

Fosfor, jako pierwiastek niezbędny do produkcji roślinnej ma decydujący wpływ na wielkość plonu i jest powszechnie stosowany w praktyce rolniczej zarówno w postaci mineralnej jak i organicznej. Oprócz obornika pochodzącego z hodowli zwierząt, znaczną sławę zdobyło guano ptasie. Eksploatacja tego efektywnego nawozu ptasiego (pochodzącego głównie od ptaków morskich) pozwoliła na wprowadzenie na rynek europejski najzasobniejszego w składniki pokarmowe nawozu rolniczego jaki istniał w końcu XIX w. [Szpak i in. 2012]. Eksploatacja wspomnianych złóż stała się nieekonomiczna po wprowadzeniu nawozów mineralnych, których produkcja opiera się na wydobyciu fosforytów pochodzących głównie z Afryki Zachodniej. Około 90% wydobytych kopalin przetwarzanych jest w nawozy fosforowe, których zużycie będzie rosnąć w tempie 1,5-3,6% rocznie [Szaja 2013]. Na zużytą w nawozach ilość 27 mln Mg fosforu (P) rocznie, wraz z pokarmem człowiek spożywa zaledwie 3 mln Mg [Kalmykova i Fedje 2013]. W obliczu wyczerpujących się zasobów kopalin bogatych w fosfor (których wg różnych szacunków wystarczy na 60-90 lat), poszukuje się nowych, alternatywnych źródeł tego cennego pierwiastka [van Vuuren i in. 2010].

Jednym z obiecujących źródeł tego pierwiastka jest osad ściekowy powstający w oczyszczalni ścieków komunalnych. Tylko w Niemczech wytwarzane w ciągu roku osady komunalne, zawierają ponad 19 tys. Mg fosforu [Kruger i Adam 2015]. Także w Polsce rośnie ilość wytwarzanych osadów w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Wytworzona masa osadów w roku 2014 wyniosła 556 tys. Mg s.m., co przy założeniu 3% zawartości fosforu, daje ponad 16,5 tys. Mg fosforu. Wskazuje to na znaczny potencjał tego źródła [Bień 2012, Rocznik Statystyczny Ochrona Środowiska 2015].

Trudno odwadniająca się organiczna masa osadu ściekowego, mająca także tendencje do zagniwania, często obciążona wysokimi stężeniami metali ciężkich, stanowi najczęściej kłopotliwy odpad. Wykorzystanie przyrodnicze ogranicza znaczną zawartość metali ciężkich, trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz obecność żywych jaj pasożytów jelitowych [Poluszyńska i Słezak 2015]. Próby wytworzenia nawozu rolniczego z osadu ściekowego, m.in. poprzez stabilizację popiołami lotnymi z węgla brunatnego, czy kamiennego, były podejmowane jednak mimo to i nadal pozostaje nierozwiązany problem zawartości metali ciężkich oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), które mogą migrować w łańcuchu pokarmowym [Rosik-Dulewska i in. 2008, Poluszyńska 2013].

Obecnie podejmowane są próby suszenia osadu (w tym w efektywnych ekonomicznie instalacjach solarnych), w celu przetworzenia go na paliwo alternatywne, jednak bardziej obiecujące wydaje się skierowanie tego odpadu do przetworzenia w celu odzysku fosforu. Popiół powstający w wyniku spalania osadu ściekowego składa się głównie z Si, Fe, Al, Ca i P zawierając przy tym znaczne ilości metali ciężkich, przez co jego wykorzystanie w rolnictwie jest niemożliwe. Jednak znaczna ilość fosforu, która w takich popiołach może osiągać nawet 11-13,4%, predestynuje ten materiał do procesów odzysku fosforu [Donatello i in. 2010, Guedes i in. 2014]. Podobna sytuacja dotyczy powstających, w znacznych ilościach, popiołów z biomasy, które z uwagi na skład nie nadają się do zastosowania jako komponent mieszanek cementowych, a zmienne i podwyższone ilości metali ciężkich mogą eliminować ten odpad z zastosowania go jako nawozu. Istotność problemu podkreśla m.in. europejski projekt SUSAN (*Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery*) skierowany właśnie na optymalizację metod odzysku biogenów z osadów ściekowych, przy jednoczesnej minimalizacji zagrożenia płynącego ze strony metali ciężkich lub trwałych zanieczyszczeń organicznych [Adam i in. 2009].

Celem pracy była charakterystyka metod sekwencyjnej ekstrakcji fosforu oraz porównanie metod jego odzysku w skali technicznej.

II. EKSTRAKCJA SEKWENCYJNA

W celu oceny ilościowego udziału różnych form fosforu powszechnie stosowana jest metodyka według Goltermana, pierwotnie zaproponowana dla osadów dennych zbiorników wodnych. Nie jest to metoda zalecana jako informacyjna przy odzysku fosforu, nawet w skali półtechnicznej, jednak w skali laboratoryjnej umożliwia ocenę potencjalnej biodostępności tego pierwiastka.

Metoda ta polega na ekstrakcji osadu ściekowego (lub popiołu z termicznego przekształcania osadu) ekstrahentami o zróżnicowanym działaniu (tab. 1). Metodykę tą można także zastosować do oceny zawartości biodostępnego fosforu zawartego w popiołach z termicznego przekształcania biomasy, jednak bardziej właściwa wydaje się wówczas ekstrakcja 0,04 M mleczanem wapnia z kwasem mlekowym czyli metoda Egnera-Rhiema. Ekstrahent ten buforowany do pH 3,6 wymywa związki fosforu uznane za dostępne dla roślin.

Tabela 1 - Table 1

Procedura ekstrakcji osadu ściekowego wg Goltermana [Golterman 1996] / *Extraction procedure of sewage sludge by Golterman [Golterman 1996]*

Stopień i czas ekstrakcji / <i>Stage and extraction time</i>	Ekstrahent <i>Ekstrahent</i>	Frakcja / <i>Fraction</i>
I 4 h	0,05M Ca-EDTA	Fosfor związany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza, glinu i manganu / <i>Phosphorus bound with iron, aluminium and manganese oxides and hydroxyoxides</i>
II 18 h	0,1M Na-EDTA	Fosfor związany z węglanami / <i>Phosphorus bound with carbonates</i>
III 2 h	0,5 M H ₂ SO ₄	Fosfor występujący w rozpuszczalnych połączeniach z materią organiczną / <i>Phosphorus from soluble compounds with organic matter</i>
IV 2 h	2 M NaOH	Fosfor związany z glinokrzemianami oraz zawarty w materii organicznej w postaci połączeń nieulegających działaniu kwasu siarkowego w III stopniu ekstrakcji <i>Phosphorus bound with aluminosilicates and in insoluble in 0.5 M H₂SO₄ compounds with organic matter</i>

Drugą, nieco bardziej skomplikowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej jest 5-stopniowa ekstrakcja, także pierwotnie zaproponowana dla osadów dennych [Lukkari i in. 2007]. Ekstrahenty (tab. 2) pozwalają na wydzielenie także frakcji fosforu ruchomego, a spalanie przed V stopniem ekstrakcji pozwala na wymycie fosforu związanego z substancją organiczną niewrażliwą na działanie ekstrahentów, stosowanych w stopniach I-IV.

W praktyce gleboznawczej stosowana jest także ekstrakcja metodą Hedleya z zastosowaniem żywicy jonowymiennej, jednak nie jest zalecana dla osadów ściekowych z uwagi na znaczną zawartość materii organicznej [Tujaka i in. 2011].

Tabela 2 – Table2

Procedura ekstrakcji osadu wg Lukkari [Lukkari i in. 2007] / *Extraction procedure of bottom sediment by Lukkari [Lukkari i in. 2007]*

Stopień i czas ekstrakcji / <i>Stage and extraction time</i>	Ekstrahent <i>Ekstrahent</i>	Frakcja / <i>Fraction</i>
I 1 h	0,46 M NaCl	Fosfor ruchomy, pierwotnie zawarty w wodzie interstycjalnej oraz związany z łatwo rozpuszczalną materią organiczną / <i>Mobile phosphorus from interstitial water and bound with soluble organic matter</i>
II 1 h	0,11 M Na ₂ S ₂ O ₄ buforowany 0,11 M NaHCO ₃	Fosfor związany z tlenkami i hydroksytlenkami żelaza lub manganu / <i>Phosphorus bound with iron and manganese oxides and hydroxyoxides</i>
III 18 h	0,1 M NaOH	Fosfor występujący w połączeniach z glinem i niezredukowanymi związkami żelaza oraz materią organiczną / <i>Phosphorus bound with aluminium and non-reducible iron compounds and organic matter</i>
IV 1 h	0,5 M HCl	Fosfor apatytowy i związany z innymi związkami nieorganicznymi / <i>Apatite phosphorus and bound with inorganic compounds</i>
Spalanie / <i>Ignition 2 h</i>	550 °C	-
V	1 M HCl	Pozostały fosfor organiczny / <i>Residual organic phosphorus</i>

Metody ekstrakcji odwodnionego osadu ściekowego:

- kwaśna ekstrakcja fosforu za pomocą HCl , HNO_3 i H_2SO_4 w temperaturze 100°C , a następnie oczyszczanie eluatu na żywicy jonowymiennej i wytworzeniu struwitu po dodaniu wodorotlenku magnezu i wodorotlenku amonu [Shiba i Ntuli 2016],
- metoda spalania osadu oraz dodatku donoru chloru w postaci MgCl_2 lub CaCl_2 i wyprażaniu materiału w celu odparowania metali ciężkich [Adam i in. 2009],
- niskociśnieniowe (16 atm) utlenianie na mokro w środowisku kwaśnym połączone z nanofiltracją [Blocher i in. 2012],
- zgazowanie osadów w wodzie w stanie nadkrytycznym z wytworzeniem wodoru i amoniaku oraz wymywanie fosforu kwasem szczawiowym lub siarkowym z pozostałości [Acelas i in. 2014],
- piroliza osadów z wytworzeniem gazu pirolitycznego i biowęgla (Szaja 2013),
- metoda sekwencyjnej ekstrakcji wg. Goltermana za pomocą Ca-EDTA , Na-EDTA , H_2SO_4 oraz NaOH [Golterman 1996],
- metoda sekwencyjnej ekstrakcji wg. zmodyfikowanej (poprzez zastosowanie zimnej ekstrakcji kwasem tróchlorooctowym) metody Goltermana [Reina i in. 2011].

Metody ekstrakcji popiołu

- wymywanie fosforu z popiołów z osadów za pomocą $0,5\text{mol H}_2\text{SO}_4$ w celu wytworzenia kwasu fosforowego, oczyszczeniu na wymienniaczu jonowym i zateżaniu H_3PO_4 poprzez odparowanie [Donatello i in. 2010],
- wytwarzanie nawozu fosforowego poprzez dodatek H_3PO_4 , suszenie i granulacja gotowego nawozu (technologia RecoPhos) [Weigand i in. 2013],
- ekstrakcja fosforu z popiołu lotnego (pochodzącego ze spalania osadu ściekowego) dwiema metodami – 1M kwasem solnym z dwustopniową alkalizacją filtratu z uzyskaniem stałego produktu o wysokiej zawartości P, oraz ekstrakcja 2M kwasem solnym oraz alkalizacja do pH 11-13 z uzyskaniem filtratu o wysokiej zawartości P [Kalmykova i Fedje 2013],
- elektrodializa popiołów z osadów za pomocą pokrytych platyną elektrod i membran jonowymiennych przy pH roztworu wynoszącym 2 [Guedes i in. 2014; Ebberts i in. 2015],
- proces ASH DEC polegający na spopieleniu osadów w kotle fluidalnym, a następnie dodanie do popiołu dennicowego donoru chloru i wypał w piecu obrotowym z uzyskaniem $1,1\text{Mg}$ zasobnego w fosfor produktu z 1Mg popiołu z osadu [Havukainen i in. 2016],
- bezpośrednia alkaliczna ekstrakcja fosforu z popiołu pozwalająca na odzysk około 25-32% P [Petzet i in. 2012],
- wypał w temperaturze 950°C , mieszanki popiołu z osadu, osadu oraz siarczanu sodu [Herzel i in. 2016],
- wymywanie fosforu z popiołu kwasem azotowym po spaleniu osadów w 950°C [Wzorek i in. 2006].

III. METODY ODZYSKU FOSFORU W SKALI TECHNICZNEJ I PRZEMYSŁOWEJ

Obecnie proponuje się wiele rodzajów metod jedno lub kilkustopniowych pozwalających na efektywny odzysk fosforu z osadów ściekowych. Zasadniczo metody te możemy podzielić na dwie główne grupy: odzysk z osadu odwodnionego oraz odzysk z popiołu powstającego z termicznego przekształcania osadu ściekowego lub popiołu z biomasy. Jeśli popiół z biomasy nie zawiera zanieczyszczeń w postaci trwałych związków organicznych lub metali ciężkich może być stosowany do celów nawozowych bez stosowania ekstrakcji fosforu [Ciesielczuk i in. 2011]. Technologie prowadzące do odzysku fosforu na skalę przemysłową to: KREPRO z wytworzeniem fosforanu żelazowego, OSTARA z wytworzeniem struwitu, CRYSTALACTOR z wytworzeniem struwitu, SEPHOS z wytworzeniem fosforanu glinu oraz SEABORNE z wytworzeniem struwitu

[Poluszyńska i Ślęzak 2015, Szaja 2013]. Technologie odzysku fosforu dostępne są już w skali komercyjnej, także przeznaczone dla gospodarstw domowych, jednak umożliwiają one odzysk fosforu wyłącznie z moczu (będącego źródłem m.in. fosforanu magnezowo-amonowego – struwitu) lub ścieków domowych (komunalnych) [Cordell i in. 2011].

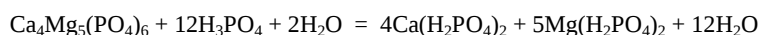
IV. DYKUSJA

Fosfor w popiołach ze spalania osadów ściekowych może występować w dużych ilościach - średnio ponad 12%, z czego około 30% stanowi fosfor biodostępny, co generuje znaczne zainteresowanie tym materiałem jako nawozem rolniczym [Kruger i Adam 2015]. Co prawda, spalanie osadu pociąga za sobą znaczne inwestycje w instalacje suszące, jednak spalanie osadu eliminuje toksyczne związki organiczne znajdujące się w osadach, a jednocześnie poprzez mineralizację materii organicznej, „wzbogaca” otrzymany materiał w fosfor. Finalnie w popiele ilość fosforu całkowitego może osiągać ponad 160g/kg s.m. [Guedes i in. 2016]. W niektórych krajach (Holandia, Szwajcaria) całkowita ilość wytworzonych osadów jest spalana [Herzel i in. 2016]. Jednak popiół uzyskany z osadów ściekowych zawiera duże ilości metali, a zwłaszcza cynku, miedzi, chromu i ołowiu. Uelastycznienie istniejącego prawa i szybkie uchwalenie nowych aktów prawnych pozwoli z jednej strony na doskonalenie technologii odzysku pod kątem energo- i materiałochłonności, a z drugiej na ustanowienie zachęt ekonomicznych (podatki, subwencje) dla przedsiębiorstw inwestujących w instalacje do odzysku fosforu [Hukari i in. 2016].

Osad ściekowy zawiera znaczną ilość substancji organicznej bogatej w fosfor. Fosfor organiczny można podzielić na 3 frakcje: dostępną dla roślin, średnio dostępną oraz niedostępną [Pierzyński 2000]. Problem uruchomienia form niedostępnych rozwiązywany jest poprzez podwyższenie temperatury suszenia do 90°C, w której następuje wstępna mineralizacja substancji organicznej i przejścia niedostępnych form fosforu w formy nieorganiczne. Ważne jest, aby temperatura suszenia nie przekraczała 220°C powyżej której fosfor przechodzi w formy trudnodostępne dla roślin, a ponadto wymaga to wyższych nakładów energetycznych [Li i in. 2014].

Popiół z osadów ściekowych jest interesującym i zarazem bogatym źródłem fosforu, a możliwych i ekonomicznie uzasadnionych metod ekstrakcji fosforu jest kilkanaście.

Jedną z prostszych i tańszych metod wydaje się reakcja z kwasem fosforowym, która zachodzi prawdopodobnie wg poniższego wzoru:



dająca w efekcie nawóz, który jest jednak nadal obciążony ponadnormatywnymi ilościami metali ciężkich [Weigand i in. 2013, Wzorek 2008]. Należy także wspomnieć że największy stopień wylugowania fosforu uzyskano dla stosunku popiół/kwas w zakresie 0,33-0,49 (m/m). Właściwie uzyskany ekstrakt może być oczyszczany za pomocą kwaśnych żywic jonowymiennych. Porównując zawartość zanieczyszczeń jonami metali rud fosforanowych eksploatowanych na świecie do zawartości metali w popiołach z osadów ściekowych można stwierdzić, że jest ona podobna, z wyjątkiem zawartości cynku i miedzi [Weigand i in. 2013]. Oba ww. metale są jednak niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, będąc integralną częścią wielu enzymów. Zasadniczo proces przekształcania popiołu w nawóz fosforowy polega na zastosowaniu kwasu fosforowego z wytworzeniem kwaśnych fosforanów wapnia i magnezu. Następnie uzyskany osad jest suszony i granulowany. Ujemną stroną tego rozwiązania jest konieczność wysuszenia, a następnie spalania osadu, co pociąga za sobą koszty związane z nakładem energii oraz koszty instalacji niezbędnych do przeprowadzenia tych procesów.

Ekstrakcja kwasami mineralnymi pozwala na odzysk fosforu z popiołów, jednak wraz z fosforem uruchamiane są metale ciężkie. Jedną z zaproponowanych metod jest ekstrakcja kwasowa z oczyszczaniem otrzymanego roztworu w polu elektrycznym, co gwarantuje otrzymanie oczyszczonego eluatu, jednak konieczne jest zastosowanie reaktora z membranami półprzepuszczalnymi [Guedes i in. 2016].

Istotnym elementem procesu ekstrakcji jest wytworzenie struwitu (fosforanu magnezowo-amonowego o wzorze $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4] \times 6 \text{H}_2\text{O}$). Jest to minerał uznawany za jedno z lepszych źródeł biodostępnego fosforu w glebie [Poluszyńska i Ślęzak 2015].

Jedną z prostszych i ciekawszych metod jest spalanie osadu, a następnie wyprażaniu popiołu dodatkiem MgCl_2 lub CaCl_2 (jako donoru chloru) w wysokiej temperaturze (1000°C lub wyższej) w celu odparowania metali ciężkich. Metoda ta, jakkolwiek wymaga znacznego nakładu energetycznego oprócz spadku zawartości metali sprawia, iż niemal cały fosfor przekształca się w formy biodostępne (rozpuszczalne w kwasie cytrynowym) [Adam i in. 2009].

V. WNIOSKI

1. Odzysk fosforu z popiołów uzyskanych z termicznej przeróbki osadów ściekowych wydaje się być bardziej efektywny od odzysku z samych osadów, jednak wymaga wcześniejszego procesu suszenia i spalania co pociąga za sobą znaczne koszty inwestycyjne na budowę wymaganych instalacji.
2. Przetwarzanie popiołu z osadu ściekowego w kierunku odzysku fosforu (w tym fosforu dostępnego dla roślin) poprzez dodatek kwasu fosforowego jest efektywnym sposobem mogącym spowolnić zużycie fosforatów oraz przynajmniej częściowo rozwiązać problem z zagospodarowaniem osadów ściekowych.
3. Odzysk fosforu z odwodnionych osadów ściekowych jest możliwy, jednak z uwagi na skomplikowaną matrycę metody ekstrakcji mogą być mniej efektywne, w porównaniu do metod ekstrakcji wyłącznie z popiołów.
4. Wskazane jest ciągle udoskonalanie prawa europejskiego z uwzględnieniem nacisku na odzysk fosforu, oraz ustanawiania zachęt ekonomicznych dla firm zajmujących się odzyskiem.

BIBLIOGRAFIA

1. Acelas N.Y., López D.P., (Wim) Brilman D.W.F., Sascha R.A. Kersten S.R.A., Maarten A., Kootstra J. 2014. Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresource Technology*. 174. 167-175.
2. Adam C., Peplinski B., Michaelis M., Kley G., Simon F.-G. 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Manage.* 29. 1122-1128.
3. Bezak-Mazur E., Stoińska R. 2013. Speciation of phosphorus in wastewater sediments from selected wastewater treatment plant. *Ecol Chem Eng A*. 20(4-5). 503-514. doi: 10.2428/ecea.2013.20(04)047
4. Bień J.D. 2012. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 15(4). 439-449.
5. Ciesielczuk T., Kusza G., Nemš A. 2011. Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*. 49. 219-227.
6. Cordell D., Rosemarin A., Schröder J.J., Smit A.L. 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*. 84. 747-758.

7. Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R. 2010. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management*. 30. 1634-1642.
8. Ebbbers B., Ottosen L.M., Jensen P.E. 2015. Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash. *Chemosphere*. 125. 122-129.
9. Golterman H.L. 1996. *Hydrobiologia*. 335 (1). 87-95. doi: 10.1007/BF00013687
10. Guedes P., Couto N., Ottosen L.M., Ribeiro A.B. 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Manage.* 34. 886-892.
11. Guedes P., Couto N., Ottosen L.M., Kirkelund G.M., Mateus E., Ribeiro A.B. 2016. Valorisation of ferric sewage sludge ashes: Potential as a phosphorus source. *Waste Manage.* 52. 193-201.
12. Havukainen J., Nguyen M.T., Hermann L., Horttanainen M., Mikkilä M., Deviatkin I., Linnanen L. 2016. Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment. *Waste Manage.* 49. 221-229.
13. Herzel H., Krüger O., Hermann L., Adam Ch. 2016. Sewage sludge ash - A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. *Sci. Total Environ.* 542. 1136-1143.
14. Hukari S., Hermann L., Nättorp A. 2016. From wastewater to fertilisers - Technical overview and critical review. *Sci. Total Environ.* 542. 1127-1135.
15. Kalmykova Y., Fedje K.K. 2013. Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly Ash. *Waste Manage.* 33. 1403-1410.
16. Kruger O., Adam Ch. 2015. Recovery potential of German sewage sludge Ash. *Waste Manage.* 45. 400-406.
17. Li R., Yin J., Wang W., Li Y., Zhang Z. 2014. Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge. *Waste Manage.* 34. 1211-1216.
18. Lukkari K., Hartikainen H., Leivuori M. 2007. Fractionation of sediment phosphorus revisited. I: fractionation steps and their biogeochemical basis. *Limnol. Oceanogr. Methods*. 5. 433-444. doi: 10.4319/lom.2007.5.433.
19. Petzet S., Peplinski B., Cornel P. 2012. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water research*. 46. 3769-3780.
20. Pierzynski G. 2000. Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. North Carolina S. Univ. 54-59.
21. Poluszyńska J. 2013. Ocena możliwości zanieczyszczenia środowiska glebowo-gruntowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) zawartymi w popiołach lotnych pochodzących z kotłów energetycznych. *Prace ICIMB*. 12. 60-77.
22. Poluszyńska J., Ślęzak E. 2011. Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych. *Prace ICIMB*. 22. 44-55.
23. Reina M., Serrano L., Golterman H.L. 2011. A sequential procedure for the quantification of biologically produced polyphosphate in sediment samples. *Limnetica*. 30 (1). 17-26.
24. Rocznik Statystyczny Ochrona Środowiska 2015. GUS Warszawa 2016
25. Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Głowala K., Robak J. 2008. Elution of heavy metals from granulates produced from municipal sewage deposits and fly-ash of hard and brown in the aspect of recycling for fertilization purposes. *Arch. Environ. Prot.* 34(2). 63-71.
26. Shiba N.C., Ntuli F. 2016. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Manage.* doi.org/10.1016/j.wasman.2016.07.031.
27. Szaja A. 2013. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge via Pyrolysis. *Rocz. Ochr. Śr.* 15. 361-370.

28. Szpak P., Millaire J.F., White Ch.D., Longstaffe F.J. 2012. Influence of seabird guano and camelid dung fertilization on the nitrogen isotopic composition of field-grown maize (Zea mays). *Journal of Archaeological Science*. 39. 3721-3740.
29. Tujaka A., Gosek S., Gałązka R. 2011. Ocena przydatności metody Hedleya do oznaczania zmian zawartości frakcji P w glebie. *Polish Journal of Agronomy*. 6. 52-57.
30. van Vuuren D.P., Bouwman A.F., Beusen A.H.W. 2010. Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion. *Global Environmental Change*. 20(3). 428-439. doi:10.1016/j.gloenvcha.2010.04.004
31. Weigand H., Bertau M., Hübner W., Bohndick F., Bruckert A. 2013. RecoPhos: Full-scale fertilizer production from sewage sludge Ash. *Waste Manage*. 33. 540-544.
32. Wzorek Z. 2008. Odzysk związków fosforu z termicznie przetworzonych odpadów i ich zastosowanie jako substytutu naturalnych nawozów fosforowych. Seria: Inżynieria i Technologia Chemiczna. Monografia 356, Kraków 2008.
33. Wzorek Z., Jodko M., Gorazda K., Rzepecki T. 2006. Extraction of phosphorus compounds from ashes from thermal processing of sewage sludge. *J Loss Prevent. Proc*. 19. 39-50.

EXTRACTION OF PHOSPHORUS FROM SEWAGE SLUDGE ASH AND SEWAGE SLUDGE – PROBLEM ANALYSIS

Summary

Phosphorus as an essential element for agricultural production becomes scarcer and scarcer due to the depletion of phosphate rocks. It seems necessary to implement the cheap and effective recovery methods of this element from all kinds of waste. A particularly valuable source of phosphorus are the ashes from thermal incineration of sewage sludge and dry sewage sludge. Optimization of sequential extraction of phosphorus contained in the ash from the thermal treatment of sewage sludge and dry sewage sludge allows for the selection of an efficient and technologically uncomplicated method of phosphorus recovery, while maintaining the low content of heavy metals, which are one of the main reasons for the limitations in the use of sludge and sludge ash in agriculture.

The effectiveness of these processes, combined with the amount of sewage sludge in Poland, will allow for the calculation of the recoverable amount of phosphorus which can go back into biological circle, thus reducing the consumption of the natural phosphorus resources.

Keywords: sewage sludge, ash, phosphorus, extraction