

»Mladi za napredek Maribora 2018«

35. srečanje

## OBARJANJE STRUVITA IZ ŽIVALSKEGA URINA IN NJEGOVA UPORABA V KMETIJSTVU

Raziskovalno področje: **Varstvo okolja**

RAZISKOVALNA NALOGA

Avtor: JURE TERDIN, ANA BREZNIK  
Mentor: ZDENKA KEUC  
Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Maribor, 1.2. 2018

## VSEBINA

---

1	UVOD .....	7
1.1	Cilji raziskave.....	8
1.2	Raziskovalno vprašanje.....	9
1.3	Hipoteze in njihova razlaga.....	9
1.4	Metode dela.....	10
2	PREGLED LITERATURE .....	11
2.1	Kroženje fosforja v naravi.....	11
2.1.1	Fosfor v rastlinah.....	12
2.1.2	Fosfor v živalih in ljudeh.....	14
2.2	Zaloge fosfatov.....	14
2.2.1	Fosfatna ruda.....	15
2.2.2	Težave povezane s sodobnim načinom pridobivanja fosfatov .....	16
2.2.3	Napoved o ponudbi in povpraševanju fosfatne rude za leto 2050 in pozneje .....	17
2.3	Fosforna bilanca za Slovenijo .....	18
2.4	Onesnaževanje vodnih virov s fosfati.....	20
2.5	Obnovljivi fosfati .....	21
2.7	Struvit .....	22
2.7.1	Zamašitve sistemov za odvajanje komunalnih odpadkov .....	24
3	PRAKTIČNO DELO .....	25
3.1	Analiza živalskega urina .....	25
3.2	Obarjanje struvita iz živalskega urina .....	27
3.3	Prevodnost modelnih raztopin v odvisnosti od koncentracije fosfatnih ionov.....	28
3.4	Priprava modelnih raztopin urina – izvedba kontroliranega obarjanja fosfatnih ionov .....	29
3.5	Termogravimetrična analiza struvita pridobljenega iz modelnih raztopin in urina .....	30
3.6	Rezultati.....	30
3.6.1	Kemijska analiza vzorca urina.....	30
3.6.2	Obarjanje fosfatov v živalskem urinu.....	31
3.6.3	ATR-FTIR analiza struvita iz urina.....	32
3.6.4	Umeritvena premica za fosfatne ione .....	34
3.6.5	Termogravimetrična analiza produktov.....	34
3.7	Hitrost nastanka struvita (modelne raztopine).....	37
3.8	Zaključki in načrt razvoja enostavne aparature za obarjanje struvita iz urina.....	41
4	ZAKLJUČEK.....	44
5	DRUŽBENA ODGOVORNOST .....	45

6 VIRI IN LITERAURA .....	45
---------------------------	----

### **KAZALO PREGLEDNIC**

PREGLEDNICA 1: VREDNOSTI KONSTANT TOPNOSTNEGA PRODUKTA ZA NEKATERE OBLIKE FOSFATOV .....	13
PREGLEDNICA 2: BILANCA FOSFORJA GLEDE NA VIR VNOSA OD LETA 2006-2015 .....	19
PREGLEDNICA 3: BILANCA FOSFORJA GLEDE NA VIR BRUTO .....	19
PREGLEDNICA 4: PRIPRAVA STANDARDNIH RAZTOPIN FOSFATNIH IONOV .....	29
PREGLEDNICA 5: KEMIJSKA ANALIZA ŽIVALSKEGA URINA.....	30
PREGLEDNICA 6: VREDNOSTI PH IN ELEKTRIČNE PREVODNOSTI ŽIVALSKEGA URINA.....	30
PREGLEDNICA 7: IZKORISTKI PRI OBARJANJU STRUVITA .....	31
PREGLEDNICA 8: IR TABELA .....	33
PREGLEDNICA 9: PREVODNOST RAZLIČNIH KONCENTRACIJ STANDARDNIH RAZTOPIN.....	34
PREGLEDNICA 10: TERMIČNA RAZGRADNJA STRUVITA .....	35
PREGLEDNICA 11: TERMIČNA RAZGRADNJA .....	36
PREGLEDNICA 12: IR ANALIZA STRUVITA IZ MODELNE RAZTOPINE URINA.....	37

### **KAZALO GRAFOV**

GRAF 1: IZRABA FOSFATNIH RUD OD LETA 1900 DO LETA 2030 .....	7
GRAF 2: RAST SVETOVNEGA PREBIVALSTVA DO LETA 2050.....	17
GRAF 3: CENE FOSFATNE RUDE IZ NAJVEČJEGA RUDNIKA NA SVETU (MAROKO) V OBDOBJU ZADNIH 10. LET .....	20
GRAF 4: PRIMERJAVA IR SPEKTROV STRUVITOV PRIDOBLENIH Z OBRAJANJEM Z $MgCl_2$ .....	33
GRAF 5: PRIMERJAVA IR SPEKTROV STRUVITOV PRIDOBLENIH Z OBRAJANJEM Z $MgO$ .....	33
GRAF 6: UMERITVENA PREMICA ZA FOSFATE (PREVODNOST PROTI KONCENTRACIJI FOSFATOV).....	34
GRAF 7: IR SPEKTER STRUVITA.....	37

### **KAZALO SLIK**

SLIKA 1: KROŽENJE FOSFORJA V NARAVI.....	11
SLIKA 2: VIJOLIČNO OBARVANI LISTI VINSKE TRTE, KI SO ZNAK POMANJKANJA FOSFORJA.....	12
SLIKA 3: HEKSAGONALNA STRUKTURA APATITA.....	14
SLIKA 4: SVETOVNI VIRI FOSFATNIH GNOJIL OD LETA 1800 DO 2000.....	16
SLIKA 5: SVETOVNA NERAVNOVESJA V RABI FOSFORJA.....	18
SLIKA 6: ENCIMSKO KATALIZIRANA HIDROLIZA SEČNINE (ENCIM UREAZA).....	23
SLIKA 7: MEHANIZEM NASTANKA STRUVITA IZ SEČNINE .....	23
SLIKA 8: LEDVIČNI KAMNI IZLOČENI IZ SEČIL PSA, KI SO 85% ČISTI STRUVIT .....	23
SLIKA 9: STRUVIT POSNET POD ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM .....	24
SLIKA 10: STRUVIT V ODVODNIH CEVEH, NAPRAVI ZA CENTRIFUGIRANJE IN GRELCU VODE.....	25
SLIKA 11: ORGANIZACIJSKA SHEMA DELA PRAKTIČNEGA DELA .....	25
SLIKA 12: SLIKA URINA PRED ANALIZO.....	26
SLIKA 13: OBARJANJE STRUVITA.....	31
SLIKA 14: SHEMA APARATURE (LEVO) IN SESTAVLJENA APARATURA (DESNO) ZA MERJENJE HITROSTI OBARJANJA FOSFATOV .....	38
SLIKA 15: ENOSTAVNA APARATURA ZA OBARJANJE STRUVITA IZ URINA .....	43

## OKRAJŠAVE UPORABLJENE V NALOGI

EU – Evropska unija

DNK – Deoksiribonukleinska kislina

RNK – Ribonukleinska kislina

ATP – Adenozin trifosfat

ADP – Adenozin difosfat

ZDA – Združene države Amerike

USGS – United States Geological Survey

FAO – Food and Agriculture Organization

SCTEE - Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment

JECFA- Joint Expert Committee for Food Additive

RS – Republika Slovenija

UL – uradni list

MAP – magnezij amonijev fosfat

s sod. – s sodelavci

IR – Infrardeča (spektroskopija)

## POVZETEK

---

Z nalogo sva želela dobiti odgovor na vprašanje kolikšen je izkoristek sinteze struvita iz živalskega urina in pri katerih pogojih je njegovo obarjanje iz živalskega urina najugodnejše z vidika hitrosti ter stroškov proizvodnje? Na osnovi podatkov meritev ugotavljava, da je obarjanje struvita iz nerazredčenega živalskega urina pri  $\text{pH} \approx 9.5$  učinkovito že pri sobni temperaturi in normalnem zračnem tlaku, v kolikor je razmerje med fosfati v urinu in obarjalnim sredstvom  $\text{Mg(II)}$  ioni 1:2. Izkoristki obarjanja so visoki,  $\approx 95\%$ , hitrost zadovoljiva in sicer  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ g/Ls}$ . Cena obarjalnega sredstva  $\text{MgCl}_2$  je relativno visoka za obarjanje velikih količin urina in skupaj s predlagano ozonacijo predstavlja ekonomsko oviro v uporabi obnovljivih fosfatov pridobljenih iz živalskega urina.

Ključne besede; obnovljivi fosfati, struvit, pogoji obarjanja, urin

## ZAHVALA

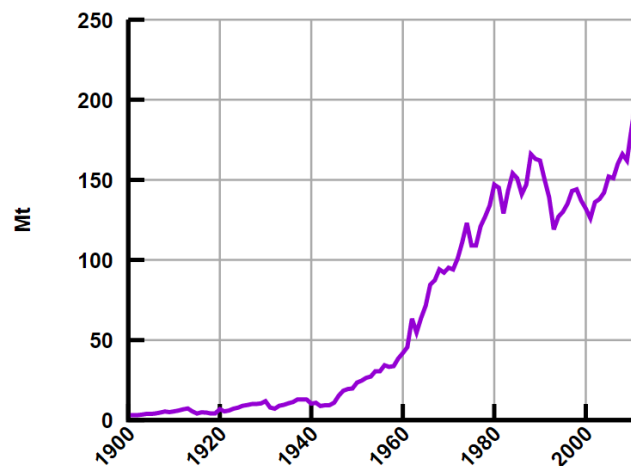
---

Iskreno se zahvaljujeva najini mentorici za vso podporo, ki nama jo je nudila tekom pisanja raziskovalne naloge, za pomoč in usmerjanje pri laboratorijskem delu ter za vso prejeto znanje in izkušnje.

# 1 UVOD

Ime fosfor je grškega izvora: *phos* (svetloba) in *phoros* (nosilec), vendar stari Grki fosforja niso poznali. Izvor imena leži v njegovih lastnostih, predvsem interakciji s svetlobo (*fosforescenca*) in zračnim kisikom (svetlikanje). V naravi ne nastopa kot čist element; najdemo ga v različnih rudah in je po pogostnosti na 11. mestu (0,1% zemeljske skorje) (Burja, 2007). Leta 1669 ga je odkril nemški alkimist Brand, in sicer z destilacijo tridesetih veder urina<sup>1</sup>. Novo izolirani element je bila bela voskasta snov, ki je burno gorela in se svetlikala v temi (Burja, 2007), zato jo je poimenoval fosfor.

Fosfor, kot osnovni gradnik življenja, je v sodobnem kmetijstvu nenadomestljiv, saj za njegovo uporabo v živalski krmi in gnojilih ni nadomestka. Za krmo in gnojila porabimo približno 90 % vseh izkopenih virov fosforja (COM, 2013). Trenutna raba fosforja je zelo neučinkovita, saj na eni strani povzroča težave zaradi onesnaževanja, po drugi strani pa njegove zaloge hitro pojenjajo. Strokovnjaki na podlagi današnjih trendov rabe fosforja ocenjujejo, da bodo do konca 21. stoletja svetovne zaloge fosfatne rude iztrošene (graf 1).



GRAF 1: IZRABA FOSFATNIH RUD OD LETA 1900 DO LETA 2030 (Cordell s sod., 2009; US Geological Survey, 2017)

Zato je trajnostna raba fosforja predmet številnih raziskav. Z bolj učinkovito proizvodnjo in rabo ter recikliranjem in zmanjševanjem fosforja v odpadnih vodah, bi bilo mogoče doseči velik korak k podaljšani in bolj tudi trajnostni rabi fosforja ter s tem zagotoviti, da bodo zaloge na voljo vsaj še nekaj prihodnjim generacijam. Iz napovedi Evropske unije (*Resource Efficiency Perspectives in a Global Context, 2011*), opravljene v okviru učinkovite rabe virov,

<sup>1</sup> Nemški alkimist Hennig Brand, ki je živel v 17. stoletju, je bil prepričan, da lahko iz človeškega urina naredi zlato. To mu ni uspelo, je pa z zbiranjem in izparevanjem 6000 L urina po »nesreči« odkril fosfor (Tomšič, 2018).

je razvidno, da bi bilo mogoče do leta 2050 svetovno rast rabe fosfatnih gnojil iz primarnih virov omejiti na 11 % v primerjavi z današnjimi 40 %.

## 1.1 CILJI RAZISKAVE

---

Cilji raziskave:

1. Razumeti pomen fosforja za življenje, v prsti in v kmetijstvu ter spoznati problematiko povezano s tem.
2. Spoznati način pridobivanja fosfatov ter probleme v zvezi z omejenostjo primarnih virov.
3. Pridobiti struvit iz odpadnih vod ter izračunati izkoristek za namene postavitve pilotne naprave.
4. Ugotoviti kateri vir magnezija je najučinkovitejši pri obarjanju struvita iz urina.
5. Izvesti IR analizo izoliranega struvita z namenom ugotavljanja čistoče produkta.
6. Izvesti termogravimetrično analizo izoliranega struvita z namenom dostopnosti te oblike fosfata kot sekundarnega rastlinskega gnojila.
7. Izračunati hitrost nastanka struvita v modelnih raztopinah.
8. Izdelati načrt za enostavno aparaturo za obarjanje struvita iz urina.

Slovenija nima nobenih zalog fosfatne rude in je v celoti odvisna od uvoza. Zato sva svojo raziskavo usmerila v tisti vir fosforja, ki nam je na voljo tudi v Sloveniji in celo več, trenutno zaradi zamašitve črpalk in ventilov predstavlja problem v čistilnih napravah ali pa je odpadek, kar pa predstavlja velik okoljski problem. Predmet najine raziskave je urin živalskih farm iz katerega ne bova izolirala fosforja, kot je to naredil leta 1669 naredil Brand, ampak bova sintetizirala fosfatni mineral, imenovan struvit, ki predstavlja obnovljivi vir fosfatov in rastlinam dostopni vir fosforja in ne zahteva posebnih pogojev shranjevanja ali transporta ter nima izrazitega vonja (Tilley s sod., 2009).

Čeprav je v skladu s členom pete direktive o čiščenju komunalne odpadne vode (Direktiva Sveta 91/676/EGS) odstranjevanje fosforja iz odpadne vode obvezno, se ne zahteva, da ga je treba ekstrahirati v uporabno obliko. V skladu z navedeno direktivo se lahko za flokulacijo fosforja uporablja železo, pri čemer nastane spojina, iz katere rastline fosforja ne morejo uporabiti (COM, 2017), kar ocenjujemo kot pomanjkljivost, ki jo z nalogo želiva odpraviti.



Trenutno se v EU iz odpadne vode reciklira približno 25 % fosforja, najpogostejša metoda pa je neposredna uporaba blata iz čistilnih naprav (COM, 2017). Komerzialna in okoljska upravičenost večine teh pristopov je odvisna od tega, kako razredčen je vir. Odstranjevanje vode in premikanje velikih količin tekočine je energijsko intenziven in drag postopek, zato sva se v nalogi osredotočila na nerazredčen urin, ki mu odstranimo vse trdne delce in poskrbimo, da je z vidika biološke kontaminacije neoporečen.

Faze dela tega inovacijskega predloga so:

1. S pomočjo ustrezne literature poiskati najbolj ustrezne reagente za obarjanje fosfatov iz urina.
2. Glede na hitrost obarjanja in izkoristek izdelati predlog najbolj ustreznih reakcijskih pogojev za sintezo struvita iz urina.
3. Preko termične razgradnje in raztapljanja v vodi preučiti topnost sintetiziranega struvita in s tem tudi biodostopnost za rastline.
4. Izdelati načrt za delovanje pilotne naprave za pridobivanje struvita iz urina na živalskih farmah.

V Sloveniji je struvit, proizveden iz procesne vode iz predelovalne industrije krompirja, že dovoljen kot gnojilo, kar pomeni, da bi tudi struvit iz urina lahko pridobil takšno dovoljenje. Zavedava se, da za obnovljive fosfate, ki so dani na trg kot gnojila, velja zakonodaja REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*), tako kot za vse kemikalije<sup>2</sup>, zato mora biti pridobljeni struvit tudi biološko neoporečen.

## 1.2 RAZISKOVALNO VPRAŠANJE

---

Kolikšen je izkoristek sinteze struvita iz živalskega urina in pri katerih pogojih je njegovo obarjanje iz živalskega urina najugodnejše z vidika hitrosti ter stroškov proizvodnje?

## 1.3 HIPOTEZE IN NJIHOVA RAZLAGA

---

1. Na podlagi podatkov iz dostopne literature sva predvidevala, da bo za obarjanje struvita učinkovitejše obarjalno sredstvo  $MgCl_2$ .

---

<sup>2</sup> V zvezi z uporabo pa je treba razlikovati med umetnimi gnojili in sekundarnimi snovmi, kakor se to trenutno zahteva v skladu z izvedbeno zakonodajo Direktive Sveta 91/676/EGS o varstvu voda pred onesnaževanjem z nitrati iz kmetijskih virov (UL L 148, 2014).

2. Pri temperaturi okoli 25°C se bo struvit obarjal izključno v bazičnem okolju (pH ≈ 9).
3. Struvit je termično nestabilna snov. Vezi med atomi se bodo pretrgale že pri temperaturah pod 100°C.
4. Predvidevala sva, da bo neredčen urin dober vir fosfatov in dezinfekcija urina z ozonom učinkovita.

## 1.4 METODE DELA

---

Pri pripravi in izdelavi inovacijskega predloga bova uporabila naslednje metode dela:

1. Študij strokovne literature (primarni članki za obdobje zadnjih 20 let).
2. Spektroskopske analitske metode za določanje fosfatov (ter drugih ionov) v vodnih raztopinah ter termogravimetrično<sup>3</sup> opazovanje razpada struvita.
3. Fizikalne metode za določanje koncentracije fosfatov v urinu (električna prevodnost in količina svetlobe, ki jo prepusti raztopina s struvitom, izražena v luksih).

Za izračun relativnega termičnega obnašanja struvita je poznanih več matematičnih zvez (Ulčnik s sod., 1994). V nalogi bova uporabila metodo izračuna izgube mase ( $m_i$ ), ki jo lahko izrazimo kot:

$$m_i = \frac{m_1 - m_2}{m}$$

kjer je :

*m<sub>1</sub> .....masa vzorca pred prvo izgube mase*

*m<sub>2</sub> ..... masa vzorca pred po prvi izgube mase*

*m.....masa pred segrevanjem*

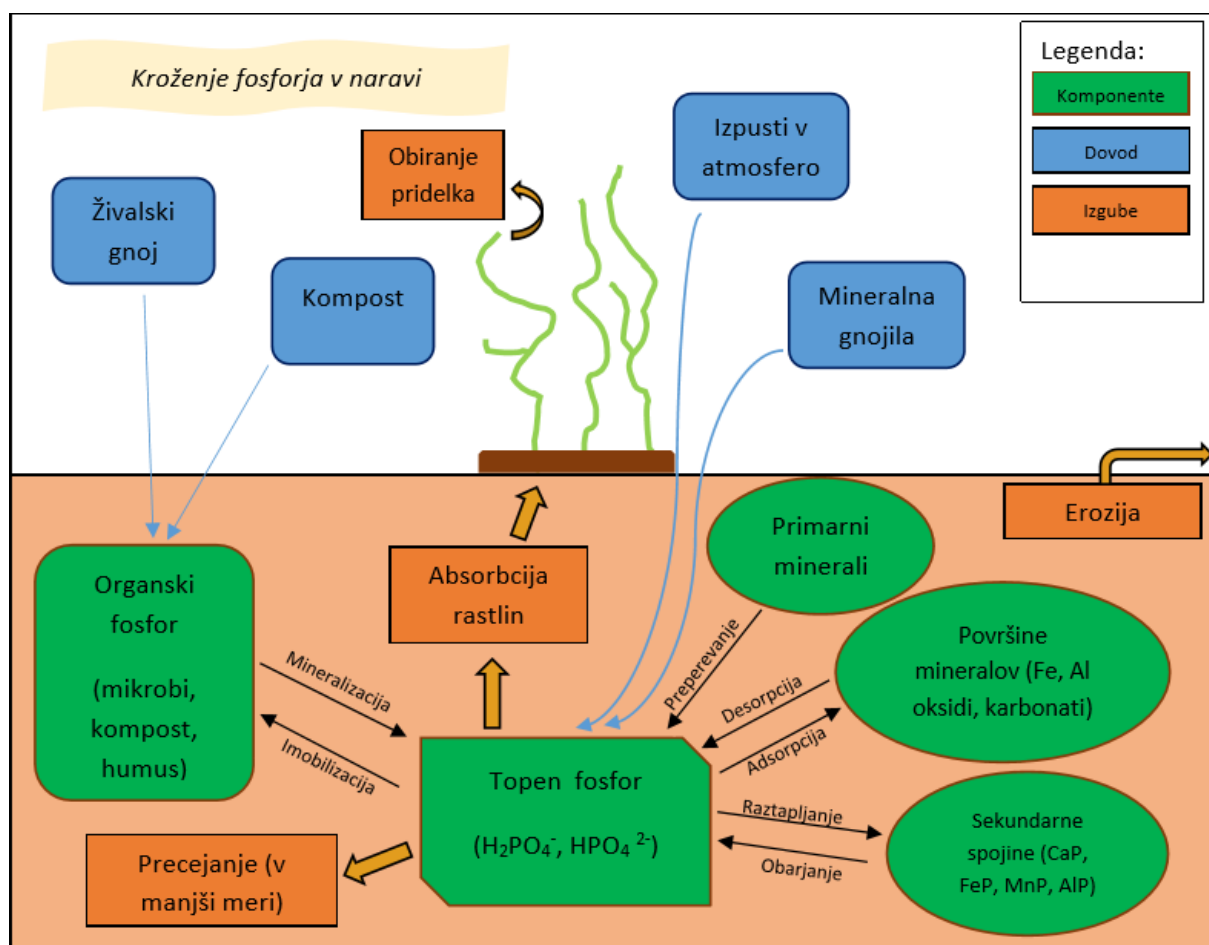
---

<sup>3</sup> S termogravimetrično analizo lahko proučujemo stabilnost ter vpliv strukture na degradacijske procese preučevanih spojin (opomba avtorjev).

## 2 PREGLED LITERATURE

### 2.1 KROŽENJE FOSFORJA V NARAVI

Fosfor je esencialen element v mnogih biokemičnih procesih in nujno potreben za vse oblike življenja na Zemlji. Je sestavni del DNK in RNK struktur, ki z genetsko informacijo nadzorujejo vse procese v rastlinah, živalih in ljudeh. Je ključna komponenta energijskega transportnega sistema v celicah, kar ga dela nepogrešljivega in nenadomestljivega. Kroženje fosforja v naravi pomeni večkratno premeščanje fosforja med zemeljsko skorjo in organizmi (slika 1). Med preperevanjem in izpiranjem magmatskih in sedimentnih kamnin na kopnem, v litoralu ter v morskih in oceanskih globinah, se fosfor sprošča v obliki topnih fosfatnih ionov. Skoraj ves fosfor, ki ga najdemo v biosferi, je v obliki fosfatov (kalcijev ali kalijev fosfat) ali fosforjeve kisline ( $H_3PO_4$ ). Kalcijeve, železove ali aluminijeve soli so v vodi zelo slabo topne (Preglednica 1), zato je večina fosforja vezana v kamninah, v tleh ali v sedimentih (Zupan s sod., 2017).



Slika 1: Kroženje fosforja v naravi (povzeto po Filipelli, 2002)

---

### 2.1.1 FOSFOR V RASTLINAH

---

V rastlinah je fosfor nujno potreben za proces fotosinteze, prisoten je tudi v številnih encimih. Fosfor je esencialen element v celičnem jedru in sodeluje pri celični delitvi. Zelo pomemben je pri tvorbi energetsko bogatih vezi v ATP in ADP. Najdemo ga v membranah mitohondrijev in kloroplastov (Zupan s sod., 2017).

Rastline preko koreninskega sistema črpajo fosfor iz vode v prsti. Ta proces je uspešen le v primeru, če se fosfor nahaja v vodotopni obliki. Običajna količina fosforja v suhi snovi rastlin je 0,03-0,70% in je proporcionalna količini fosforja v talni raztopini (Zupan s sod., 2017). Hitro rastoča poljščina lahko izčrpa kar 2,5 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na hektar dnevno (Johnston in Steen, 2000) in v kolikor ga ni na voljo dovolj, je potrebno dognojevanje z gnojili, ki so bogata z vodotopnimi fosfati. Če se to ne zgodi, pomanjkanje fosforja v rastlini ne prizadene samo njene rasti in razvoja, ampak tudi kvaliteto ploda in tvorbo semen<sup>4</sup>. Pomanjkanje fosforja se na rastlinskih listih največkrat izraža kot vijolično obarvanje listov (slika 2).



SLIKA 2: VIJOLIČNO OBARVANI LISTI VINSKE TRTE, KI SO ZNAK POMANJKANJA FOSFORJA (PONIKA, 2014)

Rastline sprejemajo fosfor iz tal v obliki fosfatnih ionov (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) oziroma fosfatnih ostankov, ki jih je v talni raztopini zelo malo. Ker so fosfati v vodi slabo topni, je njihovih ionov v vodi, ki jo rastlina črpa iz tal, malo, to je od 0,0002% do 0,0001% (preglednica 1)<sup>5</sup>. V rastlinskem soku je koncentracija fosforja 100-krat do 1000-krat večja kot v talni raztopini (Furlan, 1981).

---

<sup>4</sup> Za uspešen razvoj naslednje generacije rastlin, morajo semena oz. zrna uskladiščiti dovolj fosforja, da bo sadika lahko pognala svoje prve korenine. Ko se koreninski sistem razvije, bo rastlina lahko samostojno črpala fosfor, ki ga potrebuje iz prsti (Zupan s sod., 2017).

<sup>5</sup> Lahko dostopni fosfor je tisti del, ki se nahaja v talni raztopini ali pa je kot izmenljivi ion adsorbtivno vezan na talnih koloidih in kot tak dostopen za rastline - rastlinam dostopni fosfor (Zupan s sod., 2017).

PREGLEDNICA 1: VREDNOSTI KONSTANT TOPNOSTNEGA PRODUKTA ZA NEKATERE OBLIKE FOSFATOV (PETRUCCI S SOD., 2006)

<b>Formula</b>	<b>K<sub>sp</sub> (25°C)</b>
AlPO <sub>4</sub>	9,84×10 <sup>-21</sup>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,07×10 <sup>-33</sup>
<b>MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub></b>	3,00×10 <sup>-13</sup>
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.04×10 <sup>-24</sup>

Dostopnost fosforja je odvisna od pH zemlje in od oblike v kateri je fosfor v prsti. Čim bolj so tla kislja, tem nižja je topnost železovih in aluminijevih fosfatov. V bazičnih tleh se kopiči kalcijev fosfat, katerega topnost pada z naraščajočo pH zemlje. Rastline lahko največ fosfata sprejmejo iz nevtralnih tal, običajno iz apatita (heksagonalna oblika kalcijevega fosfata). Fosfati se v tla vračajo s pomočjo bakterij, ki razkrojijo organske spojine s fosforjem (slika 1) (Zupan s sod., 2017).

Nepredelana fosfatna ruda je v vodi slabo topna in rastlinam tako zagotavlja zelo malo fosforja; če fosfatni rudi dodamo žveplovo(VI) kislino, nastane fosforjeva kislina, ki je v vodi zelo dobro topna in iz katere se pridobiva večina fosfatnih gnojil (Petrucci s sod., 2006).

Učinkovita pridelava poljščin pomeni, da imajo rastline na voljo dovolj razpoložljivega fosforja v tleh, pri čemer so njihove potrebe zadovoljene skozi celoten razvoj, vendar ne več kot toliko (Syres sod., 2008). Enako velja za dodatek fosforja krmi živalim.

Če povzamemo, večina fosforja v prsti (ali v vodnih raztopinah) rastlinam ni na voljo zaradi:

1. Nizke topnosti fosfatov.
2. Mikroorganizmov v prsti. Poleg bakterij, ki organski material razkrajajo v organskega, poznamo tudi bakterije, ki opravljajo obraten proces - imobilizacijo. Organski fosfor rastlinam ne koristi.
3. Adsorpcije fosforja na organske in anorganske delce v zemlji.
4. pH vrednosti prsti. Anorganski fosfor mora biti vodotopen, da ga rastline lahko črpajo, topnost je odvisna od pH prsti; če je pH vrednost manjša od 4 ali večja od 8, postane fosfor premočno povezan z drugimi komponentami v prsti in posledično nedostopen rastlinam.

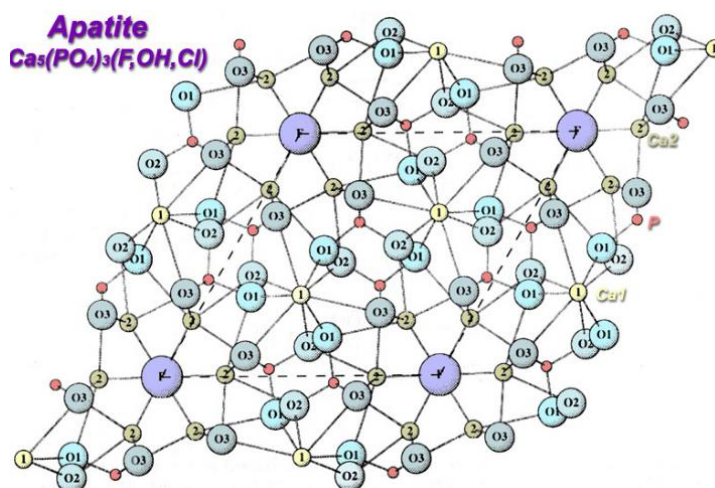
## 2.1.2 FOSFOR V ŽIVALIH IN LJUDEH

Fosfor predstavlja 1,2% mase človeškega telesa, kar ga uvršča na 6. mesto (za kisikom, ogljikom, vodikom, dušikom in kalcijem) (Helmenstine, 2017). Kar 85% vsega fosforja v telesu sestavljajo kosti in zobovje. Pomanjkanje fosforja v telesu prizadene tako kostne strukture, kot tudi apetit, rast in plodnost (Johnston in Steen, 2000). Tako ljudje kot živali moramo zadostne količine fosforja pridobiti s pomočjo ustrezne hrane. Simptomi pomanjkanja fosforja se kažejo kot izguba apetita, anemija, mišična oslabeledost, bolečine v kosteh in oslabljen imunski sistem.

Prevelik vnos fosforja lahko povzroči pomanjkanje kalcija v telesu. Najpogostejša bolezen, povezana s prevelikimi odmerki fosforja (in posledično premalo kalcija) je osteoporoza (Burja, 2007)<sup>6</sup>.

## 2.2 ZALOGE FOSFATOV

Obsežnejše naravne zaloge fosforja so v obliki minerala apatita (slika 3), vendar so redke in prav vse smo v preteklosti že močno načeli. Živali sproščajo fosfor tudi s sečem in z iztrebki (npr. ptičje gvano). Najbolj bogato s fosforjem je gvano kormoranov, pelikanov, strmoglavcev in drugih ptičev na obalah Čila in Peruja. Manjše količine gvana se kopičijo tudi v slovenskih podzemnih jamah, kjer se zbirajo množice netopirjev (Kempe in Gotze, 2002).



SLIKA 3: HEKSAGONALNA STRUKTURA APATITA (KEMPE IN GOTZE, 2002)

Prva fosfatna gnojila v zgodovini so bila organskega izvora – predvsem gnoj, kasneje pa kostna moka in gvano (COM, 2017). Sledil je razvoj metod rudarjenja in proizvodnje gnojil iz

<sup>6</sup> Osteoporoza je degenerativna bolezen kosti, za katero je značilno izgubljanje kostne mase in slabljenje kosti (opomba avtorjev).

fosfatne rude, kar je bil eden od pogojev za „zeleno revolucijo“ na področju kmetijske produktivnosti od leta 1940 dalje. Čeprav je živalski gnoj v EU še vedno najpomembnejši vir (letno se za gnojenje porabi 4,7 milijona ton gnoja), so mineralna fosfatna gnojila danes glavni vir fosforja za pridelavo poljščin. Organski viri fosforja so pogosto težki voluminozni materiali (npr. gnoj ali blato iz čistilnih naprav), ki jih je težko prevažati na večje razdalje (COM, 2017).

Na svetu za gnojila porabimo okoli 85 % celotne fosfatne rude. Ostalih 15 % se porabi za pridobivanje elementarnega fosforja, prehranske dodatke za živali ali pa za direkten vnos v prst (Reilly, 2007).

---

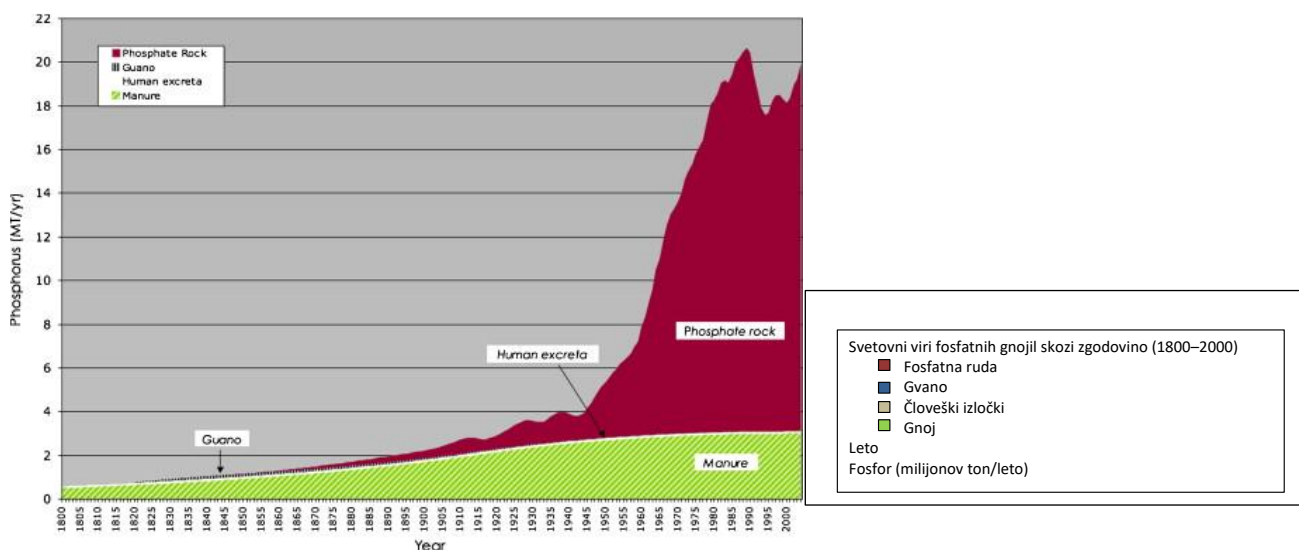
### 2.2.1 FOSFATNA RUDA

---

Prvo dokumentirano pridobivanje fosfatne rude sega v leto 1847 (Anglija). V Združenih državah Amerike, v Južni Karolini, se je kopanje rude začelo leta 1867. Velike količine visoko kvalitetne fosfatne rude so bile odkrite leta 1880 na Floridi, ki je še danes vodilna država v ZDA, kar se tiče pridobivanja fosfatne rude. ZDA so do leta 2012 pridelale 30,1 milijonov ton fosfatne rude (Van Kauwenbergh, 2010). Vrednost te količine rude je ocenjena na dobre 3 milijarde ameriških dolarjev.

Fosfatno rudo predstavljajo fosfatne kamnine, ki vsebujejo pretežno kalcijeve fosfatne minerale. Ti so glavni vir fosforja v fosfatnih gnojilih, ključnih za uporabo v kmetijstvu. Večino fosfatne rude dobimo iz sedimentnih zalog (več kot 80%), ki je nastala z usedanjem s fosfatom bogatih snovi na morskem dnu. Veliki sedimentni skladi fosfatne rude so na Kitajskem, severni Afriki in v Združenih državah Amerike. Magmatske zaloge fosfatne rude se nahajajo v Braziliji, Kanadi, Rusiji, Južni Afriki in na Finskem (Van Kauwenbergh, 2010). Največji rudniki fosfatnih rud so v Maroku, Kitajski, ZDA in Alžiriji (več kot 70% svetovne proizvodnje). Evropske države rudnikov fosfatov praktično nimajo (Reilly, 2007; IFDC, 2017).

Zadnji podatek o skupni količini odkopane fosfatne rude sega v leta 2016 in kaže, da je bilo skupno pridobljenih 261 milijonov ton fosfatne rude (U.S. Geological Survey, 2017). Največ rude so izkopali na Kitajskem in sicer 138 milijonov ton. Na drugem mestu so ZDA, na tretjem pa Maroko, kjer hranijo kar 75% svetovnih zalog. Skupne zaloge fosfatne rude so ocenjene na 68000 milijonov ton. Le-te bi naj bile dokončno izčrpane v letih 2033-2034 (U.S. Geological Survey, 2017).



SLIKA 4: SVETOVNI VIRI FOSFATNIH GNOJIL OD LETA 1800 DO 2000 (COM, 2017)

## 2. 2. 2 TEŽAVE POVEZANE S SODOBNIM NAČINOM PRIDOBIVANJA FOSFATOV

Sodobno izkopavanje fosfata poteka predvsem v dnevnikih kopih, za kar so potrebne velike površine in še dodatne površine za jalovišča in usedalnike za glino. Skupna količina proizvedenih trdnih odpadkov je zato velika. Za proizvodnjo ene tone fosforjeve kisline je potrebne 9,5 tone fosfatne rude, pri tem pa nastane 21,8 ton različnih odpadkov in 6,5 ton jalovine (Villalba s sod., 2008). Pri izkopavanju in predelavi fosfatne rude se porabi tudi veliko vode. Kljub učinkovitim postopkom ponovne rabe tehnološke vode (do 95 %) je tveganje razlitja ali pronicanja zelo kisle tehnološke vode v vodne ekosisteme visoko. Ker so nahajališča fosfatne rude pogosto v regijah, kjer vode primanjkuje (Maroko in zahodna Sahara), je lahko oskrba z vodo pomemben dejavnik, ki zavira razvoj izkopavanja fosfata. Izkopavanje je tudi energijsko intenzivno. Za tono končnega proizvoda je potrebne 2,4 GJ primarne energije; ta količina bi se podvojila, če bi se upošteval še prevoz v Evropo (Kippenberger, 2001).

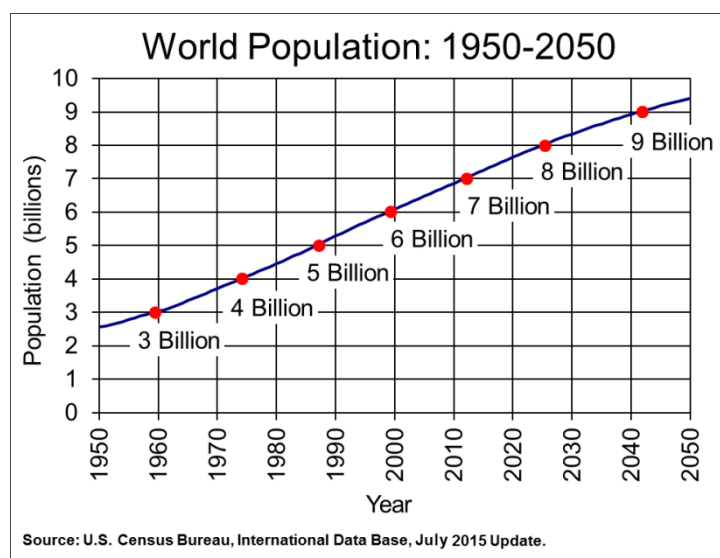
Problem obstoječih virov fosfatne rude je tudi pristanost težkih kovin. Fosfatna ruda, ki se koplje na Finskem ter v Rusiji in Južni Afriki je vulkanskega izvora in ima zelo nizko vsebnost kadmija ( $\leq 10$  mg kadmija/kg  $P_2O_5$ ). Nasprotno je fosfatna ruda v Severni in Zahodni Afriki ter na Bližnjem vzhodu sedimentna in ima precej višjo vsebnost kadmija ( $>60$  mg kadmija/kg  $P_2O_5$ ). Odstranjevanje kadmija je tehnološko zahteven postopek, zaloge čistih virov fosfatov pa so tako nizke, da ne morejo predstavljati razvojne baze v prihodnosti.



Kadmij je trenutno najbolj skrb zbujajoč onesnaževalec v fosfatnih gnojilih, vendar je treba nadzorovati tudi druge težke kovine (COM, 2017)<sup>7</sup>.

### 2.2.3 NAPOVED O PONUDBI IN POVPRASEVANJU FOSFATNE RUDE DO LETA 2050 IN KASNEJE

Za zaloge fosfatne rude se kot referenčni vir navaja Geološki zavod ZDA (USGS, 2017). Po napovedih Food and Agriculture Organization (FAO) je predvideno, da se bo količina fosfata kot hranila v gnojilih, iz leta 2015 od 43,8 milijona ton/leto, do leta 2030 povečala na 52,9 milijona ton/leto (FAO, 2008). Ti podatki temeljijo na predpostavki, da se bo ohranilo nezaželeno stanje, ki se nanaša na zelo majhno porabo gnojil v nekaterih državah v razvoju, zlasti v podsaharski Afriki (COM, 2017). Povečalo naj bi se povpraševanje po fosforju v krmi zaradi velikega povečevanja reje živali (Rosegrant s sod., 2009), saj naj bi se tudi svetovno prebivalstvo do leta 2050 predvidoma povečalo na več kot devet milijard (graf 2).

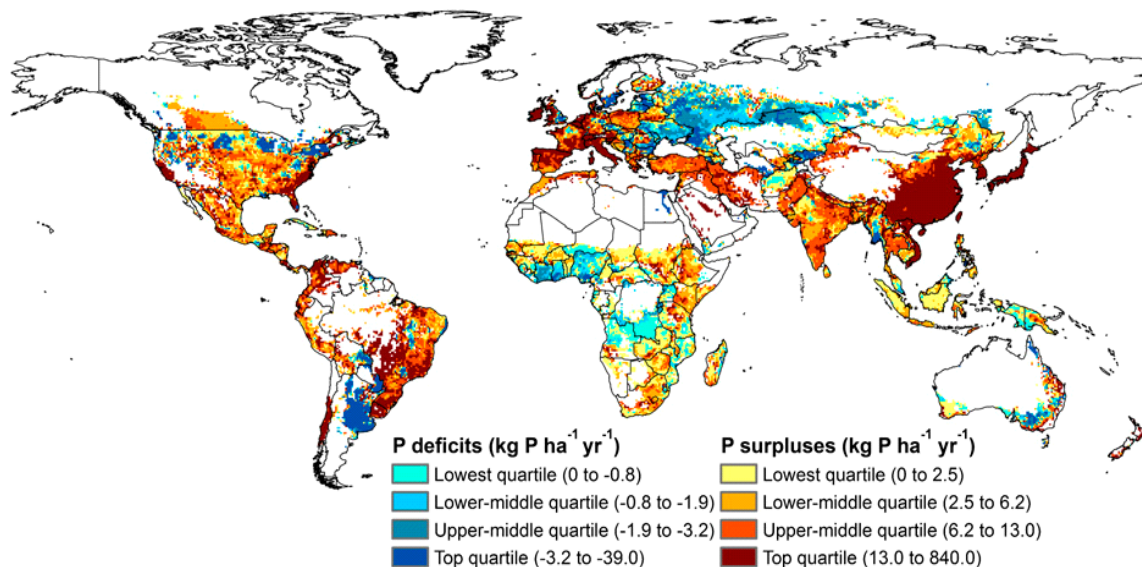


GRAF 2: RAST SVETOVNEGA PREBIVALSTVA DO LETA 2050 (INTERNATIONAL DATA BASE, 2015)

FAO je na podlagi tega povečanja in sprememb prehranjevalnih navad predvidela, da se bo do 2050 povpraševanje po hrani povečalo med 60%-70 %. Zaradi tega se bo morala povečati površina kmetijskih zemljišč in/ali pa bo kmetijstvo na sedanjih kmetijskih zemljiščih moralo

<sup>7</sup> Ko kadmij pride v tla, ga ni mogoče preprosto odstraniti, temveč se lahko preseli v rastline, kjer se kopiči. V nekaterih rastlinah (sončnice, oljna repica, tobak itd.) se lahko kopičijo velike količine kadmija (COM, 2017). Znanstveni odbor za strupenost, strupenost za ekosisteme in okolje (SCTEE) je na podlagi študij ocene tveganja, ki jih je izvedlo osem držav članic EU (in Norveška) ocenil, da naj bi fosfatna gnojila, ki vsebujejo 60 mg kadmija/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ali več, povzročala kopičenje kadmija v večini tal v EU. V zvezi z vplivi na zdravje je bilo ugotovljeno, da je največje tveganje okvara ledvic, zato so v strategiji za zmanjšanje tveganja v zvezi s kadmijem bili zapisani priporočeni ukrepi za zmanjšanje vsebnosti kadmija v živilih, mešanicah tobaka in fosfatnih gnojilih (JECFA) .

postalo še intenzivnejše. Oba scenarija bosta spodbudila povpraševanje po gnojilih, bogatih s fosforjem (USGS, 2017)



SLIKA 5: SVETOVNA NERAVNOVESJA V RABI FOSFORJA (MACDONALD S SOD., 2011)

Legenda:



Iz slike 5 je razvidno, da imajo številne države v razvoju še vedno precejšen primanjkljaj fosforja (modro obarvanje) (Macdonald s sod., 2011). Te ravni so prenizke za ohranjanje dolgoročne proizvodne sposobnosti tal in omogočanje potrebnega donosa pridelkov. Ker je v državah v razvoju predvidena največja rast prebivalstva, bo največja potreba po večjih količinah fosfatnih gnojil na tistih območjih, ki imajo trenutno najnižje ravni fosfata v tleh. Na drugi strani lahko predvidimo, da se bo v okolici območij intenzivne reje živali, na katerih tla zaradi čezmerne uporabe gnoja zdaj vsebujejo preveč fosforja (deli EU, ZDA in Kitajske) njegova poraba zmanjšala. Vendar bo povpraševanje po fosforju zaradi krme ostalo enako, če se reja živali na teh območjih ne bo zmanjšala ali precej povečano, če se bo reja živali še intenzivirala (COM, 2017).

## 2.3 FOSFORNA BILANCA ZA SLOVENIJO

Bilanci fosforja za Slovenijo, ki upošteva vnos in bruto bilančni presežek je predstavljena v Preglednici 2 in 3 (Kmetijski Inštitut RS, 2017).

PREGLEDNICA 2: BILANCA FOSFORJA GLEDE NA VIR VNOSA OD LETA 2006-2015 (KMETIJSKI INŠTITUT RS)

leto	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>Mineralna gnojila [ton]</b>	5583	5565	5211	3342	4323	3935	3882	3886	3991	4120
<b>Organska gnojila (brez živalskih gnojil) [ton]</b>	0	0	0	0	6	0	0	0	2	0
<b>Živinska gnojila [ton]</b>	5703	5937	5621	5598	5451	5247	5165	5108	5217	5332

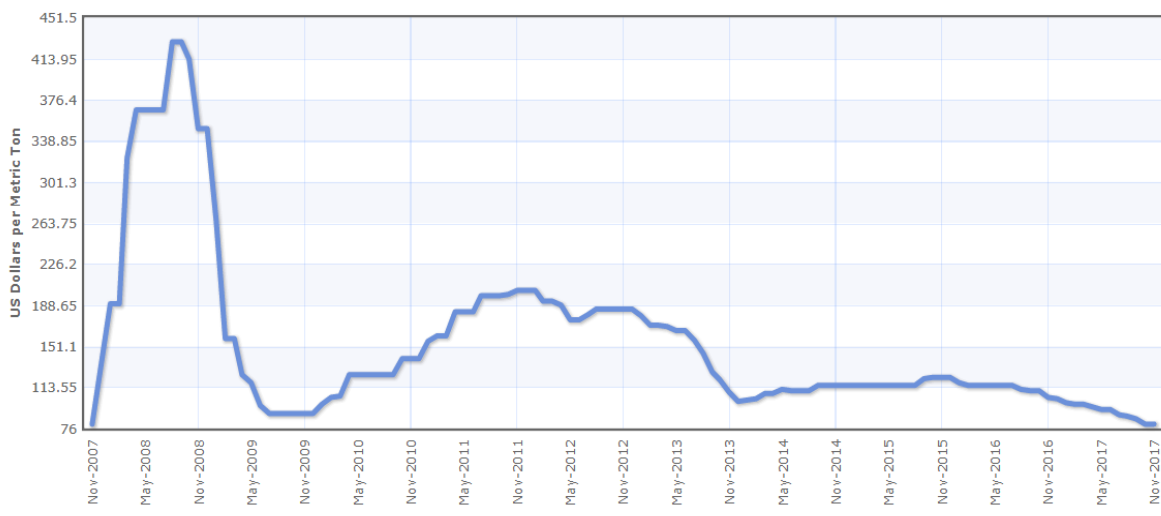
**Vnos fosforja** je količina vseh oblik fosforja (tP), ki je bila vnesena v tla s semeni in sadilnim materialom, z gnojili in z ostanki pridelkov na njivah. **Odvzem fosforja** je količina vseh oblik fosforja (tP), ki je bila odvzeta iz tal s pospravljenimi pridelki, s pospravljenimi ali popaseno krmo ter s pospravljenimi ostanki pridelkov z njiv.

PREGLEDNICA 3: BILANCA FOSFORJA (Bilančni presežek od leta 2006 – 2015; Kmetijski inštitut RS, 2017)

	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
<b>BRUTO BILANČNI PRESEŽEK/PRIMANJKLJAJ FOSFORJA [ton]</b>	4102	3614	2627	898	1323	1177	1912	2712	498	787

\* *Bruto bilančni presežek/primanjkljaj fosforja je v tla vnesena količina fosforja, od katere odštejemo odvzeto količino fosforja.*

Iz preglednice 3 vidimo, da bruto bilanca fosforja niha in je ni težko povezati s cenami fosfatnih gnojil na svetovnem trgu (Graf 3). Prav tako opazimo, da bruto pozitivna bilanca fosforja v kmetijstvu strmo pada. V letu 2015 (zadnji dosegljivi podatki) kaže le še 19% tiste v letu 2006. Če se bo ta trend nadaljeval lahko na slovenskem trgu že v prihodnjih 10. letih pričakujemo primanjkljaj fosfatov za potrebe kmetijstva.



GRAF 3: CENE FOSFATNE RUDE IZ NAJVEČJEGA RUDNIKA NA SVETU (MAROKO) V OBDOBJU ZADNJIH 10. LET (Vir: [www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=120](http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate&months=120); citirano 3.1. 2018)

V letih 2007 in 2008 se je cena fosfatne rude dvignila za 700 % v štirinajstih mesecih in poraba fosfatnih gnojil (mineralnih in organskih brez živinskih) se je v Sloveniji znižala za 40%. Vrhu je sledil padec med svetovno recesijo (2009- 2010), vendar se cene od začetka leta 2011 spet višajo in uporaba gnojil tem trendom sledi ne samo v Sloveniji ampak po celem svetu. Zaključimo lahko, da je rast cen fosfatne rude posledica ponudbe in povpraševanja, pri čemer je v zadnjem času eden od dejavnikov večjega povpraševanja fosfatov zaradi poljščin, ki so potrebne za proizvodnjo biogoriva.

## 2.4 ONESNAŽEVANJE VODNIH VIROV S FOSFATI

Ko je prst pretirano gnojena, so neizkoriščeni fosfati iz prsti izgubljeni zaradi pronicanja v globlje plasti. Ti fosfati končajo v različnih vodnih medijih. Preobilico fosfatov izkoristijo predvsem alge, ki se hitro namnožijo. Ko alge odmrejo je za njihov razkroj potrebnega veliko kisika, tvorijo se pa se tudi toksini (Johnston in Steen, 2000), kar stanje ekosistema še dodatno poslabša..

Tudi v Sloveniji smo se v preteklosti srečevali z velikimi presežki fosforja v rekah, jezerih in morjih. Eden izmed temeljnih razlogov za to so bili detergenti, ki so vsebovali velike količine fosfatov (fosfati namreč zmanjšajo trdoto vode in s tem povečajo učinkovitost pralnih praškov in detergentov). Da bi vnos zmanjšali, je bila v Sloveniji 30. junija 2013 prepovedana uporaba fosfatov in drugih fosforjevih spojin v detergentih za pranje perila v gospodinjstvih. Od 1.

januarja 2017 je prepovedana tudi uporaba teh snovi v detergentih za strojno pomivanje posode v gospodinjstvih (Urad RS za kemikalije, 2017). Vendar detergenti predstavljajo le enega od antropogenih izvorov fosforja v naravi; precej večji vnos povzročajo fekalni odpadki in kmetijstvo. Upoštevati je potrebno dejstvo, da je v Sloveniji na III. fazo prečiščevanja odpadnih vod, v kateri se odstrani fosfor, priključenih le okoli 10% prebivalstva, kar pomeni, da večji del fosforja iz komunalnih odpadkov še vedno odteka v naravo (Kazalci okolja Slovenije, Agencija RS za okolje, 2009)<sup>8</sup>.

Morebitni presežki fosforja so podlaga za posredno ocenjevanje obremenjevanja voda s fosforjem (nevarnost eutrofikacije). Dejansko tveganje presojava še ob upoštevanju drugih dejavnikov, kot je založenost tal s fosforjem, lastnostmi tal, vremenski pogoji, kmetijske prakse, itd. Na drugi strani pa stalni bilančni primanjkljaj fosforja pomeni tveganje za zmanjšanje rodovitnosti tal, ki lahko vodi do težav, kot so erozije (Maver, 2017) in izpiranje tal ter s tem povezana neučinkovita uporaba gnojila, biorazgradljivih odpadkov in odpadne vode.

## 2.5 OBNOVLJIVI FOSFATI

---

Oblike fosfatov, ki izhajajo iz obarjanja, so kalcijevi fosfati, magnezijevi fosfati, aluminijeви fosfati in železovi fosfati. Ti fosfati, skupaj s fosfati iz pepela sežigalnih naprav, so poznani pod skupnim imenom „obnovljivi fosfati“ (UL RS, št. 29/06).

Mineralna gnojila so vse spojine in snovi, ne glede na agregatno stanje, ki vsebujejo rastlinska hranila in se dodajajo tlom ali rastlinam zaradi izboljšanja rasti rastlin, povečanja pridelka, izboljšanja kakovosti pridelka ali izboljšanja rodovitnosti tal ter so pridobljena v industrijskem postopku. Mineralna gnojila so lahko v prometu, če izpolnjujejo pogoje, določene v Uredbi 2003/2003/ES (Zakon o mineralnih gnojilih – ZMinG-1 (Uradni list RS, št. 29/06 z dne 21. 3. 2006). Ta uredba določa ukrepe in ravnanja z blatom iz komunalnih čistilnih naprav, če se blato uporablja kot gnojilo v kmetijstvu, določa prepovedi in omejitve v zvezi s tako uporabo ter obveznost poročanja Evropski komisiji. V tej odredbi je zapisano, da se obnovljivi fosfati lahko uporabljajo kot (UL RS št. 62/2008):

---

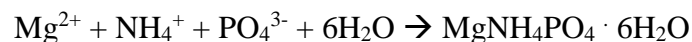
<sup>8</sup> Avtorja dopuščata možnost, da je v letu 2018 ta % bistveno višji.

1. **struvit**, sestavljen predvsem iz magnezijevega amonijevega fosfata, sproščen pri obdelavi gospodinjskih, komunalnih ali industrijskih odpadnih voda ali drugih odpadnih voda s postopkom obarjanja z raztopljenim magnezijem, amonijem in kalijem;
2. **magnezijev fosfat**, sproščen pri pasterizaciji ali sušenju struvita;
3. **dikalcijev fosfat**, sestavljen večinoma iz dikalcijevega fosfata, sproščen pri obdelavi gospodinjskih, komunalnih ali industrijskih odpadnih voda ali drugih odpadnih voda s postopkom obarjanja z raztopljenim kalcijem.

## 2.7 STRUVIT

---

Struvit,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , magnezij amonijev fosfat heksahidrat (MAP), je ena od oblik, v kateri se fosfat lahko obnovi s procesom obarjanja v bazičnem okolju. Sinteza je relativno preprosta, saj urin vsebuje fosfatne ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) in amonijeve ione ( $\text{NH}_4^+$ ). Če k urinu dodamo magnezijeve ione nastane kompleksna spojina imenovana struvit ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), ki jo lahko odfiltriramo in posušimo ter uporabimo kot učinkovito rastlinsko gnojilo. Nastanek struvita predstavlja spodnja enačba:



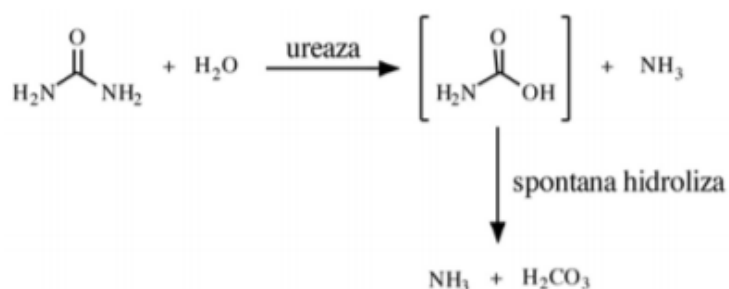
Večina omenjenih avtorjev navaja, da je hitrost kristalizacije močno pogojena s pH. Harrison s sod. (2011) poroča, da so najustreznejši pogoji za obarjanje struvita in vodnih raztopin naslednji: pH: 8.5 in razmerju je  $\text{Mg} : \text{PO}_4^{3-} = 1,5 : 1$ . [Zdybiewska in Kula \(1991\)](#) ter [Nelson s sod. \(2003\)](#) navajajo višje pH vrednosti in drugačna razmerja  $\text{Mg} : \text{PO}_4^{3-}$ . Zhang s sod. je leta 2009 pokazal, da lahko amonijak iz odpadnih vod najlažje odstranimo v bazičnem okolju (pH=9.5). Predlagal je, da je množinsko razmerje med  $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$  nadzorovano, in sicer je kot optimalno razmerje navedel: 1,15:1,00:1,00.

Struvit pridobljen pri obdelavi odpadne vode, lahko vsebuje (odvisno od kakovosti odpadne vode in uporabljene procesne tehnologije) različen delež dodatnih komponent, ki lahko vključujejo onesnaževalce in mikroorganizme. Ostanek z vsebnostjo fosfatov je v skladu z opredelitvijo v zakonu o ravnanju z okoljem, odpadni material<sup>9</sup>. Struviti<sup>10</sup> imajo, odvisno od njihove sestave, kot fosfatno gnojilo lahko hiter ali počasen kmetijski učinek.

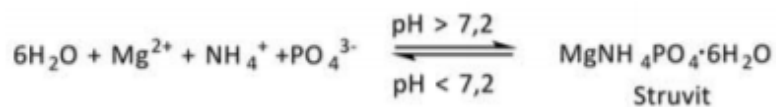
---

<sup>9</sup> Koncept odpadne vode je zaradi novih spoznanj v zvezi s predelavo surovin trenutno v postopku sprememb (opomba avtorjev).

Struvit je tudi eden izmed najbolj pogostih komponent ledvičnih kamnov pri živalih in tudi pri ljudeh. Glavni spojini, ki ob tem sprožita nastajanje oborin v urinu sta amonijak in CO<sub>2</sub>, ki v višjih koncentracijah povzročata obarjanje polivalentnih kationov v obliki amonijevega urata, struvita in/ali karbonatnega apatita (slika 6 in 7). Značilnost tovrstnih infekcij je zelo hitra rast kamnov, ki običajno nastanejo v 4-6 tednih (Bichker, 2002). V bazičnih pogojih na komunalnih čistilih napravah pa še mnogo hitreje.



SLIKA 6: ENCIMSKO KATALIZIRANA HIDROLIZA SEČNINE (ENCIM UREAZA)(FrIlan, 2013)



SLIKA 7: MEHANIZEM NASTANKA STRUVITA IZ SEČNINE (FrIlan, 2013)



SLIKA 8: LEDVIČNI KAMNI IZLOČENI IZ SEČIL PSA, KI SO 85% ČISTI STRUVIT (VIR: marvistavet.com (citirano 12.1. 2018))

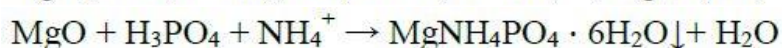
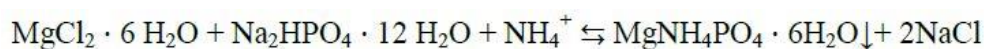
K<sub>sp</sub> vrednost struvita pri 25°C je 1.29 x 10<sup>-13</sup> (Bhuiyan s sod., 2007). V literaturi zasledimo različne K<sub>sp</sub> podatke (Burns in Finlayson (1982), Taylor s sod. (1963), Buchanan s sod. (1994), Webb in Ho (1992)), kjer se vrednosti gibljejo od 10<sup>-10</sup> do 10<sup>-13.3</sup> in topnost struvita okoli 160 mg/L, pri pH 7 in 25°C.

<sup>10</sup> Struviti iz živalskega gnoja se štejejo kot živalski gnoj v skladu z opredelitvijo v direktivi o nitratih. To pomeni, da je za uporabo takšnih struvitov s komponento dušika treba upoštevati dovoljene količine vnosa za dušik iz živalskega gnoja.

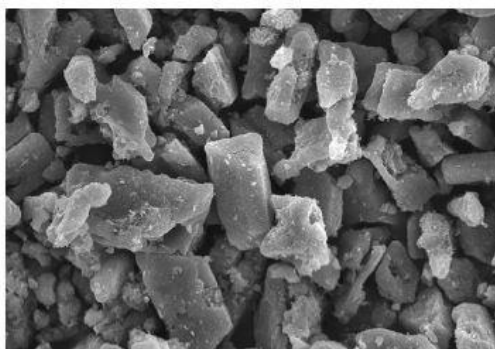
Zaradi slabe topnosti, ga brez težav izločimo že v vodni raztopin. Teoretično bi iz 1 g  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  lahko pridobili 17,5 g  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (MAP), z molekulsko maso  $245 \text{ g mol}^{-1}$ .

Kot sredstvo za obarjanje struvita se v literaturi največkrat navajajo:  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$  in  $\text{MgSO}_4$  ([Zdybiewska in Kula, 1991](#); [Nelson s sod., 2003](#); [Bhuiyan s sod., 2007](#)). Lee s sod. (2003) poroča o odstranjevanju dušika in fosfatov iz odpadnih vod z dodajanjem soli, ki nastaja z izhlapevanjem morske vode, kot stranski produkt v proizvodnji soli. Ko se odstrani  $\text{NaCl}$ , ostane v glavnem kalcijev in magnezijev klorid.

Enačbe kemijskih reakcij za nastanek struvita so naslednje ([Li s sod., 1999](#)):



Obarjanje struvita je odvisno od pH in temperature, vpliv pa lahko imajo tudi nečistoče (npr. kalcij). Da nastane oborina, se morajo najprej s procesom nukleacije formirati kristali. Brez nukleacije se obarjanje sploh ne zgodi ([Kim s sod., 2007](#)).



SLIKA 9: STRUVIT POSNET POD ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM (Radhan, 2015)

---

### 2.7.1 ZAMAŠITVE SISTEMOV ZA ODVAJANJE KOMUNALNIH ODPLAK

---

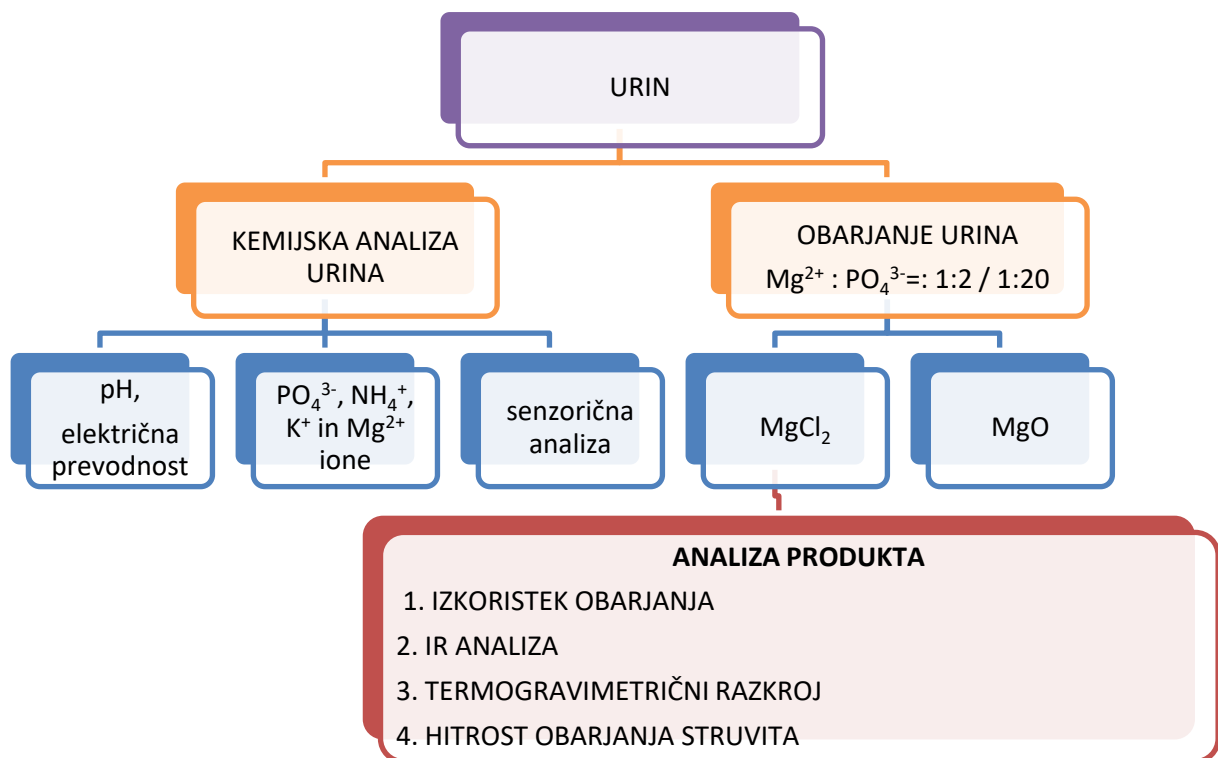
Nalaganje struvita na stenah cevi in površini druge opreme namenjeni anaerobni presnovi na čistilnih napravah je eden izmed največjih problemov, ki pestijo industrijo za obdelavo odpadne vode. Struvit zelo pogosto zamaši cevi, črpalke, prezračevalne sisteme ter ventile. Odstranjevanje je zelo težavno ter nekonvencionalno, saj morajo s tem začasno prekiniti obratovanje čistilne naprave. Rast struvita viša stroške vzdrževanja, zmanjša se pa tudi zmogljivost samih naprav (Fattah, 2012).





SLIKA 10: STRUVIT V ODVODNIH CEVEH, NAPRAVI ZA CENTRIFUGIRANJE IN GRELCU VODE (VIR: [http://www.struvite.info/struvite\\_formation](http://www.struvite.info/struvite_formation) (citirano 15.1. 2018))

### 3 PRAKTIČNO DELO



SLIKA 11: ORGANIZACIJSKA SHEMA DELA PRAKTIČNEGA DELA

#### 3.1 ANALIZA ŽIVALSKEGA URINA

## CILJI

1. Preučiti, kolikšna je učinkovitost obarjanja fosfatov v obliki struvita iz nerazredčenega urina → izračun izkoristka.
2. Preučiti čistočo struvita, pridobljenega iz urina preko IR analize pridobljenih produktov, merjenja električne prevodnosti ter termogravimetričnega razkroja produkta.

### Kvalitativen opis vzorca urina

Urin je bil pridobljen na živalski farmi goveda v Spodnji Počehovi. Nerazredčen urin je bil za 12 ur shranjen v hladilniku pri temperaturi 4°C. Urin je bil temno rumene-ornažne barve in bistra raztopina.



SLIKA 12: SLIKA ŽIVALSKEGA URINA PRED ANALIZO

### Kvantitativna analiza vzorca urina

V urinu smo s pomočjo kompleta Machery – Nagel, PF-11 spektrofotometrično določili fosfatne ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), amonijeve ( $\text{NH}_4^+$ ), kalijeve ( $\text{K}^+$ ) in magnezijeve ( $\text{Mg}^{2+}$ ) ione, pH (Vernier) in prevodnost (merilec prevodnosti Vernier).

Določevanje topne oblike fosforja je bilo izvajano v dveh delih. V prvem delu s pomočjo AL - ekstrakcijske raztopine, ki je sestavljena iz 0,1M amonijevega laktata in 0,4M oetne kisline ( $\text{pH}=3,7$ ), ekstrahiramo fosfor. V drugem delu pa v ekstraktu določimo fosfor kolorimetrično. V ekstraktu se vsebnost fosforja določa z razvijanjem modre barve z amonijevim molibdatom ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) in redukcijskim sredstvom, kositrovim kloridom,  $\text{SnCl}_2$ . Pri dodatku amonijevega molibdata v kisli raztopini, v prisotnosti klorida, nastaja s fosforjem iz ekstrakta

reducirani fosfor-molibdatni kompleks, ki je modre barve. Intenzivnost nastale modre barve je v določenem območju vsebnosti fosforja linearno odvisna od vsebnosti fosforja v ekstraktu (Zupanc s sod., 2012).

Za potrebe naloge sva se odločila, da bova spektrofotometrično določila ne samo fosfate, ampak tudi druge ione pristne v vzorcu urina, torej  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Določitev je bila izvajanja s kolorimetričnim kompletom Machery-Nagel (Visocolor), ki je primeren za delo v vodnih raztopinah. Zaradi precej višjih koncentracij ionov v urinu, smo vzorce urina najprej ustrezno redčili in sicer: 1.000 ( $\pm 0,008$ ) mL urina smo dali v 500 mL merilno bučo in do oznake dolili deionizirano vodo (prevodnost  $< 5 \mu\text{S/cm}$ ). Faktor redčenja (500) smo upoštevali pri izračuni koncentracij pridobljenih s fotometrom PF-11. Podatki poprečnih meritev so zbrani v preglednici 5.

## 3.2 OBARJANJE STRUVITA IZ ŽIVALSKEGA URINA

---

### CILJI

1. Preučiti ali do obarjanje pride pri nevtralnih pogojih ( $\text{pH} \approx 7$  ali  $\text{pH}$  netretiranega urina)
2. Preučiti, kateri vir magnezija ( $\text{MgCl}_2$  ali  $\text{MgO}$ ) je bolj primeren za obarjanje struvita oz. fosfatov iz urina (dobimo boljši izkoristek). Večin avtorjev ju navaja kot najbolj ustrezni.
3. Določiti množinsko razmerje med  $\text{Mg}$  (II) in fosfatom ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), ki daje največje izkoristke.
4. Določiti čas obarjanja.

### OBARJANJE FOSFATOV

Doziranje  $\text{Mg/P}$  je bilo za vsak vir magnezija izvajano v dveh množinskih razmerjih ( $\text{Mg} : \text{P} = 2 : 1$  in  $20:1$ ). Glede na izmerjene vrednosti fosfatov<sup>11</sup> v vzorcu urina (preglednica 5) –  $700\text{mg/L}$ , smo le- te najprej preračunali v množino:

$$m(\text{PO}_4^{3-}) = 700\text{mg/L} \times 0,05\text{L} = 35\text{ mg} \rightarrow n((\text{PO}_4^{3-})) = \frac{35\text{ mg}}{120\text{ g/mol}} = 0,000292\text{ mol}$$

Množino fosfatov smo preračunali na množino  $\text{Mg(II)}$  ionov in te v ustrezne mase, ki smo jih dodajali v obliki klorida in oksida.

$$m_1(\text{MgCl}_2 \times 6\text{ H}_2\text{O}) = 0,000292\text{ mol} \times 2 \times 203,31\text{ g/mol} = 0,1187\text{ g}$$

$$m_2(\text{MgCl}_2 \times 6\text{ H}_2\text{O}) = 0,000292\text{ mol} \times 20 \times 203,31\text{ g/mol} = 1,1870\text{ g}$$

---

<sup>11</sup> Kot molsko maso smo vzeli molsko maso  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

$$m_3(\text{MgO}) = 0,000292 \text{ mol} \times 2 \times 40,30 \text{ g/mol} = 0,0235 \text{ g}$$

$$m_4(\text{MgO}) = 0,000292 \text{ mol} \times 20 \times 40,30 \text{ g/mol} = 0,2350 \text{ g}$$

V 150 mL čašo smo dali 50 mL urina. Nato smo dodali k vzorcem urina z merjenjem mas na analitski tehtnici Kern ( $\pm 0,0001$ ) dodali naslednje stehtane mase magnezijevih soli:

**MgCl<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O** (Sigma-Aldrich  $\geq 99,9\%$ )

**Produkt 1: 0,1288** ( $\pm 0.0001$ ) g

**Produkt 2: 1,3011** ( $\pm 0.0001$ ) g

**MgO** (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ):

**Produkt 3: 0,0220** ( $\pm 0.0001$ ) g

**Produkt 4: 0,2561** ( $\pm 0.0001$ ) g

Tako smo dobili 4 različne raztopine urina iz katerih bi se lahko obarjal struvit. Če raztopinam pH nismo spremenili na  $\text{pH} > 8$  do obarjanja ni prišlo, ne glede na količine  $\text{Mg}^{2+}$  soli.

Z dodajanjem NaOH smo pH uravnali na 9.5 Raztopine smo s pomočjo magnetnega mešala (StirVizz) mešali 30 min, pri 300 rpm in temperaturi  $23^\circ\text{C}$ . Nastale so bele oborine, izjemno drobnih kristalov, ki smo jih naslednjih 24 h smo pustili, da so se posedle na dno čaše. Sledila je filtracija – ločitev struvita iz raztopine. Vse produkte smo dali v sušilnik na ( $T=50-90^\circ\text{C}$ ).

Iz razlik v masi dodane Mg(II) soli in produkta smo izračunali izkoristek obarjanja. Vse poskuse smo izvajali v dveh ponovitvah.

### 3.3 PREVODNOST RAZTOPIN V ODVISNOSTI OD KONCENTRACIJE FOSFATNIH IONOV

---

Da bi lahko bolj natančno preučevali hitrost sinteze struvita, smo pripravili modelne raztopine v katerih so bila natančno določena razmerje med  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{PO}_4^{3-}$  ioni (brez motenj vseh ostalih primesi, ki jih srečamo v urinu).

Za pripravo osnovne raztopine smo zatehtali 1,3614 ( $\pm 0,0001$ ) g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, 99,99%) in v merilni bučki do oznake 1000 mL dodali deionizirano vodo. Iz osnovne raztopine smo, za umeritveno premico, s pomočjo 50,00 ( $\pm 0,05$ ) mL birete pripravili standardne raztopine s koncentracijami od 68 mg do 1021 mgP/100mL urina (preglednica 4).

Standardnim raztopinam smo izmerili prevodnost in nato narisali graf koncentracija  $\text{PO}_4^{3-}$  (mg/L) proti prevodnosti ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Iz enačbe premice lahko na osnovi merjenja prevodnosti izračunamo koncentracijo  $\text{PO}_4^{3-}$  (mg/L) v preučevanih raztopinah. pH raztopin je bil uravnan s pomočjo 0,1 M HCl na 5,0. Ker smo to naredili v vseh raztopinah, smo privzeli, da je napaka meritev zaradi elektrolitske disociacije HCl povsod enaka.

PREGLEDNICA 4: PRIPRAVA STANDARDNIH RAZTOPIN FOSFATNIH IONOV

V(1361,4 mgP/L) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ( $\pm 0,05$ mL)	Koncentracija standardne raztopine (mg P/L)
5,00	68,1
10,00	136,1
20,00	272,3
30,00	408,4
35,00	476,5
50,00	680,7
75,00	1021,1

### 3.4 PRIPRAVA MODELNIH RAZTOPIN URINA – IZVEDBA KONTROLIRANEGA OBARJANJA FOSFATNIH IONOV

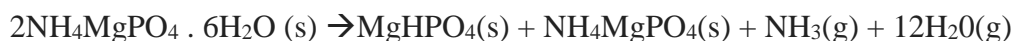
Za pripravo modelnih raztopin smo potrebovali amonijev nitrat(V) –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Kemika Zagreb, p.a.), kalijev dihidrogen fosfat(V) –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Sigma Aldrich, 99,99%) in magnezijev klorid heksahidrat –  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, >99,9%).

Reakcijo obarjanja smo izvedli v množinskem razmerju **1:1:1,5** ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  :  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Z analitsko tehtnico (Kern) smo stehtali 0,8169 ( $\pm 0,0001$ ) g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1,3614 ( $\pm 0,0001$ ) g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , in 3,5017 ( $\pm 0,0001$ ) g  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ . Najprej smo v čaši raztopili  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Raztopino smo nato z deionizirano vodo razredčili do prostornine 1 L. Ker je obarjanje struvita najučinkovitejše v bazičnem okolju, smo dodali še NaOH (Sigma Aldrich, >99,9%) do pH območja med 9,0 – 9,5. Z merilcem prevodnosti (*Conductivity Probe Vernier*) smo v merilnem območju 0 – 2000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (absolutna napaka meritve  $\pm 5\mu\text{S}$ ) merili spremembo prevodnosti po dodatku  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ . Dobljeni struvit smo označili kot **produkt 5**. Pred IR analizo smo ga posušili v sušilniku pri istih pogojih kot struvit iz urina.

### 3.5 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA STRUVITA PRIDOBLJENGA IZ MODELNIH RAZTOPIN IN URINA

---

Vzorca struvita - produkt 1 in struvita produkt 5 smo izpostavili termični razgradnji. V stehtane žarilne lončke smo dodali struvit in ga izpostavili temperaturam od 300 °C do 900°C (žarilna peč). Sledilo je ohlajanje v eksikatorju in tehtanje (na pet minut). Na osnovi razlik v masi smo sklepali kaj se dogaja z zgradbo struvita. Predvidevali smo naslednji razpad struvita:



Predvidevali smo, da bo prvo znižanje mase zaradi kristalno vezane vode, ki bo najprej izparela; naslednji padec bo zaradi izločanja amonijaka; končni produkt pa bo verjetno mešanica magnezijevega hidrogen fosfata in amonij magnezijevega fosfata. Spremembo mase so merili vsakih 5 min.

### 3.6 REZULTATI Z RAZPRAVO

---

#### 3.6.1 KEMIJSKA ANALIZA VZORCA URINA

---

PREGLEDNICA 5: KEMIJSKA ANALIZA ŽIVALSKEGA URINA

Kemijska zvrst	Masna koncentracija (mg/L)
$\text{PO}_4^{3-}$	700,0
$\text{NH}_4^+$	350,0
$\text{K}^+$	2007
$\text{Ca}^{2+}$	62,5
$\text{Mg}^{2+}$	32,8

PREGLEDNICA 6: VREDNOSTI pH IN ELEKTRIČNE PREVODNOSTI ŽIVALSKEGA URINA

Meritev	Vrednost
El. prevodnost	424,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
pH	5.6

Če primerjamo dobljen vrednosti s podatki v literaturi opazimo, da smo dobili podobne vrednosti v koncentraciji fosfatov, kot jih navajajo Tilley s sod. (2008) in Udert s sod. (2003)

(od 370 mg P/L – 740 mg P/L). Tudi koncentracije ostalih ionov so bile v pričakovanih razponih, zato smo ocenili, da smo struvit pridobivali iz poprečnega vzorca živalskega urina.

Udert s sod. (2003) in Tilley s sod. (2008) v svojih raziskavah navajata, da vrednost fosfata v urinu s skladiščenjem hitro pada in je lahko v svežem urinu tudi do 30 % višja. Predvidevamo, da smo s skladiščenjem vzorca urina pri 4°C preprečili delovanje ureaze in s tem hidrolizo urina, ki bi lahko povzročila obarvanje fosfata ali pa vsaj zelo upočasnili proces.

### 3.6.2 OBARJANJE FOSFATOV V ŽIVALSKEM URINU



SLIKA 13: OBARJANJE STRUVITA

PREGLEDNICA 7: MASE PRODUKTOV PO FILTIRANJU [g]

Množinsko razmerje	Sredstvo obarjanja (MgCl <sub>2</sub> )	Sredstvo obarjanja (MgO)
1:2 (PRODUKT 1) /g (±0,0001)	0,1481	
1:20 (PRODUKT 2) /g (±0,0001)	0,9417	
1:2 (PRODUKT 3) /g (±0,0001)		0,1287
1:20 (PRODUKT 4) /g (±0,0001)		0,6643

Če privzamemo, da so to mase čistega struvita, MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (M= 247.42 g/mol) dobimo podatke o tem koliko struvita se je oborilo oziroma kakšen je izkoristek sinteze (preglednica 8). Pri razmerju 1:2 je bila začetna množina 5,84 x 10<sup>-4</sup> mol in pri razmerju 1:20 v korist Mg(II) ionov 5,84 x 10<sup>-3</sup> mol. Če to preračunamo v teoretične mase struvita, ki bi jih morali pridobiti, lahko izračunamo izkoristek sinteze.

PREGLEDNICA 8: MNOŽINA STRUVITA GLEDE NA MASO DODANEGA Mg(II) IONOV

<b>Produkt (struvit)</b>	<b>Množina pričakovanega produkta (struvita) /mol</b>	<b>Teoretična masa struvita /g</b>	<b>% izkoristek sinteze</b>
1	$6,3 \times 10^{-4}$	0,156	95,0
2	$6,4 \times 10^{-3}$	1,158	81,3
3	$5,5 \times 10^{-4}$	0,136	94,5
4	$6,4 \times 10^{-3}$	1,584	41,9

Primerjava izkoristkov pokaže, da sta tako MgO kot MgCl<sub>2</sub> zelo učinkovita, vendar so izkoristki višji pri MgCl<sub>2</sub>. Opazimo tudi, da dodajanje obarjalnega sredstva v velikem presežku ne poveča izkoristka obarjanja, nasprotno, izkoristki so nižji. Ko smo primerjali najine rezultate s tistimi z literaturnimi podatki, smo opazili, da so izkoristki nekoliko višji kot jih navaja Tilley s sod.(2009). Pri razmerju Mg:P=1,5 :1, ki se v literaturi največkrat pojavlja kot optimalno razmerje, so izkoristki do 90% .

Če primerjamo cene obeh magnezijevih soli s katerimi lahko obarjamo fosfate v urinu (preglednica 9) vidimo, da je magnezijev klorid nekoliko cenejši.

PREGLEDNICA 9. CENE SREDSTEV ZA OBARJANJE FOSFATOV

<b>Sredstvo za obarjanje fosfatov</b>	<b>Cena za kg (brez DDV), EUR</b>
MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	142, 8 - 247,2
MgO	204, 1 – 272,2

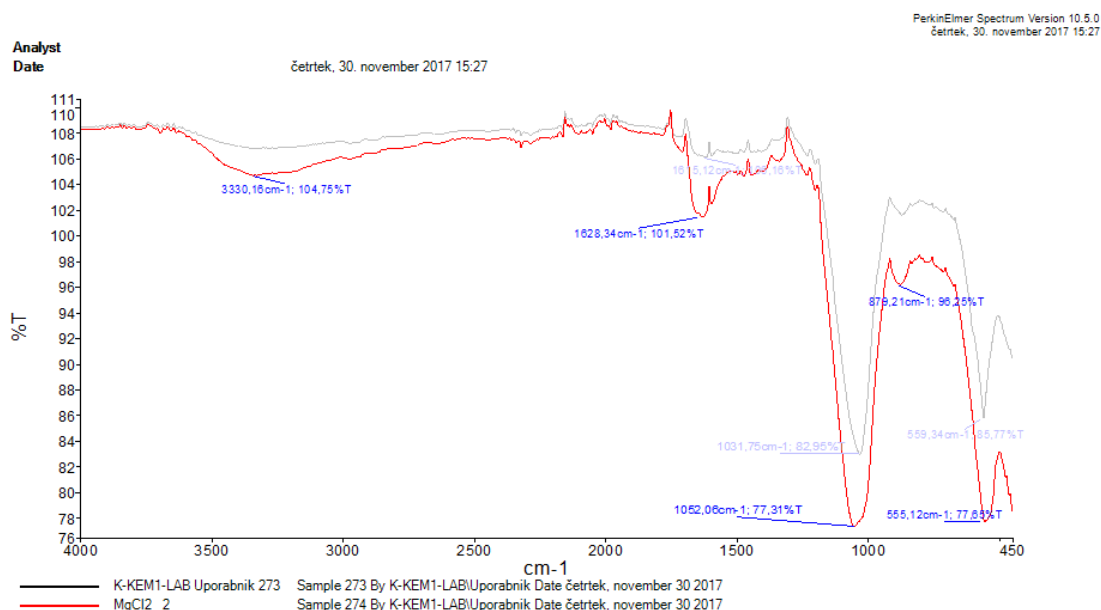
---

### 3.6.3 ATR-FTIR ANALIZA STRUVITA IZ URINA

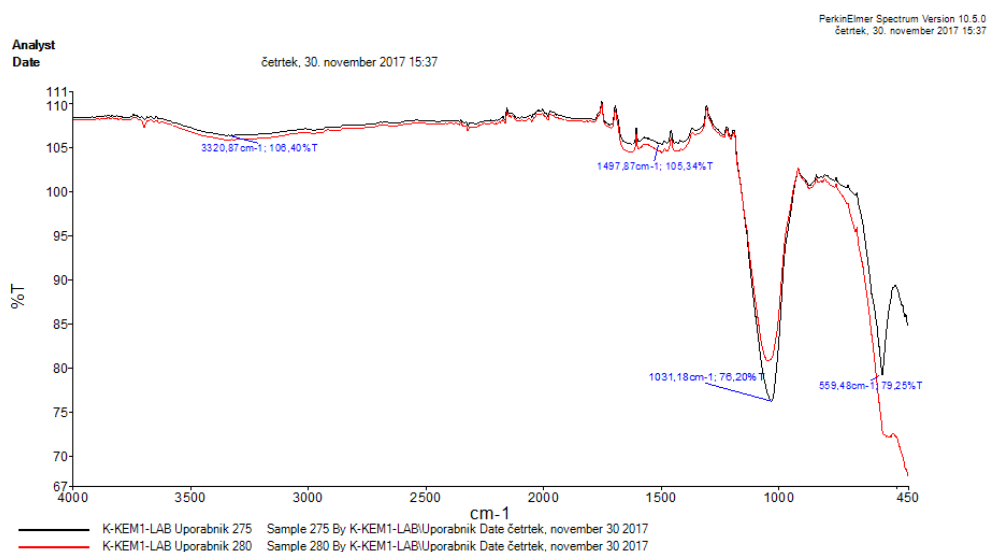
---



ATR-FTIR (Attenuated total reflection - Fourier-transform infrared spectroscopy) analizo smo izvedli v šol. laboratoriju z aparaturom PerkinElmer Spectrum two.



GRAF 4: PRIMERJAVA IR SPEKTROV STRUVITOV PRIDOBLJENIH Z OBRAJANJEM Z  $MgCl_2$  (ČRN SPEKTER (PRODUKT 1) IN RDEČI SPEKTER (PRODUKT 2))



GRAF 5: PRIMERJAVA IR SPEKTROV STRUVITOV PRIDOBLJENIH Z OBRAJANJEM Z  $MgO$  (RDEČ SPEKTER) (PRODUKT 3) IN ČRNI SPEKTER (PRODUKT 4))

### Analiza ATR-FTIR spektrov

PREGLEDNICA 10: IR VIBRACIJE ZNAČILNIH VEZI V STRUVITU

Absorbcija ( $cm^{-1}$ )	Vibracije vezi	Produkt 1	Produkt 2	Produkt 3	Produkt 4
≈3300	O - H	da	da - izrazit	da	da
≈3500	N-H(vezava kristalne vode)	ne	da	ne	da
1680	N - H	da	da- izrazit	šibek	šibek
2471 (šibek)	H-O-H (kristalna voda)	da	da	ne	ne
2922	$NH_4^+$ ion.	da	da -izrazit	šibek	šibek

<b>1031</b>	Ionski fosfat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	da	da	da	da
<b>559</b>	Mg – O	da	da	da	da

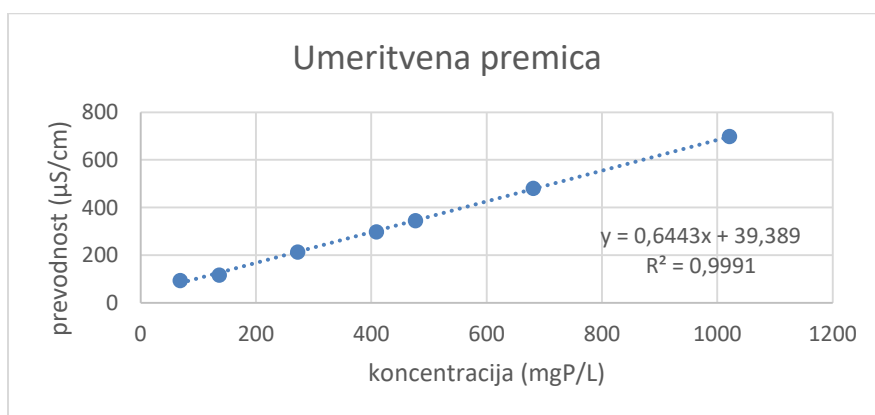
FT-IR analiza potrjuje (vsaj delno) hidracijo produktov, prisotnost P-O in O-H vezi, amonijev in fosfatni ion ter pristnost vezi Mg-O. Zaključili smo, da je struvit bil uspešno sintetiziran v vseh 4. poskusih, vendar iz jakosti signalov v pri  $2471\text{ cm}^{-1}$  vidimo, da obstaja verjetnost, da v vseh štirih produktih nimamo vezanih enako število molekul vode.

### 3.6.4 UMERITVENA PREMICA ZA FOSFATNE IONE

Z namenom spremljanja koncentracije fosfatnih ionov v raztopini smo izdelali umeritveno premico. Korelacija med prevodnostjo in koncentracijo je bila 0,999.

PREGLEDNICA 11: PREVODNOST RAZLIČNIH KONCENTRACIJ STANDARDNIH RAZTOPIN FOSFATNIH IONOV

V(1361,4 mgP/L) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ( $\pm 0,05\text{ mL}$ )	Koncentracija standardne raztopine (mg P/L)	Prevodnost ( $\mu\text{S/cm}$ )
5	68,1	94,5
10	136,1	118
20	272,3	214
30	408,4	298
35	476,5	345
50	680,7	481
75	1021,1	698



GRAF 6: UMERITVENA PREMICA ZA FOSFATE (PREVODNOST PROTI KONCENTRACIJI FOSFATOV)

### 3.6.5 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA PRODUKTOV

#### Segrevanje struvita (produkt 1)

masa žarilnega lončka = 15,1740 g ( $\pm 0,0001$ )

T(°C)= 300

PREGLEDNICA 12: TERMIČNA RAZGRADNJA STRUVITA (PRODUKT 1)

Čas [min]	m (ž. lonček + struvit) [g] ( $\pm 0,0001$ )	m(struvit) [g] ( $\pm 0,0001$ )	sprememba mase [g] ( $\pm 0,0001$ )	izgube mase (%) ( $\pm 0,0001$ )
0	15,3219	0,1479		
5	15,2983	0,1243	0,0236	16,0
10	15,2924	0,0745	0,0733	49,6
15	15,2924	0,0745	0,0733	49,6

Predvidevali smo, da bo pri segrevanju struvit najprej izgubil vodo in amonijak ter nato razpadel do  $\text{MgHPO}_4$  in/ali  $\text{NH}_3\text{MgPO}_4$ . Kontrec s sod. (2008) poroča, da se kristalno vezana voda odcepi že pri temperaturah, ki so nad  $30^\circ\text{C}$ ; pri  $900^\circ\text{C}$  pa naj bi ostalo le še 62,4 % začetne mase.

Naši poskusu potrjujejo dejstvo, da je struvit termodinamično nestabilen in zelo hitro dehidrira, vendar izgube mas nakazujejo, da začetne spojine niso bile več povsem hidrirane, kar so pokazali tudi IR spektri<sup>12</sup>.

Voda predstavlja 43,7% celotne mase struvita. Podatki v preglednici 6 nakazujejo, da smo del kristalno vezane vode izgubili še pred izvedbo termogravimetrične analize. Če predpostavimo, da 16% znižanje mase predstavlja, da sta v osnovi strukturi (na začetku segrevanja) bili le še dve molekuli kristalno vezane vode, bi to pomenilo, da 0,0733 g zmanjšana masa že po 10 min segrevanja dejansko predstavlja mešanico  $\text{MgHPO}_4$  in  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  ( $50,4\% \pm 2\%$ )

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{108,00 \text{ g}}{247,42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 100 = 43,7\%$$

Če razpad struvita poteka po enačbi



lahko predpostavimo naslednje masne deleže izgub:

$$100,00\% \quad \rightarrow \quad 24,33\% \quad + \quad 27,75\% \quad + \quad 3,43\% \quad + \quad 43,7\%$$

<sup>12</sup> Predhodno so bili vsi produkti struvita v sušilniku z namenom, da bi pridobili čist struvit (vpliv odvečne vode na izkoristek sinteze).

bi pri popolni termični razgradnji morale ostati 62.4 % izhodiščne mase. Ker je bila izguba večja, je predpostavka, da začetna spojina ni bila več popolna kristalna struktura struvita, zelo verjetna. Bhuiyan s sod. (2008) in Pi s sod. (2010) poročata, da je razgradnja struvita odvisna od hitrosti segrevanja. Bhuiyan s sod. (2008) trdi, da se struvit vedno pretvori v amorfni magnezijev hidrogenfosfat,  $MgHPO_4$ . Sarkar s sod. (1991) trdi, da temu ni tako in da se vedno vzpostavi mešanica, v kateri prevladuje amonij magnezijev fosfat. Trditev je osnovana na dejstvu, da na formacijo struvita zelo vpliva pH.

### Segrevanje struvita (produkt 5)

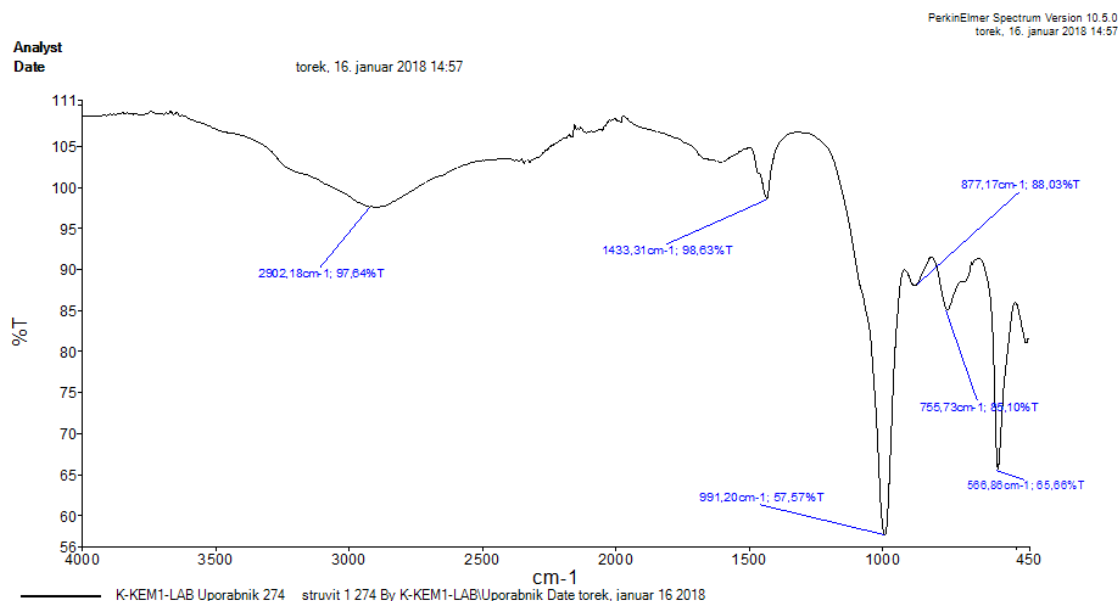
masa žarilnega lončka = 21,2635 g ( $\pm 0,0001$ )

T( $^{\circ}C$ )= 900

PREGLEDNICA 13: TERMIČNA RAZGRADNJA PRODUKTA 5

Čas [min]	m (ž. lonček + struvit) [g] ( $\pm 0,0001$ )	m(struvit) [g] ( $\pm 0,0001$ )	sprememba mase [g] ( $\pm 0,0001$ )	izgube mase (%) ( $\pm 0,0001$ )
0	22,2775	1,014		
5	21,4507	0,4867	0,5273	48,0
10	21,2924	0,4867	0,5273	48,0

Tudi v primeru struvita, pridobljenega iz modelne raztopine vidimo, da je izguba mase pri 900 $^{\circ}C$  izjemno hitra. Masa v žarilnem lončku se po 5 min segrevanja na 900 $^{\circ}C$  ni več spreminjala. 52% delež mase, ki je preostala, smo pripisali mešanici  $MgHPO_4$  in  $NH_4MgPO_4$  (napaka je le 0,08%). Da smo pridobili izredno čist struvit je potrdila tudi IR analiza produkta (graf 6). Razlika med struvitom iz urina in struvitom iz modelnih raztopin je v barvi. Modelne raztopine so dale povsem bel produkt.



GRAF 7: IR SPEKTER STRUVITA (PRODUKT 5)

Analiza IR spektra struvita iz modelne raztopine urina je predstavljena v preglednici 13.

PREGLEDNICA 14: IR ANALIZA STRUVITA IZ MODELNE RAZTOPINE URINA

	Vibracija vezi	Valovno število (cm <sup>-1</sup> ) <sup>13</sup>	Prisotnost vrha v IR spektru
Kristalno vezana voda	H-O-H zaradi kristalizacije	3280- 3350	da
	Koordinacijsko vezana voda	800	(877) da
Amonijev ion (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	N-H v NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (simetrično raztezanje)	2800 – 3000 1630- 1750	da
	N-H v NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (asimetrično raztezanje)	3130- 3700	da
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> vibracije	Simetrično raztezanje PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	930 - 995	da
	Asimetrično raztezanje PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1017- 1163	-
Vez Mg - O		400- 650	da
	Mg-O	847	(877) da

### 3.7 HITROST NASTANKA STRUVITA (MODELNE RAZTOPINE)

Hitrost nastanka struvita v modelnih raztopinah smo sprva želeli meriti preko spremembe prevodnosti, vendar se je metoda izkazala za praktično neuporabno, saj prevodnost raztopine po dodatku NaOH silovito naraste in se zaradi nizke koncentracije fosfatnih ionov v raztopini,

<sup>13</sup> Pri analizi spektrov smo si pomagali z S. D. Ross, "Phosphates and Other Oxy-anions of Group V" in "The Infrared Spectra of Minerals", ed. V. C. Farmer, London, (1974).

v primerjavi z  $\text{Na}^+$  in  $\text{OH}^-$  ioni ne spremeni bistveno. Zato smo sestavili aparaturo, kjer smo merili spremembo svetlobnega toka skozi raztopino, kjer je poteklo obarjanje. Predvidevali smo, da bo zaradi nastanka oborine jakost svetlobnega toka padala sorazmerno s koncentracijo struvita.

Žarek svetlobe, ki jo je oddajala baterija je potoval skozi raztopino modelne raztopine, pod njo pa je bil nameščen svetlobni senzor. Celotno aparaturo smo ovili v Al folijo.

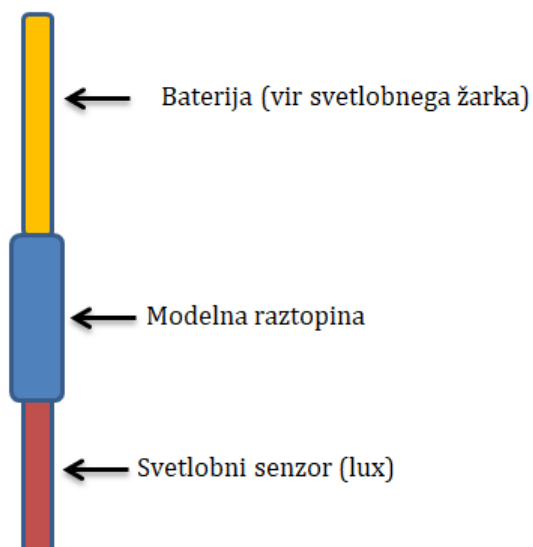
Reakcijski pogoji so bili:

$$\gamma(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1,361 \text{ g/L}$$

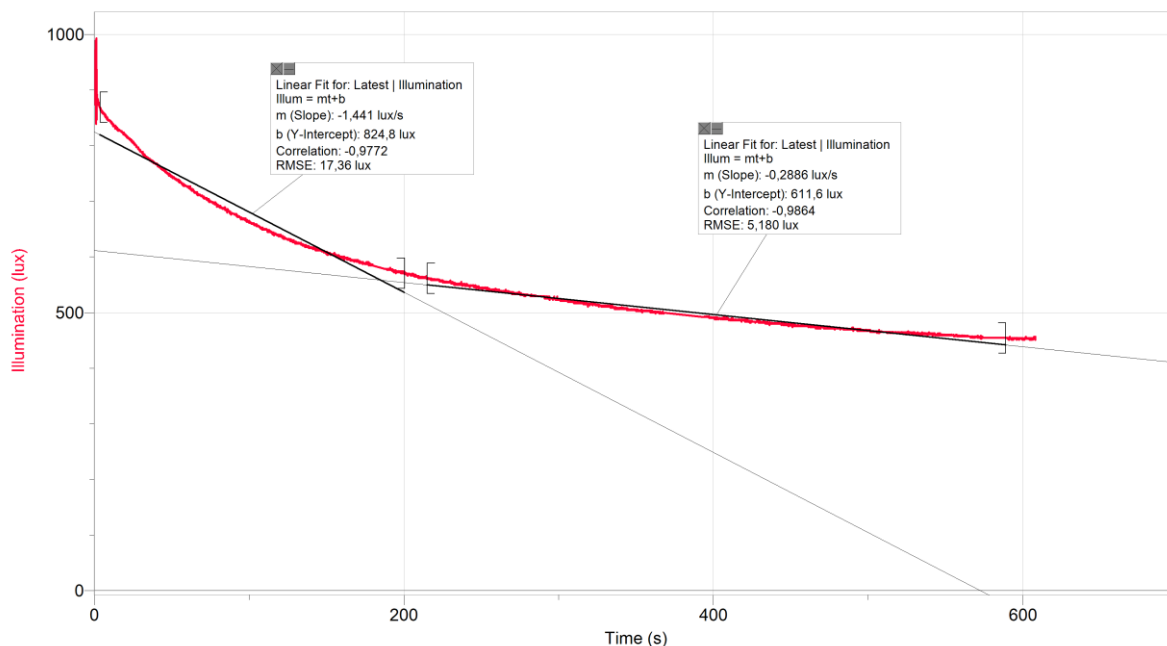
$$\gamma(\text{Mg}^{2+}) = 0,0200 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 9.5 \quad T = 22\text{-}23 \text{ }^\circ\text{C} \quad P = 100 \text{ kPa}$$

Meritev smo sprožili od dodatku magnezijevih ionov, ki so bili v množinskem razmerju s fosfatnimi ioni 2:1. Meritve smo večkrat ponovili, vendar vsakokrat ugotovili, da se je večina struvita oborila že v prvih petih minutah. Izkoristek obarjanja je bil med 90% in 95%.

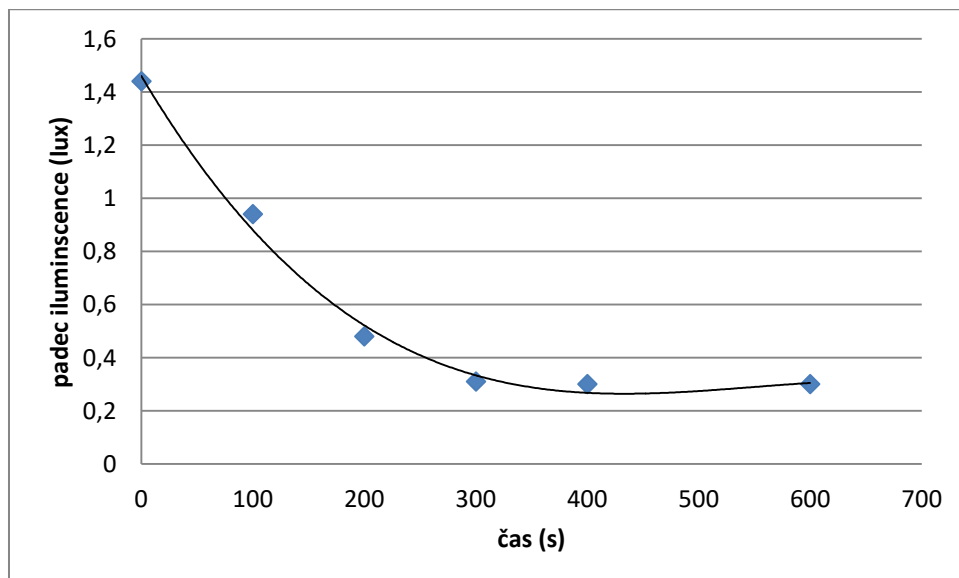


SLIKA 14: SHEMA APARATURE (LEVO) IN SESTAVLJENA APARATURA (DESNO) ZA MERJENJE HITROSTI OBARJANJA FOSFATOV



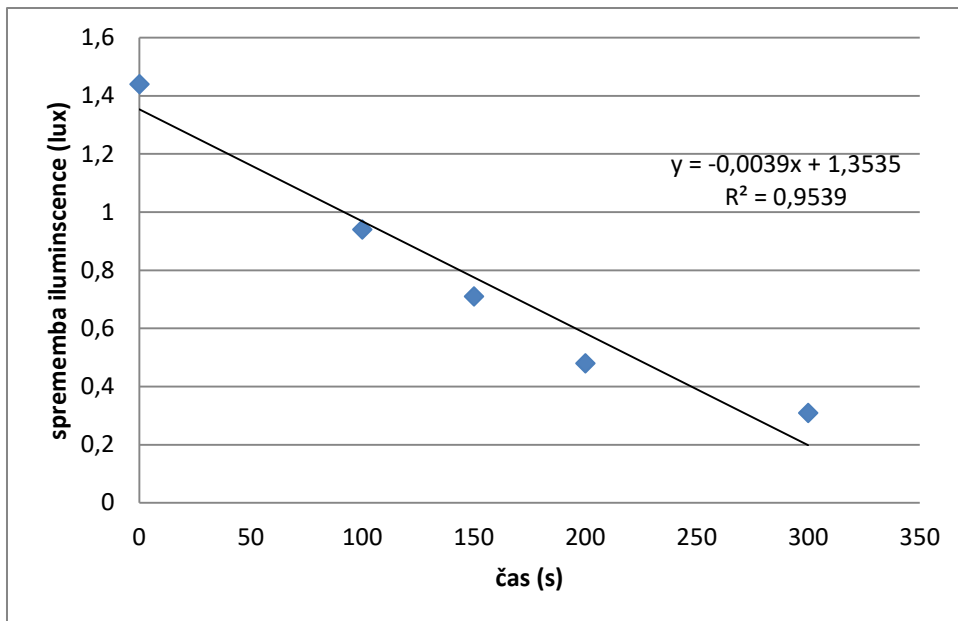
GRAF 8: SPREMEMBE LUMINISCENCE ZARADI NASTANKA OBORINE STRUVITA

Pri izbranih pogojih je bila hitrost obarjanja najvišja v prvih 100 sekundah, kjer je iluminenca (*lux*) padla od začetnih 923,5 lux na 664,2 lux (ali 1,44lux/s). Med 100. in 200. sekundo se je iluminenca znižala na 570 lux (0,94 lux/s); med 200. in 300. sekundo je bil padec le še 0,48 lux/s in med 300. in 400. sekundo 0,31 lux/s. Od tu dalje je bil padec iluminisce minimalen (< 0,30 lux/s).



GRAF 9: PADEC ILUMINISCENCE (LUX) PO ČASU ZARADI NASTAJANJA STRUVITA

Če privzamemo, da se do 300 sekunde obori vsaj 90% struvita, opazimo, da je v tem območju obarjanje linearno s časom ( $R^2=0,95$ ).



GRAF 1. PADEC ILUMINISCENCE (LUX) V PRVIH PETIH MINUTAH

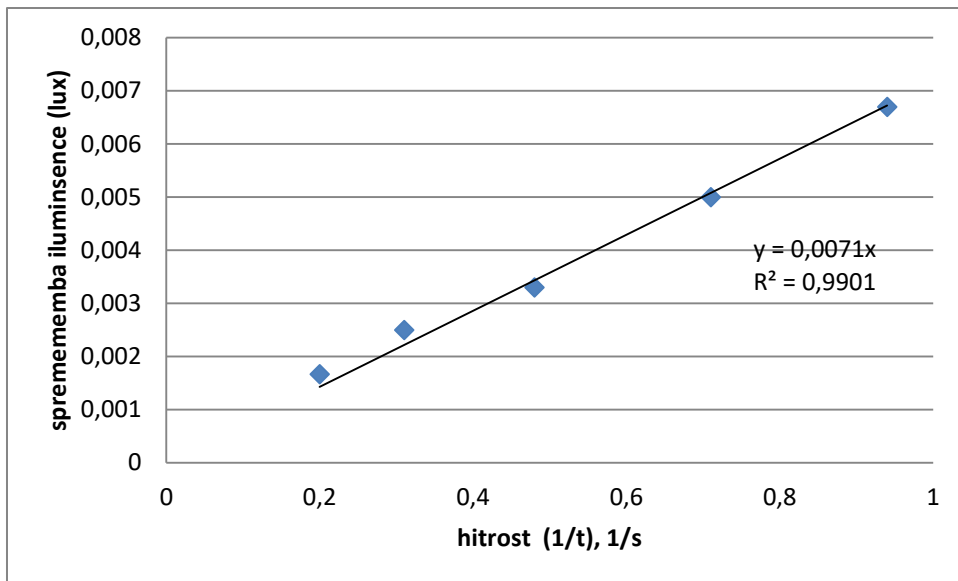
Če privzamemo , da je hitrost obarjanja struvita enaka  $1/\text{čas}$ , dobimo naslednje podatke:

PREGLEDNICA 15. HITROST NASTAJANJA STRUVITA

Čas (s)	Hitrost/ (1/čas), s-1	Sprememba iluminiscence (lux)
100	0,0067	0,94
150	0,005	0,71
200	0,0033	0,48
300	0,0025	0,31
400	0,00167	0,2

Graf, izrisan na osnovi teh podatkov:





GRAF 2: HITRSOT NASTAJANJA STRUVITA

V enačbi  $y = 0,0071 x$  (kjer je  $R^2 = 0,9901$ ) je smerni koeficient enak hitrosti nastajanja struvita.

#### Izračun

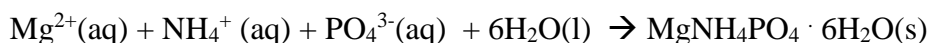
- ✓  $t = 100$  sekundh:
- ✓ začetna koncentracija struvita je bila  $1,361 \text{ g/L}$ .

$$1,361 \text{ g/L} \times 0,0071 \text{ s}^{-1} = 0,00966 \text{ g/Ls} \approx \mathbf{0,01 \text{ g/Ls}}$$

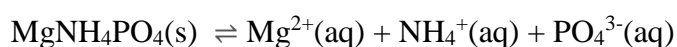
### 3.8 ZAKLJUČKI IN NAČRT RAZVOJA ENOSTAVNE APARATURE ZA OBARJANJE STRUVITA IZ URINA

Obarjanje struvita je proces, ki je odvisen od koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  in  $\text{PO}_4^{3-}$  ionov, ter predvsem pH raztopine. Živalski urin je običajno kislja raztopina (preglednica 6), v kateri so poleg 'želenih' ionov prisotni še drugi ioni, beljakovine, sladkorji in druge snovi. S poskusi sva ugotovila, da je obarjanje struvita relativno preprosto, v kolikor urin vsebuje dovolj velike količine fosfatnih ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) in amonijevih ionov ( $\text{NH}_4^+$ ) in je  $\text{pH} > 8$ . Kot optimalni pH sva določila pH 9.5.

Delež fosfatnih ionov v raztopini bi lahko merili z tako z merjenjem prevodnosti (graf 6) kot spektrofotometrično (preglednica 5). Nerazredčeni živalski urini temu kriteriju ustrezajo. Ko sva k urinu ali k modelnim raztopinam dodala  $\text{Mg}^{2+}$  ione v razmerju 2:1 (prosti fosfatnim) je potekla reakcija, ki jo prikazuje spodnja enačba:



Bela oborina, ki se pojavi v raztopini je struvit, ki se usede na dno čaše. S poskusi sva ugotovila, da je razmerje med fosfati in Mg(II) ioni 1:2, tisto razmerje, ki prinaša visoke izkoristke ( $\approx 95\%$ ), v kolikor je pH raztopine uravnan na  $\text{pH} \approx 9,6$ . Obarjanje je hitro –  $1,0 \times 10^{-2}$  g struvita/Ls, pridobljen produkt pa zadovoljive čistoče, kar so potrdili IR spektri. Sušenje struvita pri višjih temperaturah ni potrebno, saj se del kristalno vezana voda izloči že med sušenjem od  $50^\circ\text{C}$  in  $80^\circ\text{C}$ , preostanek pa prav tako pri kratkotrajni izpostavljenosti višjim temperaturah. V kolikor struvit uporabimo kot gnojilo, lahko predpostavimo, da bo v prsti (v vodi), kjer je pH nad 4 in pod 8 potekala naslednja reakcija:



Z upoštevanjem Le Châtelierjevega principa lahko predvidevamo, da bo ravnotežje pomaknjeno v desno (razpad struvita), če je v prsti zelo malo fosfatov (ali  $\text{NH}_4^+/\text{Mg}^{2+}$ ). In obratno topnost struvita se bo zmanjšala, če je vsebnost v prsti visoka.

Če predpostavimo, da je topnost struvita 160 mg/L, pri pH 7 in  $25^\circ\text{C}$  (Web in Ho, 1992), lahko izračunamo kolikšen del struvita se bo raztopil oz. kakšna bi bila koncentracija fosfata v prsti, če 5,00 g struvita raztopimo v 100 mL vode.

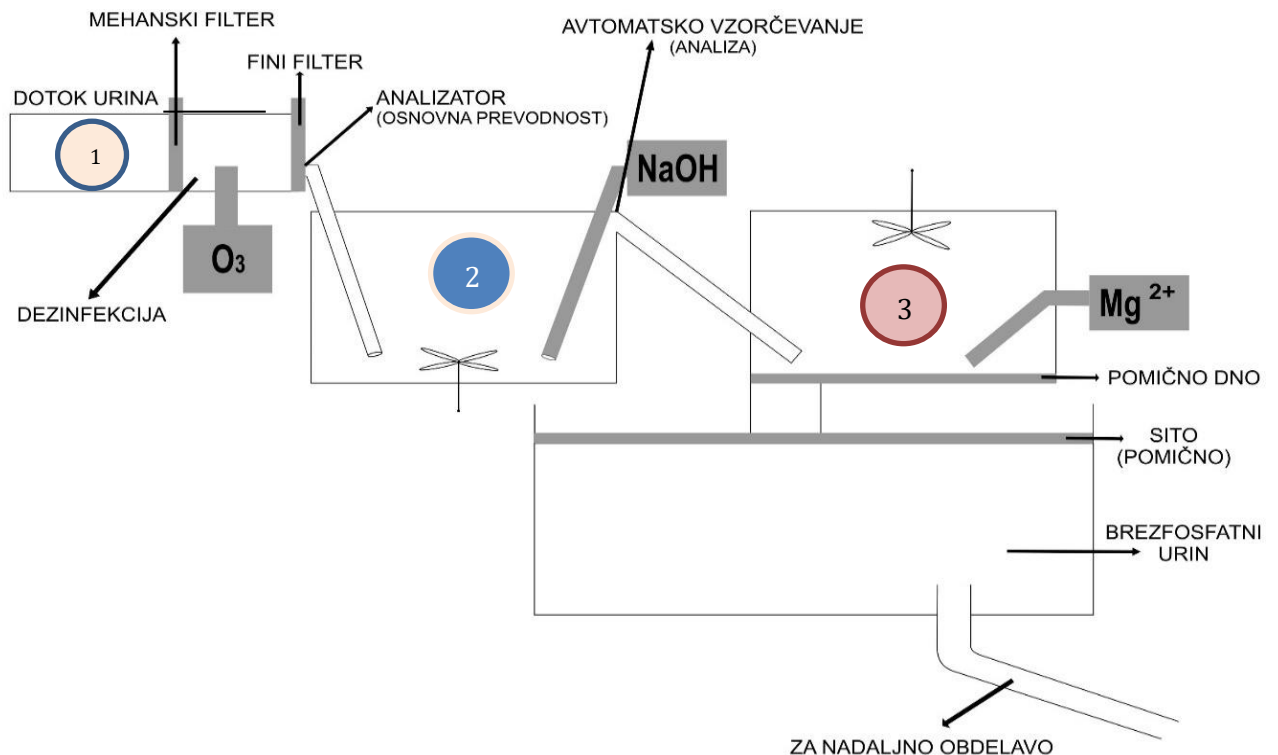
$$\text{masa (struvit)} = \frac{0,160\text{ g} \times 100\text{ mL}}{1000\text{ mL}} = 0,0160\text{ g}$$

$w(\text{struvit}) = \frac{0,0160\text{ g}}{5,00\text{ g}} \times 100 = 0,32\% \rightarrow$  je enako koncentraciji fosfatnih ionov, ki so dostopni rastlinam. To je za rastline izjemno velik odstotek, saj so običajne koncentracije v tleh 0,0002% do 0,0001%, kar pomeni, da bi 5,00 g struvita bilo dovolj ne za 100 mL ampak za 10 L vode.

Struvit pridobljen pri obdelavi odpadne vode ali urina, lahko vsebuje (odvisno od kakovosti odpadne vode in uporabljene procesne tehnologije oziroma urina) različen delež dodatnih komponent, ki lahko vključujejo onesnaževalce in mikroorganizme. Zato je pred obarjenem potrebna učinkovita dezinfekcija. V ta namen predlagava ozonizacijo, ki uniči tako viruse kot bakterije in ne proizvaja neprijetnih stranskih produktov ter smradu.

Ostanek urina je v skladu z opredelitvijo v zakonu o ravnanju z okoljem, odpadni material, ki ga je potrebno varno odstraniti in nevtralizirati pred izpustom na komunalne čistilne naprave.

Zaključke in spoznanja najine raziskave predstavljava s skico naprave za obarjanje struvita iz živalskega urina.



SLIKA 15: ENOSTAVNA APARATURA ZA OBARJANJE STRUVITA IZ URINA

Razlaga skice:

**ZBIRALNIK** 1

1. mehanski filter: odstranitev večjih delcev, ki pripotujejo v zbiralnik urina.

**OZONATOR** - ozonacija urina (mikrobiološka dezinfekcija) + fini filter za odstranitev manjših delcev (+ skupkov mikroorganizmov), ki pripotujejo v zbiralnike urina; sledi detekcija fosfatnih ionov na osnovi merjenja prevodnosti raztopin (osnov graf 6 te raziskovalne naloge).

**REAKTOR 1** 2

Uravnavanje pH urina pred obarjanjem z avtomatskim merjenjem pH ( $\approx 9,0-9,5$ ) in dodajanjem NaOH. Z mehanskim mešanjem bi ustvarili homogeno raztopino, ki se po principu natege prelije v reaktor 2.

REAKTOR 2

3

Dodajanje  $Mg^{2+}$  ionov (razmerje s fosfati 1:2). Ko se fosfati usedejo na dno reaktorja, se pomično dno pod kotom avtomatsko pomakne izven reaktorja in preostanek tekočine skozi filtrirno sito preide v spodnji zbiralnik (2). Struvit pobere iz pomičnega dna in pomičnega sita.

## 4 ZAKLJUČEK

---

Z nalogo sva želela dobiti odgovor na vprašanje kolikšen je izkoristek sinteze struvita iz živalskega urina in pri katerih pogojih je njegovo obarjanje iz živalskega urina najugodnejše z vidika hitrosti ter stroškov proizvodnje? Na osnovi podatkov meritev ugotavljava, da je obarjanje struvita iz nerazredčenega živalskega urina pri  $pH \approx 9,5$  učinkovito že pri sobni temperaturi in normalnem zračnem tlaku, v kolikor je razmerje med fosfati v urinu in obarjalnim sredstvom ( $Mg(II)$  ioni 1:2). Izkoristki obarjanja so visoki,  $\approx 95\%$ , hitrost zadovoljiva in sicer  $1,0 \cdot 10^{-2}$  g/Ls. Na osnovi rezultatov eksperimentalnega dela sva predlagala enostavno aparaturo za obarjena struvita, kjer največji strošek predstavlja cena obarjalnega sredstva  $MgCl_2$  (ki je relativno visoka za obarjanje velikih količin urina in predstavlja dodatno oviro v uporabi obnovljivih fosfatov pridobljenih iz živalskega urina) ter uporaba ozona za dezinfekcijo urina pred sintezo struvita. Stroškov izdelave aparature nisva ocenila, saj je le-ta pogojena z dimenzijami in količino urina, ki bi se obdelovala.

Prva hipoteza, da bo za obarjanje struvita bolj učinkovito obarjalno sredstvo  $MgCl_2$  kot  $MgO$  se je izkazala za pravilno. Izkoristki pri uporabi razmerja 1:2 so sicer zelo primerljivi, vendar je (trenutna) cena  $MgCl_2$  v poprečju nižja kot cena  $MgO$ .

Potrjena je tudi druga hipoteza, ki pravi, da se bo struvit obarjal izključno v bazičnem okolju ( $pH \approx 9$ ), pri temperaturi okoli  $25^\circ C$ . Do obarjanja pri  $pH \leq 7$ , pri pogojih, ki smo jih preučevali, ni prišlo.

Tudi tretja hipoteza je potrjena. Struvit je termično nestabilna snov, kristalno vezana voda se je izločila že pri sušenju produkta na sobni temperaturi, kar smo kasneje potrdili tudi s termogravimetrično analizo dveh produktov.

Četrta hipoteza je le delno potrjena. Predvidevala sva, da bo nerazredčen urin dober vir fosfatov, kar se je izkazalo za pravilno trditev, dezinfekcije urina z ozonom pa v šolskem laboratoriju nisva izvajala. V skico naprave za obarjanje struvita, ki je zbir najinih spoznaj, sva ta del vključila hipotetično, na osnovi izkušenj z dezinfekcijo pitne vode.

## 5 DRUŽBENA ODGOVORNOST

---

Popolna nadomestitev fosfata iz fosfatne rude iz EU z recikliranim fosforjem v prihodnosti, ki jo je mogoče predvideti, ni izvedljiva. Vendar bi se lahko s povečanjem recikliranja zmanjšala potrebna količina izkopanega fosfata ter omejile težave zaradi kontaminacije tal in onesnaženja vode. S tem se bomo približali dolgoročnemu cilju zaprtja fosforjevega cikla, saj bodo fizične omejitve tega vira v bližnji prihodnosti vse bolj pomembne. Rezultat raziskave lahko prispeva k zmanjšanju fosfatov v odpadnih vodah in s tem zmanjšanju eutrofikacije, onesnaženju podtalnice in drugih vodnih virov na eni strani ter prispevajo k večji rabi obnovljiv fosfatov v prihodnosti. Upava, da sva kot mlada raziskovalca, ki sta se prvič srečevala z reševanjem realnega okoljskega problema, s to nalogo pripomogla k oblikovanju nujno potrebnih rešitev ravnanja z obnovljivimi in neobnovljivimi naravnimi viri.

## 6 VIRI IN LITERATURA

---

BHUIYAN, M. I. H., MAVINIC, D. S., KOCH, F. A. (2008). *Chemosphere*, 70, str. 1347.

BHUIYAN, M. I. H., MAVINIC, D. S. in BECKIE, R. D. (2007). A solubility and thermodynamic study of struvite, *Environmental Technology*, 28(9), str. 1015 -1026.

BICHLER K-H, EIPPER E, NABER K, BRAUN V, ZIMMERMAN R, LAHME S. (2002). Urinary infection stones. *Int J Antimicro*; 19 (6): str. 488-498

- BICHKER, (2002). Peak oil + peak phosphorus = peak population. [online]. Dostopno na: <https://collapseofindustrialcivilization.com/2012/10/07/peak-oil-peak-phosphorus-peak-population/> (citirano 15. 1. 2018)
- BUCHANAN, J. R., MOTE, C. R., ROBINSON, R. B. (1994). Thermodynamics of struvite formation, Transactions American Society Agricultural Engineers, 37(2), str. 617-621.
- BURJA S. (2007). Vloga kemijskih elementov v organizmu. Misterij, december (2007). Dostopno na: [http://misteriji.si/userfiles/File/Elementi/15%20Fosfor%20\(2007-12.%20Nr.13\).pdf](http://misteriji.si/userfiles/File/Elementi/15%20Fosfor%20(2007-12.%20Nr.13).pdf); (citirano: 14.1. 2018)
- BURNS, J. R., and FINLAYSON, B.. (1982). Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures, Journal Urology, str. 128, 426-428.
- CELEN, I.; TÜRKER, M. (2001). Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. Environmental Technology, v. 22, n. 11, str. 1263-1272
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.O., WHITE, S. (2009). "The story of phosphorus: Global food security and food for thought". Global Environmental Change. 19 (2): str. 292–305.
- DUNLEVEY J., LAING, M. (2008). Struvite infection calculi in dogs: problems with urinary calculus identification, and the value of the results. S. Afr. j. sci. vol.104: str. 11-12
- ETTER, B. (2009). Optimization of low-cost struvite recovery. (= Master thesis). Swiss Federal Institute of Technology Lausanne (EPFL). Dostopno na: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20980038> (citirano 29. 9. 2017)
- FAO (2000). Forecasting Long-term Global Fertiliser Demand
- FATTAH, (2016). Long-term operation of a pilot scale reactor for phosphorus recovery as struvite from source-separated urine. Dostopno na: [https://www.researchgate.net/publication/307626269\\_Long-term\\_operation\\_of\\_a\\_pilot-scale\\_reactor\\_for\\_phosphorus\\_recovery\\_as\\_struvite\\_from\\_source-separated\\_urine](https://www.researchgate.net/publication/307626269_Long-term_operation_of_a_pilot-scale_reactor_for_phosphorus_recovery_as_struvite_from_source-separated_urine) (citirano 17. 1. 2018)
- FILLIPPELI G.M (2002) The Global Phosphorus Cycle. Reviews in Mineralogy and geochemistry 48: str. 391 – 425
- FURLAN (1981) v ZUPAN M., GRČMAN, H., KOČEVAR, H. Navodila za vaje iz pedologije. BTF, UL. Dostopno na: [file:///C:/Users/Uporabnik/Downloads/ulj\\_ntf\\_ge1\\_ped\\_vaj\\_fosfor\\_in\\_kalij\\_v\\_tleh\\_01.pdf](file:///C:/Users/Uporabnik/Downloads/ulj_ntf_ge1_ped_vaj_fosfor_in_kalij_v_tleh_01.pdf); (citirano 14.1. 2018)
- GARCIA-BELINCHÓN, C.; RIECK, T.; BOUCHY, L.; GALÍ, A.; ROUGÉ, P.; FÀBREGAS, C. (2013). Struvite recovery: pilot-scale results and economic assessment of different scenarios. Water Practice and Technology, v. 8, n. 1, str. 119-130
- GARCIA, PI T., MIRANDA, S. L., GUERRERO, M. C., ROY. B. O. (2010) Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 27 (2010) str. 573.
- GÖTZE, J.(2012). Application of Cathodoluminescence Microscopy and Spectroscopy in Geosciences. Microsc. Microanal. [online]. Dostopno na: <http://www.geology.wisc.edu/~johnf/g777/MM/Gotze-2012.pdf> (citirano 14. 1. 2018).
- HARRISON, M. L.(1999). Source Reduction of Nutrients from Abattoir Wastewater by Struvite Crystallisation, PhD thesis, Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Australia. Kofina, A. N. and Koutsoukos, P. G.

- HAZEN AND SAWYER ENIRONMENTAL ENGINEERS & SCIENTISTS (2010). New process makes asset of phosphorus and nitrogen from wastewater. Dostopno na naslovu: <http://www.hazenandsawyer.com/news/new-process-makes-asset-of-phosphorus-and-nitrogen-from-wastewater> (citirano 20. 12. 2017)
- HELMENSTINE A. M. (2017). Major Classes of Compounds in the Human Body. [online]. Dostopno na naslovu: <https://www.thoughtco.com/chemical-composition-of-the-human-body-603995/>; (Citirano: 13. 1. 2018)
- JASINSKI, S.J. (2018). Mineral resource of the month: phospahte rock. Earth Magazine. Dostopno na: <https://www.earthmagazine.org/article/mineral-resource-month-phosphate-rock> (citirano 16. 1. 2018)
- KEMPE, U. & GÖTZE, J. (2002). Cathodoluminescence (CL) behaviour and crystal chemistry of apatite from rare-metal deposits. Mineral Mag 66, str. 135–156.
- KIM, D.; RYU, H. D.; KIM, M. S.; KIM, J.; LEE, S. I. (2007) Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Materials, v. 146, n. 1-2, str. 81-85
- KIPPENBERGER, C. ( 2001). Materials flow and energy required for the production of selected mineral commodities. Sonderhefte Reihe H - Geol. Jahrb, str. 1-55.
- KONTREC J. s sod.: Formation of Struvite and Newberyite, Coll. Antropol. 29 (2005) 1: str. 289–294
- LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. (2003) Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. Chemosphere, v. 51, n. 4, str. 265-271
- LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. (1999) Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. Waste Management, v. 19, n. 6, str. 409-415
- MACDONAL, G., BANETT, E.M., POTTER, P.P, RAMANKUTTY, N. (2011). Agronomic P imbalances across the world's croplands. PNAS 2011 February, 108 (7) 3086-3091. <https://doi.org/10.1073/pnas.1010808108>
- MAVER, D . (2017). Metodološko pojasnilo bilance fosforja. SURS. Dostopno na: <http://www.stat.si/StatWeb/File/DocSysFile/8406> (citirano 15.12. 2017)
- NELSON, N.O.,MIKKELSEN, R. L., HESTERBERG D. L. (2003). Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. Bioresource Technology, v. 89, n. 3, str. 229-236
- PETRUCCI, R.H., McCREARY, T.W., PERRY, S.S,HILL, J.W. (2006). General Chemistry, 4th Edition
- RATHOD K. (2014). Synthesis and characterization of struvite nano particles. Conference SOLID STATE PHYSICS: Proceedings of the 59th DAE Solid State Physics Symposium 2014, At Tamilnadu, India, Volume: 1665
- REILLY, MICHAEL (2007). "How Long Will it Last?". New Scientist: str. 38–39
- SCHULZE-RETTMER, R. (1999) The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium-ammonium-phosphate. Water Science & Technology, v. 23, n. 4-6, str. 659-667

SHALABY, M.S., EL-RAFIE, SH. (2015). Struvite Precipitation and Phosphorous Removal from Urine Synthetic Solution: Reaction Kinetic Study. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 10 (1): str. 88-97

SIEGRIST, H., GAJCY, D., SULZER, S., ROELEVELD, P., OSCHWALD, R., FRISCHKNECHT, H. (1996) Nitrogen elimination from digester supernatant with magnesium-ammonium-phosphate precipitation. In: Chemical water and wastewater treatment II. Berlin Heidelberg: Springer, str. 457-465

SIEGRIST, H. (1996), Nitrogen removal from digester supernatant - comparison of chemical and biological methods. Water Science & Technology, v. 34, n. 1-2, str. 399-406

SYERS s sod. (2010). A new perspective on the efficiency of phosphorus fertilizer use. Dostopno na: <http://iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/pdf/0088.pdf> (citirano 14. 1. 2018)

TILEY, E.; ETTER, B.; KHADKA, R.; MANANDAR, A.; SHRESTNA, R.R. UDERT, K.M. (2009): Development of struvite reactors for phosphate recovery from urine in the Kathmandu Valley. Mexico: IWA Development Congress.

TOMŠIČ M. (2018). Zakaj je imel Nemeč doma skoraj šest tisoč litrov človeškega urina? Dostopno na: <https://siol.net/digisvet/novice/zakaj-je-imel-ta-nemec-doma-skoraj-6-000-litrov-urina-429959> (citirano 22.1. 2018)

TÜNAY O.; KABDASLI, I.; ORHON, D.; KOLÇAK, S. (1997) Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate in industrial wastewaters. Water Science & Technology, v. 36, n. 2-3, str. 225-228

ULČNIK, M. ŽERJAL, B. BAN, I. (1994). Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov TF. Oddelek za kemijsko tehnologijo, Maribor, Slovenija Kovine, zltine, tehnologija, Vol 28, št.1-2, str.367-370.

Urad RS za kemikalije (2017). Konec uporabe fosfatov v detergentih. Dostopno na: [http://www.uk.gov.si/si/splosno/cns/novica/archive/2012/3/select/porocilo\\_za\\_javnost/article/12016/5361/](http://www.uk.gov.si/si/splosno/cns/novica/archive/2012/3/select/porocilo_za_javnost/article/12016/5361/) (citirano 15.12. 2017)

U.S. Geological survey (2017) Mineral commodity summaries. USCG, Science for changing world. [online]. Dostopno na naslovu: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf> ( Citirano: 13. 1. 2017)

VAN KAUWENBERGH, (2010). World phosphate rock reserves and resources. [online]. Dostopno na: [http://pdf.usaid.gov/pdf\\_docs/Pnadw835.PDF](http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnadw835.PDF) (citirano 5. 1. 2018)

WEBB, K. M. and H. O. E., 1992, Struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) solubility and its application to a piggy effluent problem, Water Science Technology, 26(9-11), str. 2229-2232.

ZDYBIEWSKA, M. W.; KULA, B. (1991) Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method, on the example of some selected waste waters. Water Science & Technology, v. 24, n. 7, str. 229-234

ZUPAN M., GRČMAN, H., KOČEVAR, H. Navodila za vaje iz pedologije. BTF, UL. Dostopno na: [file:///C:/Users/Uporabnik/Downloads/ulj\\_ntf\\_gel\\_ped\\_vaj\\_fosfor\\_in\\_kalij\\_v\\_tleh\\_01.pdf](file:///C:/Users/Uporabnik/Downloads/ulj_ntf_gel_ped_vaj_fosfor_in_kalij_v_tleh_01.pdf); (citirano 14.1. 2018)