

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247053 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436860**

(22) Data zgłoszenia: **2021.02.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.08.08 BUP 32/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.05 WUP 18/2025**

(51) MKP:

**C01B 25/32** (2006.01)

**C01B 25/34** (2006.01)

**C02F 9/08** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**  
**MIEJSKIE PRZEDSIĘBIORSTWO**  
**WODOCIĄGÓW I KANALIZACJI SPÓŁKA**  
**AKCYJNA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**KORNELIA PACYNA, Wrocław, PL**  
**DARIA PODSTAWCZYK, Jelcz-Laskowice, PL**  
**KRYSTIAN CZUBA, Lubawka, PL**  
**ANNA BASTRZYK, Wrocław, PL**  
**KAMIL JANIĄK, Wrocław, PL**  
**NATALIA GEMZA, Wrocław, PL**  
**MAŁGORZATA ŻÓŁTOWSKA, Wrocław, PL**  
**PRZEMYSŁAW CHROBOT, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Piotr Otręba, Wrocław, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób otrzymywania soli fosforanowych z oczyszczonych ścieków komunalnych i układ do otrzymywania koncentratu z wysokim stężeniem jonów wapnia i magnezu z oczyszczonych ścieków komunalnych**

**PL 247053 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania soli fosforanowych wapnia i/lub magnezu z koncentratu wapniowo-magnezowego z dużą zawartością jonów wapnia i magnezu, który to otrzymywany jest z oczyszczonych ścieków komunalnych. Wynalazek dotyczy układu do realizacji sposobu otrzymywania koncentratu wapniowo-magnezowego z oczyszczonych ścieków komunalnych. Z koncentratu wytrąca się magnez i/lub wapń w postaci soli fosforanowych. Strącane z koncentratu sole obejmują struwit lub hydroksyapatyt lub wodorofosforan wapniowo-magnezowy w zależności od warunków prowadzenia reakcji strącania soli z koncentratu wapniowo-magnezowego jak odczyn pH, temperatura czy czas. Wynalazek ma zastosowanie w rolnictwie, budownictwie, przemyśle spożywczym. Sole magnezowo-wapniowe wytrącone z koncentratu wapniowo-magnezowego mogą być wykorzystywane jako adsorbenty w procesach oczyszczania wody i ścieków komunalnych i przemysłowych, jako nawóz do roślin, oraz jako materiał budowlany i konstrukcyjny. Hydroksyapatyt może zostać wykorzystany do wypełniania ubytków kostnych a także stanowi on składnik past do zębów, żeli i płynów do płukania jamy ustnej. Mieszanki soli fosforanowych wykorzystywane są w rolnictwie jako nawozy do uprawy roślin.

Odzyskiwanie cennych substancji takich jak fosfor, wapń, magnez ze ścieków jest bardzo pożądane ze względu na możliwość ponownego zastosowania w rolnictwie. Nawozy zawierające fosfor a także magnez wprowadzają do gleby niezbędne minerały do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin uprawnych. Dalsze wykorzystanie oczyszczonych ścieków komunalnych ma zastosowanie głównie do produkcji wody o zróżnicowanej jakości. W tym przypadku wykorzystuje się techniki membranowe, które posiadają wiele zalet w stosunku do tradycyjnych metod oczyszczania ścieków. Do zalet procesów membranowych należą między innymi: łatwa możliwość dostosowania procesu membranowego do każdej skali produkcji dzięki budowie modułowej, energooszczędność, możliwość łączenia procesów membranowych z konwencjonalnymi technikami separacyjnymi, aseptyczny odbiór próbek do analiz kontrolnych, możliwość prowadzenia procesów w sposób ciągły, możliwość pełnej automatyzacji procesów.

Publikacja Volpin, Federico, et al. "Techno-economic feasibility of recovering phosphorus, nitrogen and water from dilute human urine via forward osmosis." *Water Research* 150 (2019): 47–55 ujawnia badania mające na celu odzysk fosforu i azotu z ludzkiego moczu poprzez wytrącenie tych pierwiastków w postaci fosforanu magnezowo-amonowego, nie używając w tym celu zewnętrznego źródła jonów magnezu. Opisano proces osmozy (forward osmosis). Proces osmozy wykorzystano do odwodnienia ludzkiego moczu rozcieńczonego pięciokrotnie. Odzysk fosforu z moczu w postaci wytrąconego struwitu został osiągnięty bez dodatku zewnętrznego źródła  $Mg^{2+}$ .

W opisie CN109311709 ujawniono system nanofiltracji–diananofiltracji oraz metodę ekstrakcji jonów dwuwartościowych (w szczególności  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  i  $SO_4^{2-}$ ), przy jednoczesnym zminimalizowaniu stężenia niepożądanych jonów ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ). Otrzymane roztwory mogą być dodawane do wody, w celu wzbogacenia jej w jony dwuwartościowe.

W CN108328813 ujawniono zintegrowane urządzenie do krystalizacji struwitu metodą sedymentacji koagulacyjnej oraz urządzenie do obróbki skoncentrowanego roztworu z nanofiltracji. Za pomocą procesów nanofiltracyjnych, odseparowywane są substancje organiczne a także jony  $Mg^{2+}$  oraz  $N-NH_4^+$  z odcieków ze składowisk odpadów, które następnie wykorzystywane są do wytrącania fosforanu magnezowo-amonowego.

W CN107098445 ujawniono sposób separacji magnezu z wody morskiej przez selektywną elektrodializę. W sposobie zaproponowanym w patencie, w pierwszej kolejności, zostają usunięte zawieszone lub koloidalne zanieczyszczenia wody morskiej poprzez wstępne uzdatnianie, a następnie oddzielenie i zatężenie  $Mg^{2+}$  poprzez zastosowanie selektywnej elektrodializy w celu uzyskania koncentratu o wysokim stężeniu  $Mg^{2+}$  (1–10 g/L). Kolejnym etapem jest wytrącanie fosforanu magnezowo-amonowego.

W CN107055875 opisano proces oczyszczania ścieków fosfoorganicznych. W pierwszym etapie ścieki zostają poddane procesowi mikrofiltracji, następnie strumień permeatu jest kierowany na proces nanofiltracji. W kolejnym etapie, zatężony roztwór zawierający fosfor zostaje wytrącony, po dodaniu wodorotlenku sodu, w postaci nieorganicznej soli fosforowej. W ostatnim etapie dodawana jest sól amonowa i magnezowa w celu wytrącenia struwitu.

W CN109516627 ujawniono proces oraz sposób zagospodarowania ścieków z elektrowni, o dużej zawartości magnezu. W pierwszym etapie ścieki kierowane są na membranę mikrofiltracyjną w celu usunięcia stałych zanieczyszczeń, cząstek koloidalnych. Następnie strumień kierowany jest na membranę nanofiltracyjną oraz do odwróconej osmozy. Uzyskany koncentrat poddawany jest obróbce w celu

przekształcenia organicznego fosforu w nieorganiczną sól fosforową. Na koniec następuje krystalizacja struwitu po dodaniu do roztworu soli amonu i magnezu.

Niedogodnością znanych sposobów otrzymywania soli fosforanowych, zwłaszcza wapniowo-magnezowych ze ścieków zawierających składniki mineralne jest konieczność dodawania dużych ilości zewnętrznego źródła poszczególnych jonów w dużych ilościach – gotowe sole np. wapnia lub magnezu w celu wytrącenia soli np. fosforanowych wapnia i magnezu, co generuje olbrzymie koszty dodatkowe i potrzebę zakupu surowca do tego celu. Podczas otrzymywania struwitu potrzeba dodatku dużej ilości  $MgCl_2$ , który jest drogim odczynnikiem. Z drugiej strony niedogodnością otrzymywania nawozów roślinnych zawierających sole fosforanowe jest powstawanie ścieków przemysłowych na drodze ich produkcji. Odprowadzanie oczyszczonych ścieków komunalnych do rzek powoduje stratę cennego surowca, który zawiera cenne składniki możliwe do odzysku. Stąd cel wynalazku – potrzeba opracowania metody odzysku cennych składników mineralnych z oczyszczonych ścieków komunalnych, zwłaszcza mogących być użytych w nawozach roślinnych. Celem szczegółowym było otrzymanie takiego koncentratu mineralnego z oczyszczonych ścieków komunalnych, który zawiera bardzo dużo jonów wapnia i magnezu, oraz z którego możliwe jest wytrącenie soli fosforanowych z użyciem niewielkich ilości soli zewnętrznej.

Sposób otrzymywania soli fosforanowych wapnia i/lub magnezu z oczyszczonych ścieków komunalnych polega w zasadniczym etapie na otrzymaniu koncentratu wapniowo-magnezowego, czyli z dużą zawartością jonów wapnia i magnezu – kompozycja, z której jony wytrąca się jako sole fosforanowe wapnia i magnezu. W przykładzie opisano oczyszczone ścieki komunalne powstające we Wrocławskiej Oczyszczalni Ścieków. Jest to oczyszczanie mechaniczno-biologiczne z chemicznym wspomaganiami usuwania związków fosforu. Oczyszczanie ścieków komunalnych możliwe jest dzięki zastosowaniu dwustopniowego procesu – wstępne oczyszczanie na kratkach i piaskownikach, sedymentacja w osadnikach oraz bloki biologiczne. Jest to sposób znany. Sposób według wynalazku polega na tym, że w pierwszym etapie oczyszcza się z zawiesiny ogólnej i częściowo ze związków organicznych oczyszczone ścieki komunalne w procesie mikrofiltracji lub ultrafiltracji przy ciśnieniu co najmniej 2 bary. Następnie uzyskany permeat z mikrofiltracji lub ultrafiltracji zagęszcza się w procesie nanofiltracji w cyrkulacji przy ciśnieniu co najmniej 6 barów do produkcji koncentratu pierwszego tzw. retentat i wody oczyszczonej – permeatu o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. Koncentrat pierwszy oczyszcza się ze związków humusowych oraz siarczanów w procesie wymiany jonowej w celu usunięcia  $SO_4^{2-}$  z koncentratu za pomocą amonitu, czyli żywicy jonowymiennej. Następnie filtrat po wymianie jonowej (oczyszczony koncentrat pierwszy) zagęszcza się ponownie w etapie nanofiltracji z cyrkulacją przy ciśnieniu co najmniej 6 barów do produkcji koncentratu drugiego. Stężenie jonów wapnia i magnezu w otrzymanym koncentracie drugim jest w ten sposób co najmniej 10-krotnie większe niż w oczyszczonych ściekach komunalnych i co najmniej 3-krotnie większe niż w koncentracie pierwszym. W tym celu jony magnezu i wapnia w oczyszczonych ściekach komunalnych zagęszcza się co najmniej 10-krotnie. Koncentrat wapniowo-magnezowy – koncentrat drugi – otrzymany ze ścieków według opisu powyżej, który ma postać płynną. Koncentrat z oczyszczonych ścieków komunalnych ma stężenie jonów magnezu, wapnia, związków fosforu o sumarycznym stężeniu co najmniej 720 mg/L o wysokim stężeniu jonów magnezu 240 mg/L i wapnia 470 mg/L. Stężenie jonów magnezu w oczyszczonych ściekach komunalnych wynosi co najmniej 10 mg/L, zaś jonów wapnia w oczyszczonych ściekach komunalnych wynosi co najmniej 50 mg/L. W otrzymanym koncentracie drugim zaś stężenie jonów magnezu w kompozycji wynosi co najmniej 240 mg/L a stężenie jonów wapnia w kompozycji wynosi co najmniej 470 mg/L. Prowadzi się zatem w sposobie według wynalazku etapy takie jak: mikrofiltracja lub ultrafiltracja-nanofiltracja z cyrkulacją – wymiana jonowa – ponowna nanofiltracja z cyrkulacją. Następnie otrzymany koncentrat drugi wykorzystuje się do produkcji soli fosforanowych wapnia i magnezu w postaci hydroksyapatytu, fosforanu magnezowo-amonowego (struwitu) lub wodorofosforanu wapniowo-magnezowego (whitlockite). Proces prowadzi się w reaktorze szklanym z mieszaniem przy obrotach co najmniej 100 rpm i kontrolą pH w zakresie 6,0–9,0 i temperatury co najmniej 25°C przy wykorzystaniu uzupełniającego dodatku  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  w stosunku molowym 1:1:1, zwłaszcza dodaje się diwodorofosforan oraz sole magnezu jak chlorek magnezu. Dodaje się sole magnezu i diwodorofosforanu potasu i odcieki z pras filtracyjnych tak aby w roztworach dodawanych stosunek molowy  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  wynosił co najmniej 1:1:1. Diwodorofosforan dodaje się w celu dodatku jonów  $PO_4^{3-}$ , odcieki dodaje się w celu dodatku jonów  $NH_4^+$ ,  $MgCl_2$  dodaje się w celu dodatków jonów magnezu. Dodaje się zatem

nieznaczną część soli zewnętrznej bo koncentrat sam w sobie zawiera dużo jonów magnezu, wapnia. Stosunek dodawanego z zewnątrz źródła magnezu do zawartego w koncentracie wynosi co najwyżej 20%. Otrzymane sole fosforanowe magnezu i/lub wapnia opcjonalnie kalcynuje się w temp. 300–1200°C przez 2 h w celu zwiększenia ilości fazy krystalicznej w próbce.

Korzystnie pH wytrącanej mieszaniny reakcyjnej (koncentrat wapniowo-magnezowy + odcieki + zewnętrzne źródło magnezu i fosforu) jest w przedziale 6–9. Korzystnie temperatura mieszaniny reakcyjnej w trakcie wytrącania soli czyli koncentrat wapniowo-magnezowy + odcieki + zewnętrzne źródło magnezu i fosforu wynosi 25°C. Korzystnie stosunek jonów magnezu do jonów fosforanowych wynosi co najmniej 1 w mieszaninie reakcyjnej, zaś stosunek jonów wapnia do jonów fosforanowych wynosi co najmniej 1. Korzystnie proces ultrafiltracji prowadzi się przy ciśnieniu transmembranowym 2–7 barów. Korzystnie proces mikrofiltracji prowadzi się przy ciśnieniu transmembranowym 2–5 barów. Korzystnie proces nanofiltracji prowadzi się przy ciśnieniu transmembranowym 6–20 barów. Korzystnie proces mikrofiltracji prowadzi się w trybie ciągłym przez 5–8 godzin. Korzystnie proces ultrafiltracji prowadzi się w trybie ciągłym przez 5–8 godzin. Korzystnie jako membrany mikrofiltracyjne stosuje się porowate membrany kapilarne z polipropylenu o rozmiarze porów wynoszącej 0,2 µm. Korzystnie jako membrany ultrafiltracyjne stosuje się porowate membrany kapilarne z polieterosulfonu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej (MWCO, cut-off) wynoszącej 40000–80000 Da. Korzystnie jako membrany nanofiltracyjne stosuje się membrany kompozytowe z poliamidu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej (MWCO, cut-off) wynoszącej 150–300 Da. Korzystnie w procesie nanofiltracji stosuje się moduły spiralne. Korzystnie wielkość porów membrany mikrofiltracyjnej wynosi co najmniej 0,1 µm. Korzystnie produkcję koncentratu wapniowo-magnezowego prowadzi się w układzie zintegrowanym mikrofiltracja/ultrafiltracja – nanofiltracja z cyrkulacją – wymiana jonowa – nanofiltracja z cyrkulacją.

Wynalazek dotyczy również układu zintegrowanego do przeprowadzenia następujących procesów otrzymywania koncentratu wapniowo-magnezowego mikrofiltracja lub ultrafiltracja-nanofiltracja z cyrkulacją – wymiana jonowa na anionicie – ponowna nanofiltracja z cyrkulacją. Zautomatyzowany i opomiarowany układ do produkcji koncentratu z dużą zawartością jonów wapnia i magnezu, z którego wytrąca się te jony jako sole fosforanowe – kompozycja wapniowo-magnezowa z którego następnie otrzymuje się sole fosforanowe wapniowo-magnezowego zawiera zbiornik surowca na oczyszczone ścieki komunalne, ultrafiltracyjny moduł membranowy zasilany pompą o maksymalnym ciśnieniu 7 bar a minimalnym 2, pracujący w układzie jednokierunkowym „dead-end” lub krzyżowym „cross-flow” i/lub mikrofiltracyjny moduł membranowy zasilany pompą o maksymalnym ciśnieniu 5 bar a minimalnym 2, pracujący w układzie jednokierunkowym „dead-end” lub krzyżowym „cross-flow”, zbiornik permeatu z ultrafiltracji lub mikrofiltracji bezpośrednio połączony za pomocą przewodów i zaworów ze zbiornikiem nadawy do procesu nanofiltracji, moduły membranowe nanofiltracyjne zasilane pompą wirową o mocy 2,2 kW i maksymalnym ciśnieniu 20 barów a minimum 6, zbiornik permeatu z nanofiltracji, zbiornik nadawy do wymiany jonowej bezpośrednio połączony ze zbiornikiem nadawy do nanofiltracji, kolumnę jonowymienną wypełnioną złożem silnie zasadowej makroporowatej żywicy anionowymiennnej na bazie polistyrenu zasilaną pompą perystaltyczną o maksymalnym przepływie 30 L/h oraz zbiornik filtratu po wymianie jonowej połączony bezpośrednio ze zbiornikiem nadawy do nanofiltracji. Po skończonym cyklu zagęszczania jonów magnezu i wapnia dokonuje się płukania i mycia układu w systemie CIP (clean-in-place). Korzystnie jako membrany mikrofiltracyjne stosuje się porowate membrany kapilarne z polipropylenu o rozmiarze porów wynoszącym 0,2 µm. Korzystnie jako membrany ultrafiltracyjne stosuje się porowate membrany kapilarne z polieterosulfonu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej (MWCO, cut-off) wynoszącej 40000–80000 Da. Korzystnie jako membrany nanofiltracyjne stosuje się membrany kompozytowe z poliamidu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej (MWCO, cut-off) wynoszącej 150–300 Da. Korzystnie w procesie nanofiltracji stosuje się moduły spiralne. Korzystnie wielkość porów membrany mikrofiltracyjnej wynosi co najmniej 0,1 µm.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania nie ograniczając jego zakresu ochrony.

#### Przykład 1

##### Budowa układu

Układ do produkcji koncentratu wapniowo-magnezowego z oczyszczonych ścieków komunalnych zawiera zbiornik surowca na ścieki oczyszczone wykonany z tworzywa sztucznego o pojemności 100 L, ultrafiltracyjną kapilarną membranę polieterosulfonową w obudowie z polichlorku winylu o warto-

ści odcięcia masy cząsteczkowej (MWCO, cut-off) wynoszącej 40000–80000 Da zasilaną pompą membranową o maksymalnym ciśnieniu pracy 7 bar, pracującą w układzie jednokierunkowym „dead-end” lub krzyżowym „cross-flow”. Dalej układ zawiera zbiornik permeatu z przeprowadzanej ultrafiltracji lub mikrofiltracji wykonany z tworzywa sztucznego o pojemności 100 L bezpośrednio połączony za pomocą przewodów i zaworów ze zbiornikiem nadawy wykonanym ze stali kwasoodpornej o pojemności 100 L do procesu nanofiltracji przy minimalnym ciśnieniu 8 bar. Następnie układ zaopatrzony jest w membrany nanofiltrycyjne wykonane z kompozytów poliamidowych o wartościach odcięcia masy cząsteczkowej 150–300 Da w obudowach z tworzywa sztucznego zasilane pompą wirową o mocy 2,2 kW i maksymalnym ciśnieniu 23 bary. Układ wyposażony jest w zbiornik permeatu z nanofiltracji, zbiornik nadawy do wymiany jonowej bezpośrednio połączony ze zbiornikiem nadawy do nanofiltracji, kolumnę jonowymienną wypełnioną złożem silnie zasadowej makroporowatej żywicy anionowymiennnej na bazie polistyrenu zasilaną pompą perystaltyczną o maksymalnym przepływie 30 L/h oraz zbiornik filtratu po wymianie jonowej połączony bezpośrednio ze zbiornikiem nadawy do nanofiltracji. Po skończonym cyklu zagęszczania jonów magnezu i wapnia dokonuje się płukania i mycia instalacji w systemie CIP.

Opis sposobu otrzymywania koncentratu wapniowo-magnezowego

W pierwszym etapie napełniono zbiornik nadawy oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces mikrofiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 5 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem w trybie ciągłym. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji do wysokości 60 cm, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 g/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294.

Następnie przeprowadza się wytrącenie z otrzymanego koncentratu wapniowo-magnezowego.

Strącony hydroksyapatyt jest jedną z trzech wytrączanych soli.

W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniami i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $MgCl_2$  oraz  $KH_2PO_4$  w stosunku molowym jonów  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania hydroksyapatytu prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm do momentu wytrącenia się białego osadu. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sączka z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu m$ . W dziewiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 81%, 82%, 80% oraz 93%. Analiza XRD potwierdziła obecność hydroksyapatytu w próbce. Znajduje on zastosowanie jako wypełnienie tkanki kostnej a także składnik past do zębów lub jako nawóz dla roślin.

Przykład 2

Układ zbudowany jest jak opisano w przykładzie 1 z tymi różnicami, że w drugim etapie przeprowadzony został proces ultrafiltracji zamiast mikrofiltracji.

Budowa układu

Układ do produkcji koncentratu wapniowo-magnezowego zawiera zbiornik surowca 1 na ścieki oczyszczone wykonane z tworzywa sztucznego o pojemności 100 L, mikrofiltracyjną kapilarną membranę polipropylenową 2 o średnicy porów 0,2  $\mu m$  w obudowie z polisulfonu zasilaną pompą membranową o maksymalnym ciśnieniu pracy 7 bar, pracującą w układzie jednokierunkowym „dead-end” lub krzyżowym „cross-flow”, zbiornik permeatu 3 z mikrofiltracji wykonany z tworzywa sztucznego o pojemności 100 L bezpośrednio połączony za pomocą przewodów i zaworów ze zbiornikiem nadawy 4 wykonanym ze stali kwasoodpornej o pojemności 100 L do procesu nanofiltracji przy minimalnym ciśnieniu 8 bar, membrany nanofiltrycyjne wykonane z kompozytów poliamidowych o wartościach odcięcia masy cząsteczkowej 150–300 Da w obudowach 5 z tworzywa sztucznego zasilane pompą wirową o mocy

2,2 kW i maksymalnym ciśnieniu 23 bary, zbiornik permeatu 6 z nanofiltracji, zbiornik nadawy 7 do wymiany jonowej bezpośrednio połączony ze zbiornikiem nadawy 4 do nanofiltracji, kolumnę jonowymienną 8 wypełnioną złożem silnie zasadowej makroporowatej żywicy anionowymiennnej na bazie polistyrenu zasilaną pompą perystaltyczną o maksymalnym przepływie 30 L/h oraz zbiornik filtratu 9 po wymianie jonowej połączony bezpośrednio ze zbiornikiem nadawy 4 do nanofiltracji. Po skończonym cyklu zagęszczania jonów magnezu i wapnia dokonuje się płukania i mycia instalacji w systemie CIP.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik ściekami oczyszczonymi pochodzącymi z oczyszczalni o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces ultrafiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 7 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 mg/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatęzonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $MgCl_2$  oraz  $KH_2PO_4$  w stosunku molowym jonów  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania hydroksyapatytu prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm do momentu wytrącenia się białego osadu. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sączka z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu m$ . W dziewiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 81%, 82%, 80% oraz 93%. Analiza XRD potwierdziła obecność hydroksyapatytu w próbce.

### Przykład 3

Układ zbudowany jest jak wyżej w przykładach.

Sposób przeprowadza się jak w przykładzie 2. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: kontrola pH, czas reakcji (24, 48, 72 godziny). Dodatkowo wprowadzony został również proces kalcynacji.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik nadawy oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces mikrofiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 5 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem w trybie ciągłym. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji do wysokości 60 cm, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec, zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 g/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatęzonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $MgCl_2$  oraz  $KH_2PO_4$  w stosunku molowym jonów  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania wodorofosforanu wapniowo-magnezowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 24, 48, 72 godziny. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sączka z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu m$ . W dziewiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. W jedenastym etapie wysuszony osad poddano procesowi kalcynacji przez 2 h w 550°C. Zawartość

jonów  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się maksymalnie odpowiednio o 81%, 82%, 80% oraz 93%. Analiza XRD potwierdziła obecność wodorofosforanu wapniowo-magnezowego w próbce.

#### Przykład 4

Układ zbudowany jest tak jak opisano w przykładzie 1. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: kontrola pH, czas reakcji (24, 48, 72 godziny). Dodatkowo wprowadzony został również proces kalcynacji.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces ultrafiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 7 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 mg/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $MgCl_2$  oraz  $KH_2PO_4$  w stosunku molowym jonów  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania wodorofosforanu wapniowo-magnezowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 24, 48, 72 godziny. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sącza z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu m$ . W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. W jedenastym etapie wysuszony osad poddano procesowi kalcynacji przez 2 h w 550°C. Zawartość jonów  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się maksymalnie odpowiednio o 81%, 82%, 80% oraz 93%. Analiza XRD potwierdziła obecność wodorofosforanu wapniowo-magnezowego w próbce.

#### Przykład 5

Układ zbudowany jest jak opisano w przykładzie wcześniej. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: czas procesu 72 godziny, bez procesu kalcynacji.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik nadawy oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces mikrofiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 5 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem w trybie ciągłym. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji do wysokości 60 cm, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 g/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $MgCl_2$  oraz  $KH_2PO_4$  w stosunku molowym jonów  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania fosforanu magnezowo-amonowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 72 godziny. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sącza z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu m$ . W dziewiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $Mg^{2+}$ ,

$\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 93%, 77%, 99% oraz 96%. Analiza XRD potwierdziła obecność struwitu w próbce. Struwit wykorzystywany jest jako nawóz w rolnictwie.

#### Przykład 6

Układ zbudowany jest jak opisano w przykładzie 1. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: czas procesu 72 godziny, bez procesu kalcynacji.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces ultrafiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 7 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 mg/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $\text{MgCl}_2$  oraz  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w stosunku molowym jonów  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania fosforanu magnezowo-amonowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72 godziny. W ósmym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sącza z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu\text{m}$ . W dziesiątym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 93%, 77%, 99% oraz 96%. Analiza XRD potwierdziła obecność struwitu w próbce. Struwit wykorzystywany jest jako nawóz w rolnictwie.

#### Przykład 7

Układ zbudowany jest jak opisano w przykładzie 2. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: czas procesu 72 godziny, bez procesu kalcynacji oraz dodanie kolejnego etapu usunięcia wapnia z koncentratu.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik nadawy oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces mikrofiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 5 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem w trybie ciągłym. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji do wysokości 60 cm, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 g/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie z zatężonego koncentratu usunięto wapń za pomocą reakcji strącaniowej dodając  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do zatężonego koncentratu w stosunku, molowym jonów  $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}$  2:1. W ósmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniem i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $\text{MgCl}_2$  oraz  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w stosunku molowym jonów  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania fosforanu magnezowo-amonowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 72 godziny. W dziewiątym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sącza z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu\text{m}$ . W dziesiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W jedenastym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,

$\text{NH}_4^+$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 98%, 72%, oraz 87%. Analiza XRD potwierdziła obecność struwitu w próbce.

#### Przykład 8

Układ zbudowany jest jak opisano w przykładzie 1. Różni się sposób wytrącania soli a dokładniej warunki procesu strącania soli: czas procesu 72 godziny, bez procesu kalcynacji oraz dodanie kolejnego etapu usunięcia wapnia z koncentratu.

W pierwszym etapie napełniono zbiornik nadawy oczyszczonymi ściekami komunalnymi o zawartości jonów magnezu 10 mg/L i wapnia 58 mg/L. W drugim etapie przeprowadzono 6-godzinny proces ultrafiltracji w przepływie „dead-end” dla ustawienia kompresora zasilającego pompę membranową 5 bar, 5-sekundowego czasu płukania wstecznego oraz z 5-minutowym czasem pomiędzy płukaniem w trybie ciągłym. W trzecim etapie napełniono zbiornik surowca dla nanofiltracji do wysokości 60 cm, permeatem z procesu mikrofiltracji. W czwartym etapie prowadzono proces nanofiltracji dla 12 bar z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”. Surowiec zatężono 10-krotnie. W piątym etapie koncentrat (retentat) z etapów 1–4 przetransportowano do zbiornika nadawy wymiany jonowej i przeprowadzono proces przy stałej prędkości przepływu 30 L/h. Filtrat przetransportowano ponownie do zbiornika nadawy nanofiltracji. W szóstym etapie filtrat zatężono 10-krotnie w procesie nanofiltracji przy 12 barach z cyrkulacją surowca w przepływie „cross-flow”; otrzymano zatężony koncentrat o stężeniu jonów magnezu 465 mg/L i wapnia 935 g/L oraz wodę oczyszczoną (permeat z nanofiltracji) o parametrach mętność, barwa, przewodność elektryczna, twardość, pH, chlorki, siarczany, azotany, azotyny, jony magnezu i wapnia mieszczących się w normie dla wody wodociągowej zgodnie z rozporządzeniem Dz.U. z 2017 r. poz. 2294. W siódmym etapie z zatężonego koncentratu usunięto wapń za pomocą reakcji strącaniowej dodając  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  do zatężonego koncentratu w stosunku molowym jonów  $\text{Na}^+:\text{Ca}^{2+}$  2:1. W ósmym etapie do reaktora szklanego z mieszaniami i kontrolą temperatury wprowadzono 50 mL zatężonego koncentratu, 20 mL odcieków z pras filtracyjnych, dodatek  $\text{MgCl}_2$  oraz  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  w stosunku molowym jonów  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  1:1:1. Proces strącania fosforanu magnezowo-amonowego prowadzono w temperaturze 25°C, z szybkością mieszania 100 rpm i w pH 8,0–8,5 przez 72 godziny. W dziewiątym etapie odseparowano wytrącony osad za pomocą próżniowego sączenia z użyciem sączka z włókna szklanego o średnicy 1,2  $\mu\text{m}$ . W dziesiątym etapie przepłukano osad wodą ultraczystą. W jedenastym etapie suszono osad w temperaturze 75°C przez 24 h. Zawartość jonów  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  w roztworze zmniejszyła się odpowiednio o 98%, 72%, oraz 87%. Analiza XRD potwierdziła obecność struwitu w próbce.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania soli fosforanowych wapnia i/lub magnezu z oczyszczonych wstępnie ścieków komunalnych, polegający na filtracji ścieków, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie oczyszcza się z zawiesiny ogólnej i częściowo ze związków organicznych znajdujących się w ściekach komunalnych w procesie mikrofiltracji lub ultrafiltracji przy ciśnieniu co najmniej 2 bary uzyskując po oczyszczeniu permeat o parametrach charakterystycznych dla wody wodociągowej, a następnie uzyskany permeat z mikrofiltracji lub ultrafiltracji zagęszcza się w procesie nanofiltracji w cyrkulacji przy ciśnieniu co najmniej 6 barów do produkcji koncentratu pierwszego i wody oczyszczonej, zaś otrzymany z nanofiltracji koncentrat pierwszy będący retenantem oczyszcza się ze znajdujących się w koncentracie pierwszym związków humusowych oraz siarczanów w celu usunięcia  $\text{SO}_4^{2-}$  z koncentratu w procesie wymiany jonowej na anionie otrzymując filtrat, po czym otrzymany filtrat po wymianie jonowej zagęszcza się w dodatkowym etapie nanofiltracji w cyrkulacji przy ciśnieniu co najmniej 6 barów otrzymując koncentrat drugi stanowiący koncentrat wapniowo-magnezowy, z którego wytrąca się sole fosforanowe wapnia i/lub magnezu dodając zewnętrzne źródło jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  w postaci soli wapnia lub magnezu w celu wytrącenia soli fosforanowych wapnia i magnezu, korzystnie soli magnezu i diwodorofosforanu potasu tak aby w roztworach dodawanych stosunek molowy  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  wynosił co najmniej 1:1:1, przy czym jony magnezu i wapnia w oczyszczonych ściekach komunalnych zagęszcza się co najmniej 10-krotnie uzyskując stężenie jonów wapnia i magnezu w koncentracie drugim co najmniej 10-krotnie większe niż w oczyszczonych ściekach komunalnych i co najmniej 3-krotnie większe niż w koncentracie pierwszym, zaś stężenie jonów magnezu w oczyszczonych ściekach komunalnych wynosi co

najmniej 10 mg/L, a ponadto stężenie jonów wapnia w oczyszczonych ściekach komunalnych wynosi co najmniej 50 mg/L zaś w koncentracie drugim stężenie jonów magnezu w kompozycji wynosi co najmniej 240 mg/L a stężenie jonów wapnia w kompozycji wynosi co najmniej 470 mg/L.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dodaje się diwodorofosforan, odcieki z zawartością jonów  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{MgCl}_2$ .
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek dodawanego z zewnątrz źródła magnezu do zawartego w koncentracie wynosi co najwyżej 20%.
4. Układ do otrzymywania soli fosforanowych w postaci koncentratu wapniowo-magnezowego z oczyszczonych ścieków komunalnych zawierający zbiornik na ściek stanowiący zbiornik nadawy i membrany do filtracji ścieków, pompy do membran, zbiorniki do zbierania permeatu i koncentratów po filtracji, **znamienny tym**, że podzielony jest na ultrafiltracyjny moduł membranowy zasilany pompą o maksymalnym ciśnieniu 7 bar a minimalnym 2, pracujący w układzie jednokierunkowym lub krzyżowym połączony ze zbiornikiem permeatu z ultrafiltracji i mikrofiltracyjny moduł membranowy zasilany pompą o minimalnym ciśnieniu 2 barów połączony ze zbiornikiem permeatu z nanofiltracji, które połączone są z modułem membranowym nanofiltracyjny zasilany pompą o minimalnym ciśnieniu 6 barów, a ponadto wyposażony jest w kolumnę jonowymienną wypełnioną złożem silnie zasadowej makroporowatej żywicy anionowymiennnej na bazie polistyrenu zasilaną pompą perystaltyczną o maksymalnym przepływie 30 L/h połączoną ze zbiornikiem filtratu po wymianie jonowej, przy czym membrana mikrofiltracyjna jest w postaci porowatej membrany kapilarnej z polipropylenu o rozmiarze porów wynoszącej 0,2  $\mu\text{m}$ , a membrany ultrafiltracyjna to membrana kapilarna z polieterosulfonu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej cut-off wynoszącej 40000–80000 Da, zaś membrana nanofiltracyjna to membrana kompozytowa z poliamidu o wartości odcięcia masy cząsteczkowej cut-off wynoszącej 150–300 Da.
5. Układ według zastrz. 4, **znamienny tym**, że w procesie nanofiltracji stosuje się moduły spiralne.
6. Układ według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wielkość porów membrany mikrofiltracyjnej (2) wynosi co najmniej 0,1  $\mu\text{m}$ .