



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

MOŽNOSTI UTILIZACE SLOUČENIN DUSÍKU Z KAPALNÝCH SUSPENZÍ GENEROVANÝCH V ODPADOVÉM HOSPODÁŘSTVÍ

POSSIBILITIES OF UTILIZATION OF NITROGEN COMPOUNDS FROM LIQUID SUSPENSIONS GENERATED
IN WASTE MANAGEMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tereza Vajdíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1732/2021 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Studentka: **Bc. Tereza Vajdíková**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Možnosti utilizace sloučenin dusíku z kapalných suspenzí generovaných v odpadovém hospodářství

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše
 - problematika sloučenin dusíku v odpadovém hospodářství
 - odstraňování dusíkatých sloučenin v odpadovém hospodářství
 - možnosti druhotného využití dusíkatých sloučenin z odpadového hospodářství
- 2) Vytvoření teoretického postupu utilizace vybrané formy dusíku
- 3) Laboratorní ověření zvoleného postupu utilizace
- 4) Vyhodnocení a diskuse výsledků
- 5) Doporučení pro budoucí výzkumnou činnost v této oblasti

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Tereza Vajdíková
studentka

Ing. Josef Kalivoda, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá odstraňováním amoniakálního dusíku z odpadů bioplynových stanic s cílem vzniku využitelného produktu. V teoretické části diplomové práce je pozornost věnována odpadovému hospodářství z pohledu bioplynových stanic, problematice dusíku a jeho odstraňování. Diplomová práce obsahuje mimo jiné i teoretické výpočty, které zahrnují distribuční a srážecí křivky. Praktická část se zabývá správností těchto křivek, srážením amonných iontů za vzniku fosforečnanu amonno-hořečnatého a stripováním. Součástí praktické části jsou také kvantitativní a kvalitativní analýzy jednotlivých složek podílejících se na srážení. Odstraňování dusíku bylo provedeno na modelových a reálných vzorcích.

ABSTRACT

This thesis deals with the removal of ammoniacal nitrogen from biogas plant waste to produce a new usable product. In the theoretical part of the thesis, attention is paid to waste management from the perspective of biogas plants, the problem of nitrogen, and its removal. The thesis contains, among other things, theoretical calculations that include distribution and precipitation curves. The practical part deals with the correctness of these curves, as well as the precipitation of ammonium ions to form ammonium magnesium phosphate and stripping. The practical part includes quantitative and qualitative analyses of the individual components involved in precipitation. Nitrogen removal was performed on the model and real samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

Amoniakální dusík, odpadové hospodářství, bioplynové stanice, fugát, odpad, stripování, srážení, struvit, spektrofotometr, Berthelotova metoda

KEY WORDS

Ammonia nitrogen, waste management, biogas plants, fugate, waste, stripping, precipitation, struvite, spectrophotometer, Berthelot method

VAJDÍKOVÁ, Tereza. *Možnosti utilizace sloučenin dusíku z kapalných suspenzí generovaných v odpadovém hospodářství*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/135718>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Josef Kalivoda.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomová práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych tímto poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Josefu Kalivodovi, Ph.D., za podporu, trpělivost a čas věnovaný během vypracovávání mé diplomové práce. Dále panu prof. Tomáši Svěrákovi, CSc., Ing. Ondřeji Křištofovi, Ph.D., Ing. Kateřině Mayerové a Ing. Jiřímu Lindovskému za čas, zkušenosti a podporu, kterou mi během studia věnovali. A v neposlední řadě bych ráda poděkovala svojí rodině.

OBSAH

1 ÚVOD.....	7
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Odpadové hospodářství.....	8
2.2 Bioplynové stanice.....	8
2.2.1 Bioplyn.....	9
2.2.2 Princip tvorby bioplynu.....	9
2.2.3 Faktory ovlivňující vývoj bioplynu.....	10
2.2.4 Odpad z bioplynové stanice.....	11
2.3 Dusík.....	12
2.3.1 Zdroj dusíku a jeho koloběh.....	12
2.3.2 Formy výskytu dusíku.....	13
2.4 Problematika výskytu dusíku v přírodě.....	14
2.4.1 Eutrofizace.....	15
2.5 Problém výskytu dusíku na ČOV.....	15
2.6 Principy odstraňování dusíku.....	16
2.6.1 Fyzikálně-chemické odstraňování.....	16
2.6.2 Biologické odstraňování.....	17
2.7 Legislativní požadavky.....	20
2.8 Druhotné využití dusíkatých sloučenin.....	20
3 TEORETICKÉ VÝPOČTY.....	22
3.1 Amoniakální dusík.....	22
3.1.1 Distribuční diagram.....	22
3.2 Fosfor.....	23
3.2.1 Distribuční diagram.....	23
3.3 Hořčík.....	24
3.3.1 Srážecí křivka.....	24
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – SRÁŽENÍ.....	26
4.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software.....	26
4.1.1 Použité chemikálie.....	26
4.1.2 Použité laboratorní vybavení.....	26
4.2 Srážení struvitu v závislosti na pH.....	27
4.2.1 Provedení experimentu.....	27
4.2.2 Příprava roztoku KH_2PO_4	27
4.2.3 Příprava roztoku NH_4Cl a $\text{Mg}_2\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	28
4.3 Stripování.....	28
4.3.1 Postup experimentu.....	28
4.3.2 Modelové vzorky.....	28

4.3.3	Reálné vzorky.....	29
4.4	Separace vysráženého struvitu.....	30
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – ANALÝZA.....	30
5.1	Postup stanovení amoniakálního dusíku.....	30
5.1.1	Metodika stanovení amoniakálního dusíku.....	30
5.1.2	Postup stanovení experimentálních vzorků.....	34
5.2	Postup stanovení fosforu.....	36
5.2.1	Metodika stanovení fosforu.....	36
5.2.2	Postup stanovení experimentálních vzorků.....	37
5.3	Postup stanovení hořčíku.....	37
5.3.1	Metodika stanovení fosforu.....	37
5.3.2	Postup stanovení experimentálních vzorků.....	38
5.4	Postup identifikace vysráženého struvitu.....	38
5.4.1	Mikroskopie.....	38
5.4.2	Důkazové reakce.....	38
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	40
6.1	Srážení v závislosti na pH: NH_4^+	40
6.2	Srážení v závislosti na pH: PO_4^{3-}	42
6.3	Srážení v závislosti na pH: Mg^{2+}	43
6.4	Kvalitativní analýza krystalů.....	46
6.5	Mikroskopie krystalů.....	48
6.6	Změny koncentrace NH_4^+ při stripování.....	49
6.6.1	Průběh změn koncentrace v první nádobě.....	49
6.6.2	Změny koncentrace v druhé nádobě.....	50
6.7	Změny koncentrace PO_4^{3-} při stripování.....	50
6.8	Změny koncentrace Mg^{2+} při stripování.....	51
6.9	Mikroskopické a kvalitativní ověření.....	52
7	ZÁVĚR.....	55
8	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	56
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	59
10	PŘÍLOHY.....	60

1 ÚVOD

Bioplynové stanice zpracovávají různé odpadní materiály přírodního typu prostřednictvím anaerobní digesce. Organická hmota je za nepřístupu vzduchu zpracovávána anaerobními bakteriemi za vzniku bioplynu. Vývin bioplynu probíhá ve fermentorech a částečně i v defermentorech. Poté se zbylá hmota převede do skladovacích jímek. Zaužívaným termínem pro zbylou hmotu je digestát. Jedná se o odpad, který se skládá ze dvou částí, a to ze separátu a fugátu. Separátem se především rozumí pevná část a fugátem část kapalná.

V této práci je pozornost věnována fugátu. Z praxe i literatury vyplývá, že hodnota amoniakálního dusíku v digestátu je značně vysoká a dosahuje až několika jednotek g/l. Odstraňování dusíku z kapalných odpadů by mohlo přispět ke snížení zatížení životního prostředí tímto nutrientem.

Předkládaná diplomová práce má za cíl v teoretické části podat ucelený přehled informací o problematice výskytu dusíku v přírodě, na čistírnách odpadních vod a o způsobech jeho odstraňování. Je zde také popsáno odpadové hospodářství ve spojení s bioplynovými stanicemi. Součástí teoretické části jsou teoretické výpočty srážecí křivky pro hořčík a distribučních diagramů pro amoniakální dusík a fosforečnany.

Hlavním cílem diplomové práce je výzkum a praktické prověření procesu srážení amoniakálního dusíku ve formě struvitu. Praktická část je rozdělena na dvě části. V první části je pozornost věnována srážení v závislosti na pH s cílem potvrdit správnost teoretického výpočtu srážecí křivky. Druhá část se zaměřuje na srážení struvitu za pomoci laboratorní simulace stripovacího procesu. Zde je dusík separován z modelových i reálných vzorků. Součástí praktické části jsou také kvantitativní analýzy jednotlivých komponent podílejících se na srážení a také kvalitativní analýza struvitu. Největší pozornost je věnována stanovení amoniakálního dusíku prostřednictvím UV-VIS spektrofotometru za použití Berthelotovy metody.

Výsledky této práce by mohly výrazně pomoci při realizaci procesů separace dusíku z odpadů bioplynových stanic.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Odpadové hospodářství

Odpadovým hospodářstvím se dle zákona č. 541/2020 Sb., Zákon o odpadech označuje činnost, která se zaměřuje na předcházení vzniku odpadu, na nakládání s odpadem, na následnou péči o místo, kde je odpad trvale uložen, zprostředkování nakládání s odpady a kontrola těchto činností [1].

Problémy s odpady úzce souvisí s životním prostředím. Mohou ovlivňovat kvalitu půdy, vzduchu i vody. Dopady na životní prostředí se mohou projevit okamžitě, některé až po letech a mohou být dočasné, nebo trvalého charakteru [2].

Všechny odpady mohou vznikat výrobní i nevýrobní (spotřebitelskou) činností dnešní společnosti. Podle zákona o odpadech se za odpad označuje každá movitá věc, které se osoba zbavuje, má úmysl nebo povinnost se jí zbavit. Původcem odpadu je pak každý, při jehož činnosti vzniká odpad, podnikající fyzické nebo právnické osoby, které provádí úpravu odpadů a v neposlední řadě i obec, a to od okamžiku, kdy osoba odloží odpad na místo obcí k tomuto účelu určenému [1, 2].

Odpady se dělí na jednotlivé druhy podle různých kritérií a vlastností, jako je například původ, vznik, hospodářské obory, vliv na prostředí a člověka, způsob zneškodňování aj. Běžně se však rozčleňují podle základních fyzikálních vlastností (tuhé, kapalné, plynné nebo směsné), podle základních oborů hospodářské činnosti neboli zdrojů (průmyslové, stavební, zemědělské, komunální, skrývky z povrchové těžby, kaly z ČOV a ostatní) a také podle vlivu na životní prostředí (ostatní a zvláštní) [2].

Hlavním cílem odpadového hospodářství je předcházení vzniku odpadu. Pokud vzniku odpadu nelze předejít, je žádoucí odpad recyklovat, nebo jinak alternativně využít. Pokud není možné jiné využití, tak odpad zlikvidovat [1]. V roce 2020 byl Evropskou komisí navržen nový akční plán cirkulačního hospodářství s cílem dosáhnout účinného využívání zdrojů, snížení produkce odpadu a zlepšení ekonomické a environmentální udržitelnosti ve vzájemné spolupráci s hospodářskými činiteli, spotřebiteli, občany a organizacemi občanských společností [3, 4].

2.2 Bioplynové stanice

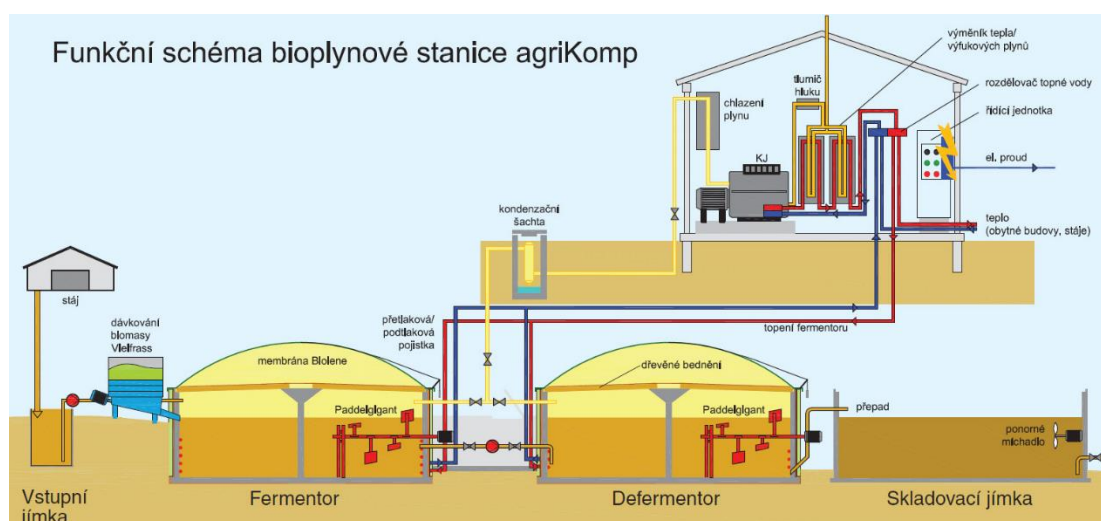
Bioplynové stanice se zaměřují na výrobu elektrické energie z bioplynu. Bioplyn vyrábí zpracováním různých typů přírodních materiálů. Patří sem především materiály získané z vedlejší produkce z rostlinné výroby, exkrementy z chovů hospodářských zvířat, ale také cíleně pěstované energetické rostliny. Dalším zdrojem materiálů pro výrobu bioplynu je potravinářský průmysl, u kterého je rovněž produkováno velké množství zbytkové biomasy. Lze také použít biologicky rozložitelné komunální odpady.

Podle původu produkce lze biomasu rozdělit do dvou základních skupin – na záměrně pěstovanou a odpadní.

Do odpadní biomasy patří odpady ze živočišné výroby (exkrementy hospodářských zvířat, odpady mléčnic apod.), rostlinné zbytky z údržby krajiny a ze zemědělské prvovýroby (obilná sláma, kukuřičná a řepková sláma, odpady ze sadů a vinic apod.), organické odpady

z potravinářských a průmyslových výrob (jatečné odpady, mlékárenské odpady, dřevařské odpady apod.), biologicky rozložitelné komunální odpady (kaly z čistíren odpadních vod, odděleně sbíraný papír, kuchyňské odpady, odpady z tržišť apod.), lesní odpady (pařezy, větve, kůra aj.).

Do záměrně pěstované biomasy se řadí energetické plodiny, jako je čirok, šťovík nebo chrastice rákosovitá, dále olejiny z nich je nejvýznamnější řepka olejná, a v poslední řadě cukrová řepa, obilí, brambory, cukrová třtina [5, 6].



Obr. 1: Schéma bioplynové stanice Agricom [7]

2.2.1 Bioplyn

Bioplyn se řadí mezi obnovitelné zdroje a má širokou škálu využití. Lze ho použít k pohonu vozidel, k výrobě elektrické energie a tepla za pomoci kogeneračních jednotek, k přímé výrobě elektrické energie palivovými články aj. [5].

2.2.2 Princip tvorby bioplynu

V posledních letech dochází k rozmachu bioplynových stanic využívajících principu řízené anaerobní digesce. Vedle termínu anaerobní digesce se v odborných literaturách uvádí anaerobní fermentace, metanové kvašení (fermentace), biogasifikace aj. Tyto uvedené termíny však mají stejný význam.

Principem je zpracování a stabilizace různých druhů organických materiálů mikroorganismy za pomoci metanizace. Směsná kultura určitých mikroorganismů postupně rozkládá organickou hmotu za nepřístupu vzduchu. Během tohoto procesu dochází k transformaci hmoty na čistou energii – tzv. bioplyn, který je obvykle složen z 55–60 % CH_4 a 30–35 % CO_2 . Konečnými produkty metanové fermentace jsou plyny (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S), vzniklá biomasa, nerozložený organický zbytek.

Fermentace je složitý biologický proces, který se skládá z mnoha dalších na sebe navazujících kroků. Pro snazší pochopení lze proces zjednodušit rozdělením do čtyř základních fází. Tyto fáze na sebe přesně navazují, neboť produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem další skupiny. Výpadek jedné skupiny mikroorganismu může způsobit poruchy v celém systému [5, 6].

2.2.2.1 Hydrolýza

Hydrolýza je první fází metanové fermentace. Dochází zde k rozkladu makromolekulární organické hmoty (proteiny, lipidy, polysacharidy) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě. Na rozkladu se podílejí především fermentační bakterie, které jsou schopné produkovat extracelulární hydrolytické enzymy, jejichž role je při rozkladu klíčová [5].

2.2.2.2 Acidogeneze

V druhé fázi dochází k dalšímu rozkladu získaných nízkomolekulárních látek na jednodušší organické látky, jako kyseliny, alkoholy, CO₂, H₂ aj. Tyto látky vznikají působením acidogenních bakterií. Ty jsou schopny produkty z hydrolýzy fermentovat v závislosti na parciálním tlaku vodíku. V případě nízkého parciálního tlaku dochází k produkci kyseliny octové, CO₂, H₂, zatímco při vyšším parciálním tlaku se tvoří vyšší mastné kyseliny, ethanol, kyselina mléčná aj. [5].

2.2.2.3 Acetogeneze

Produkty z třetí fáze jsou dále oxidovány acetogenními mikroorganismy na kyselinu octovou, CO₂ a H₂ [5].

2.2.2.4 Metanogeneze

Metanogeneze je poslední fází anaerobní digesce. Za pomoci metanogenních mikroorganismů dochází k tvorbě metanu. Substrátem jsou jednoduhlíkaté látky, jako je methanol, methylaminy, kyselina mravenčí, kyselina octová, CO, CO₂ a H₂ [5].

2.2.3 Faktory ovlivňující vývoj bioplynu

2.2.3.1 Kyslík

Metanové bakterie patří mezi striktní anaeroby [6]. Kyslík je může inhibovat, poškodit či dokonce usmrtit již při nepatrném množství. Metanové bakterie nejsou inhibovány okamžitě. Důvodem je, že žijí ve společenství s jinými bakteriemi z předchozích kroků. Některé z nich mohou být fakultativně anaerobními. V případě, že není množství kyslíku velké, jsou tyto bakterie schopny tento kyslík spotřebovat. Tímto způsobem mohou ochránit methanogenní bakterie před poškozením [8].

2.2.3.2 Teplota

Čím vyšší je okolní teplota, tím rychleji probíhají chemické reakce. Toto tvrzení však nezohledňuje biologické a přeměnné procesy. Příkladem je, že teplotní optimum jedné skupiny bakterií podílejících se na procesech látkové výměny nemusí být teplotním optimum druhé skupiny bakterií. V případě nedosažení optimální teploty, nebo jejímu překročení může dojít k zabránění tvorby bioplynu a v extrémních případech i k poškození zúčastněných bakterií. Bakterie lze všeobecně rozdělit do třech skupin, a to na psychrofilní, mezofilní a termofilní. Majoritní část známých metanových bakterií patří do mezofilní skupiny, jejíž teplotní produkční optimum se pohybuje v rozmezí mezi 32–42 °C [8].

2.2.3.3 Hodnota pH

Podobně jako u teploty, tak i optimální hodnoty pH jsou pro bakterie jednotlivých procesních stupňů rozdílné.

Hydrolyzující a acidogenní bakterie mají optimální růst při hodnotě pH 4,5 až 6,3. Mírné zvýšení pH jsou schopné přežít, nicméně jejich aktivita je zpomalena.

Optimální pH acetogenních a metanogenních bakterií se pohybuje v neutrální oblasti 6,8 až 7,5. Výraznějším snížením hodnoty pH například nakupením kyselin z acidogeneze může dojít k zastavení činnosti metanogenních bakterií.

Hodnota pH se uvnitř systému většinou nastavuje samovolně za pomoci kyselých a alkalických produktů vznikajících během látkové výměny [8].

2.2.3.4 Složení a přísun substrátu

Důležitým parametrem, který průběh procesu ovlivňuje je poměr uhlíku a dusíku použitého substrátu. Ideálním poměrem pro dostatečné zásobení bakterií je C:N:P:S = 600:15:5:1 [8].

V případě, že je poměr uhlíku vůči dusíku příliš vysoký, nemůže být uhlík plně přeměněn a systém nemusí být schopen vyrábět bioplyn.

Na druhou stranu i nadbytek dusíku může inhibovat růst bakterií a může vést ke zhroucení celého systému. Důvodem je vznik většího množství NH_3 .

Vedle výše uvedených živin mohou hrát roli také stopové prvky, které mohou zvyšovat methanogenní aktivitu. Mezi tyto prvky patří železo, nikl, kobalt, selen, molybden a wolfram.

Substrát by měl být do fermentoru přiváděn rovnoměrně. V opačném případě by mohlo dojít k zatížení fermentoru [8].

2.2.3.5 Inhibitory

Inhibitory lze rozdělit na dva typy, a to na ty, které se do fermentoru dostaly s přídavkem substrátu a na ty, které vznikají jako meziprodukty z jednotlivých rozkladných kroků. Mezi inhibitory patří čpavek, soli nebo těžké kovy, antibiotika, rozpouštědla, dezinfekční prostředky, herbicidy aj. Tyto látky mohou digesce zabrzdit již v nepatrných množstvích. Fermentační procesy mohou být inhibovány dokonce i nadměrným přídavkem [8].

2.2.4 Odpad z bioplynové stanice

Bioplyn a digestát jsou konečnými produkty bioplynových stanic. Bioplyn, jak už bylo uvedeno výše, je na metan bohatý plyn, který má širokou škálu využití především v energetickém průmyslu. Digestát je substance, která může být použita v zemědělství, nicméně jeho působení na půdní prostředí je dosud znalostně limitováno.

2.2.4.1 Digestát

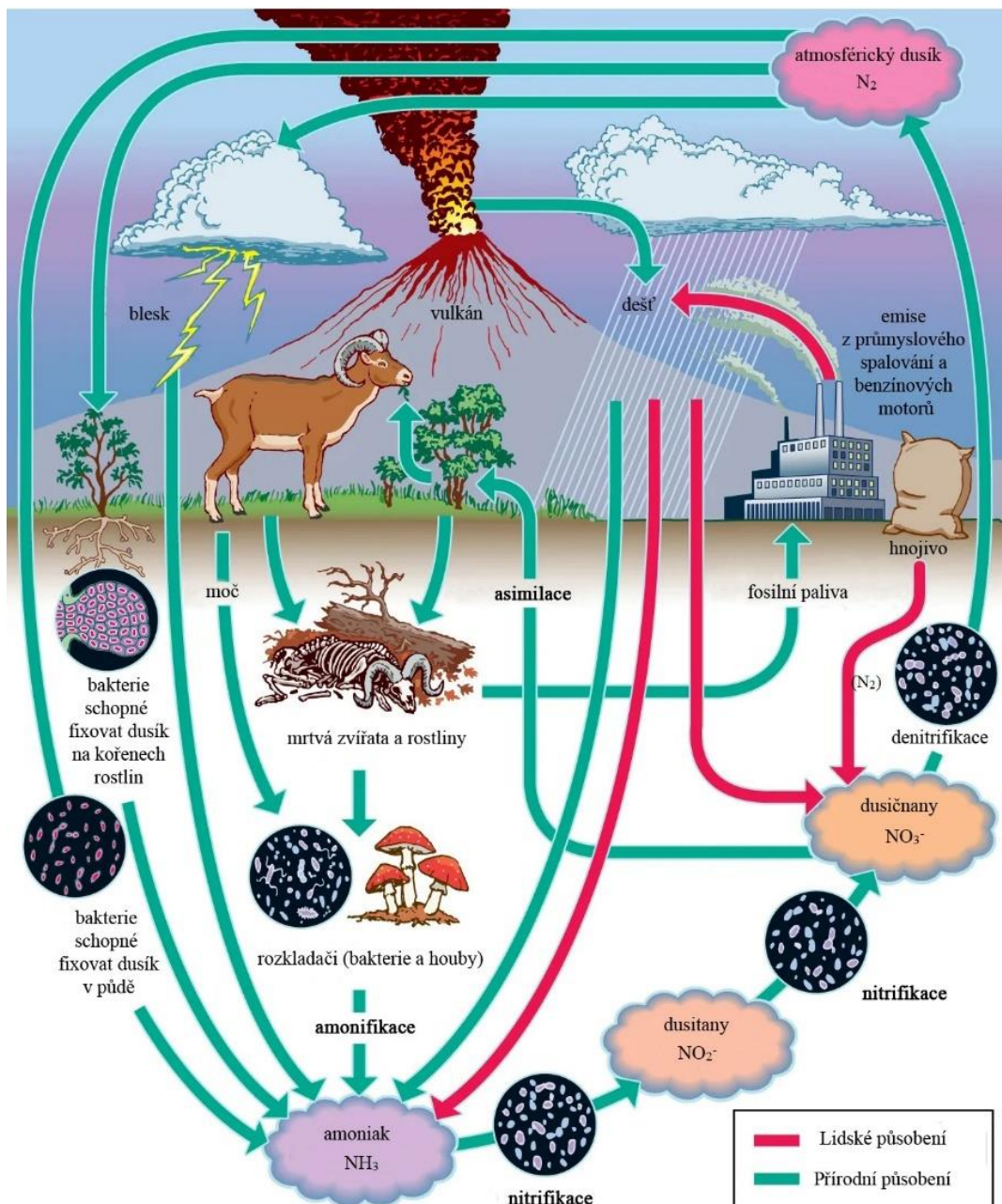
Digestát se skládá ze dvou složek, a to ze separátu a fugátu. Separát je tuhá část digestátu, kterou lze oddělit fyzikálními cestami a fugát je kapalný podíl digestátu. Digestát lze rozdělit také podle vstupních surovin, podle obsahu sušiny nebo způsobu použití.

2.2.4.2 Dusík v digestátu

Digestát obsahuje vyšší koncentrace amoniakálního dusíku – jednotky g/l. Tato proměnná je výrazně ovlivněna vstupními surovinami a procesem digesce [9].

2.3 Dusík

2.3.1 Zdroj dusíku a jeho koloběh



Obr. 2: Koloběh dusíku [10]

Dusík (N) je pro rostliny životně důležitý prvek. Je klíčovým faktorem zejména pro jejich růst a produktivitu. Nicméně, molekulární dusík N_2 , který je obsažen v atmosféře, nemůže být rostlinami využíván, dokud není přeměněn na reaktivní sloučeniny, jako je NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- nebo NO_3^- [11]. Proces přeměny atmosférického dusíku na výše zmíněné sloučeniny se děje za pomoci bakterií, které jsou přítomny v půdě a také na kořenech bobovitých rostlin.

Sloučeniny dusíku je možné rostlinám poskytnout ve formě hnojiv, jejichž hlavní složkou jsou dusičnany, ale v menším množství se zde nachází i amoniakální dusík, močovina a aminy. Současná hnojiva obsahují vyšší procento dusíku za účelem zvýšení zemědělské produkce. Zemědělské půdy následně odvádějí přebytečnou dešťovou nebo závlahovou vodu do tekoucích řek nebo do stojatých útvarů, jako jsou například jezera. Odváděná voda je díky aplikaci hnojiv obohacena o dusíkaté sloučeniny, což vede k přebytku dusíku vstupujícího do vodního systému.

Zdrojem přebytečného dusíku není pouze aplikace hnojiv na zemědělská pole, ale zdrojem mohou být také průmyslové, komunální a obytné oblasti [12].

2.3.2 Formy výskytu dusíku

Dusík obsažený v odpadních vodách může být, jak anorganického původu, tak i organického. Mezi nejčastější formy dusíku, které se v odpadních vodách nacházejí patří plynný dusík (N_2), amoniakální dusík, dusitany, dusičnany a bílkoviny.

Dusík obsažený v organických sloučeninách se přibližně ze 60 % vyskytuje ve formě amonného kationtu.

Dusík se do povrchových vod dostává zejména z atmosférických srážek a ze splachů ze zemědělských půd. Ze splachů pochází méně než 20 % dusíku. Průmysl a rybníkářství tvoří v porovnání s předchozími zdroji minoritnější část [13].

2.3.2.1 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík je hojně zastoupen téměř ve všech typech vod. Může být organického, i anorganického původu. Amoniakální dusík organického původu vzniká rozkladem organických dusíkatých látek. Do odpadních a splaškových vod se organický amoniakální dusík dostává ze zemědělských výroby. Amoniakální dusík anorganického původu se do vod dostává například během tepelného zpracování uhlí. Dále může vznikat redukcí dusitanů a dusičnanů.

Ve vodě se amoniakální dusík vyskytuje v závislosti na pH a teplotě ve dvou formách, a to ve formě NH_3 a formě NH_4^+ . Plynný amoniak neboli NH_3 je molekulární, nedisociovaná forma amoniakálního dusíku, zatímco forma NH_4^+ je disociovaná a iontového charakteru.

Koncentrace amoniakálního dusíku v atmosférických vodách se obvykle pohybuje v desetinách mg/l, zatímco v průmyslových oblastech může vzrůst až na jednotky mg/l. Organicky znečištěné vody obsahují amoniakální dusík v desítkách mg/l. U podzemních vod, které jsou v kontaktu s ropnými vodami může koncentrace přesáhnout 100 až mg/l.

Co se týče čistých povrchových vod, obvykle obsahují stopové množství, maximálně desetinu mg/l amoniakálního dusíku. Taktéž koncentrace amoniakálního dusíku v podzemních vodách nepřesahuje 0,1 mg/l. U mořské vody se koncentrace mění v závislosti na hloubce. Ve svrchních vrstvách jsou obsaženy pouze desítky $\mu\text{g/l}$ amoniakálního dusíku, zatímco ve větších hloubkách koncentrace může vzrůst až na jednotky mg/l.

Výskyt amoniakálního dusíku ve vodách je ukazatelem jejich chemického složení, a díky jeho koncentraci lze určit, zdali dochází k vypouštění odpadních vod do vod povrchových.

Za aerobních podmínek prostřednictvím biochemické oxidace přechází na dusíkaté sloučeniny vyšších oxidačních stupňů (viz. kapitola Nitrifikace) [14].

Amoniak NH_3 je toxicky primárně pro lidi, ryby a koryše. Je extrémně škodlivý pro životní prostředí. Podporuje rychlý růst řas a sinic, což v konečném důsledku může poškodit vodní ekosystém (viz. Eutrofizace.) [15].

2.3.2.2 Dusitany

Dusitany jsou soli kyseliny dusité (HNO_2) [16]. Dusitany jsou toxičtější než dusičnany. Dusitany nacházející se v pitné vodě jsou zodpovědné za zdravotní problémy, zejména za poškození jater, a v nejhorších případech způsobují i rakovinu.

Enzymatickou nebo chemickou reakcí dusitanů s aminy dochází ke vzniku silných karcinogenů, známých jako nitrosaminy [17]. Ty vznikají sloučením dusitanů s aminy. Nejvyšší mezní hodnotou koncentrace dusitanů v pitné vodě je 0,5 mg/l [16].

2.3.2.3 Dusičnany

Dusičnany jsou soli kyseliny dusičné (HNO_3) [16]. V poslední době došlo ke značnému zvýšení koncentrací dusičnanů v pitné vodě. Znečištění pitné vody dusičnany je způsobeno především nadměrnou aplikací dusíkatých hnojiv a zavlažováním rostlin odpadními vodami bohatými na amoniakální dusík, které jsou vypouštěny z čistíren odpadních vod [18].

Dusičnany v porovnání s dusitany nejsou tak toxické. Problémem je však to, že se v našem těle dokážou na nebezpečné dusitany přeměnit [16].

Dusitany a dusičnany obsažené v pitné vodě se v těle mohou vázat na hemoglobin, což následně vede k nedostatku kyslíku v těle. Tento jev se nazývá methemoglobinémie (MHB) a postihuje především kojence do 6 měsíců. V případě, že je koncentrace methemoglobinu v krvi vyšší než >10 % dochází k cyanóze („*syndrom modrého dítěte*“).

Dále jsou dusičnany v zažívacím traktu zodpovědné za tvorbu N-nitrososloučenin. Tyto sloučeniny jsou považovány za karcinogeny a předpokládá se, že mohou způsobovat širokou škálu nádorů.

Vyšší koncentrace nitrátu také snižují schopnost vstřebávání jódu v těle, který je důležitý pro správnou funkci štítné žlázy [17].

Světová zdravotnická organizace (WHO) stanovila maximální koncentraci dusičnanů v pitné vodě na 50 mg/l a pro kojence 10 mg/l [16, 18].

2.4 Problematika výskytu dusíku v přírodě

Lidská činnost má negativní vliv, jak na koloběh živin, tak i na kvalitu vody. Mezi tyto významné živiny patří nejen dusík, ale také i fosfor. V dnešní době je zemědělská produkce zcela závislá na množství použitých hnojiv a pesticidů. Hnojiva v porovnání s jinými chemikáliemi obsahují ve své struktuře hlavně dusík. Ze všech aplikovaných hnojiv je plodinami absorbováno pouze 40–70 % sloučenin dusíku. Nevyužité zbytky dusíkatých hnojiv jsou z půd odváděny do povrchových a podzemních vod, čímž dochází k jejich akumulaci ve vodách. V obou případech však dochází ke zvyšování koncentrace dusíků ve vodě, což může mít negativní vliv na lidské zdraví. Zvýšená koncentrace dusíkatých sloučenin ve vodách, konkrétně koncentrace amoniakálního dusíku, dusitanů a dusičnanů je škodlivá nejen pro člověka, ale také i pro vodní živočichy [12].

Fosfor je do vodního prostředí dodáván jako směs rozpustného a nerozpustného fosforu. Jedinou formou fosforu, kterou dokážou bakterie, řasy a rostliny asimilovat, jsou ortofosforečnany. Tyto ortofosforečnany se mohou ve vodním sloupci objevovat již v rozpuštěné formě, nebo se do vodního sloupce mohou uvolňovat pomocí chemické nebo enzymatické hydrolýzy sloučenin fosforu či postupnou utilizací sedimentu mikrobiálními společenstvími [19].

2.4.1 Eutrofizace

Nadměrná koncentrace živin konkrétně dusíku a fosforu ve vodních společenstvích má za následek růst řas a sinic na povrchu vod. Tento jev se nazývá eutrofizace. Nárůst řas způsobí pokrytí vodní hladiny čímž dojde ke snížení kyslíku ve vodě a zabránění průchodu slunečního záření do hlubších vrstev. Hlavním problémem, který nárůst řas a sinic způsobuje, je vyčerpání rozpuštěného kyslíku ve vodách. Nízký obsah rozpuštěného kyslíku způsobuje úbytek vodních živočichů. Sinice a jiné škodlivé mikroorganismy produkují toxiny, které mohou být nebezpečné pro člověka a hospodářská zvířata [12, 19].

Z lidského pohledu je žádoucí minimalizovat či dokonce zabránit nadměrnému obohacování vod živinami, za účelem estetiky a udržení produktivity preferovaných živočišných druhů [19].



Obr. 3: Uhynulé ryby v Dyji [20]

V červenci 2022 v řece Dyji uhynulo přes 40 tun ryb. Důvodem byl nedostatek kyslíku. Kombinace přemnožení sinic, horka a nízkého průtoku způsobilo nedostatek kyslíku, které vedlo k udušení ryb [20].

2.5 Problém výskytu dusíku na ČOV

Přítomnost dusíku s fosforem na čistírnách odpadních vod může vést za určitých okolností, jako jsou anaerobní podmínky, vyšší koncentrace amoniakálního dusíku a přítomnost hořčíku, ke vzniku krystalů fosforečnanu amonno-hořečnatého $MgNH_4PO_4$. Tento komplex je také znám pod názvem *struvit*. Krystaly struvitu jsou velmi pevné a mechanicky těžko odstranitelné [21]. Jejich vznik způsobuje problémy v mnoha částech technologií,

a to v anaerobních fermentorech, ve spojovacích elementech potrubních řádů, čerpadlech, ventilech, ve vnitřních čerpacích komponentech, výměnících tepla aj. V konečném důsledku může vznik struvitu vést k silnému omezení průtoku potrubím nebo k ucpání zařízení [22].

Při vhodných podmínkách může dojít ke vzniku a ulpívání $MgNH_4PO_4$ již během několika měsíců provozu. Nejčastěji se tvoří při recirkulaci kalové vody, protože kalová voda obsahuje vyšší koncentrace amoniakálního dusíku a fosforečnanů a rovněž se její hodnota pH pohybuje v alkalické oblasti. Tvorba struvitu může být ovlivněna několika faktory, jako je obsah rozpuštěného oxidu uhličitého nebo koncentrací křemičitanů. Vyšší koncentrace křemičitanů mohou tvorbu struvit potlačit [12].



Obr. 4: Potrubí se struvitem [22]

2.6 Principy odstraňování dusíku

Dusík se z odpadních vod může odstraňovat pomocí biologických nebo fyzikálně-chemických metod [13]. K odstranění dusíku z vod se nejčastěji využívají biologické metody. Ve srovnání s fyzikálně-chemickými metodami jsou biologické metody využívány pro jejich ekologickou povahu a nákladovou efektivitu [17]. Nicméně, fyzikálně-chemické metody se nejčastěji využívají při odstraňování dusíku z problematických průmyslových odpadních vod, neboť zde nelze aplikovat biologické postupy odbourání [13].

2.6.1 Fyzikálně-chemické odstraňování

Existuje několik fyzikálně-chemických způsobů, jakými lze dusík z odpadních vod odstranit. Nejčastěji se používá chlorace do bodu zvratu, iontová výměna, membránová separace nebo stripování amoniaku [13].

2.6.1.1 Chlorace do bodu zvratu

Při chloraci se amonné ionty obsažené v odpadní vodě oxidují na plynný dusík, který je uvolňován do atmosféry. Nevýhodami této metody jsou vysoké provozní náklady a tvorba toxických chlorovaných uhlovodíků (například chloroform $CHCl_3$), které vznikají během reakce s organickými sloučeninami. Chlorované organické sloučeniny jsou považovány za lidské karcinogeny [13, 23].

2.6.1.2 Iontová výměna

Hlavním principem této metody je iontová výměna mezi iontoměničem (katexem) v nádrži a odpadní vodou, která v ní protéká. Z vody jsou amonné ionty odstraňovány tak, že se naváží na povrch vhodného sorbentu – velmi často na povrch přírodních nebo syntetických pryskyřic.

Iontoměniče se dělí podle schopnosti regenerace. Iontoměniče schopné regenerace jsou regenerovány prostřednictvím roztoků solí. Problémem těchto iontoměničů je, že po jejich regeneraci vytéká z nádrže výluh s vysokou koncentrací amonných iontů. Oproti tomu iontoměniče jako jsou například přírodní zeolity, regenerovat nelze a po skončení jejich životnosti jsou tyto materiály odstraňovány spolu s kalem z ČOV [13].

2.6.1.3 Stripování amoniaku

Amoniakální dusík se ve vodě může nacházet ve dvou formách, a to v iontové formě NH_4^+ a ve formě amoniaku NH_3 . To, která z forem bude převládat určuje hodnota pH [23]. Stripování nebo též desorpce nebo také odvětrávání amoniaku je metoda, která vyžaduje zvýšení hodnoty pH nad úroveň 11, aby se dosáhlo stavu, kdy většina amonných iontů NH_4^+ se převede na ve vodě fyzikálně absorbovaný amoniak NH_3 , který je následně vytěšňován desorpčním médiem, kterým bývá obvykle skrápěcí voda nebo vzduch, které je aplikováno ve věžovém desorpčním reaktoru [13].

Metoda má však několik problémů a nevýhod. Proces je závislý na teplotě a během chladnějšího počasí by technologie mohla zamrznout. Dále je metoda závislá na vysoké intenzitě aerace (cca 3 m³ vzduchu na 1 litr amoniaku). Během procesu může dojít k ucpaní věže vysráženými uhlíčitany. Metoda nedokáže efektivně odstranit nízké koncentrace amoniaku, avšak odpadní vody s vysokým indexem znečištění jsou touto metodou úspěšně čištěny [13, 23].

2.6.1.4 Membránová separace

Dalším způsobem odstranění rozpuštěných dusíkatých sloučenin z vody je použití membránové separace, která funguje na principu reverzní osmózy. Tato metoda je energeticky nákladná, neboť je nutno proces osmózy realizovat v režimu s poměrně vysokým přetlakem [13].

2.6.2 Biologické odstraňování

K odstranění dusíku z vod se nejčastěji využívají biologické metody. Ve srovnání s fyzikálně-chemickými metodami jsou biologické metody využívány pro jejich ekologickou povahu a nákladovou efektivitu [17].

Biologické odstraňování dusíku využívá dva hlavní způsoby, a to asimilační a disimilační. Principem asimilační metody je vazba dusíku v buněčné hmotě pomocí produkce buněčných látek. Nejčastěji využívanou metodou odstranění dusíku z odpadních vod je disimilační redukce, která využívá principů nitrifikace a denitrifikace.

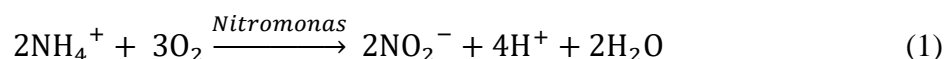
Nejprve je potřeba převést dusík na dusitany a dusičnany prostřednictvím nitrifikace, a ty se následně se pomocí denitrifikace disimilačně zredukuje [13].

2.6.2.1 Nitrifikace

U nitrifikace dochází k oxidaci amoniakálního dusíku přes dusitany až na dusičnany [17].

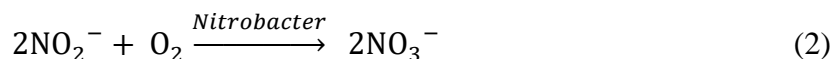
Prvním krokem je oxidace amoniakálního dusíku na dusitan prostřednictvím AOB. Mezi bakterie oxidující amoniakální dusík (AOB) se řadí bakterie rodu *Nitrosomonas* a *Nitrospira*. Převládajícími druhy AOB v odpadních vodách, které jsou také součástí biofilmu a aktivovaného kalu jsou *Nitrosomonas europaea* a *Nitrosomonas oligotropha*, a některé druhy bakterií z rodu *Nitrospira* [24].

Rovnice popisující první krok nitrifikace [17]:

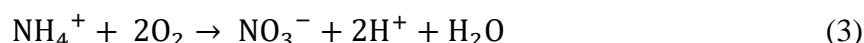


Druhým krokem je oxidace dusitanů na dusičnany za pomoci NOB. Mezi bakterie oxidující dusitany na dusičnany (NOB) spadají bakterie rodu *Nitrobacter* a *Nitrospira*. Tyto rody se běžně využívají v technologiích čistíren odpadních vod [24].

Rovnice popisující druhý krok nitrifikace [17]:



Souhrnnou rovnicí nitrifikace lze zapsat takto [17]:



Z rovnice plyne, že během procesu denitrifikace dochází k uvolňování H^+ , což může vést ke snižování pH.

Nitrifikační bakterie se řadí mezi litotrofní organismy, které jako zdroj uhlíku využívají CO_2 . Jedná se o pomalu rostoucí organismy.

Rychlost nitrifikace je závislá na několika faktorech, a to zejména na koncentraci rozpuštěného kyslíku, teplotě, stáří kalu, hodnotě pH a v neposlední řadě na složení odpadních vod [25].

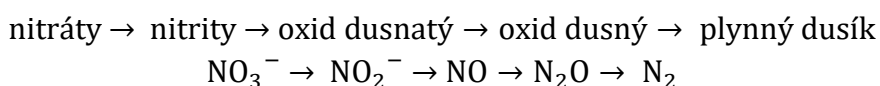
Nitrifikační bakterie jsou obligátně aerobní organismy. Podle rovnice 3 se během nitrifikace spotřebuje 4,33 mg O_2 na každý 1 mg amoniakálního dusíku. Doporučené hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku se v různých studiích liší [17]. Obvykle se však pohybují kolem 2 mg/l. V případě, že by koncentrace rozpuštěného kyslíku byla velmi nízká, došlo by k nahromadění dusitanů v roztoku [25].

Rychlost růstu nitrifikačních bakterií je silně ovlivňována teplotou. Rozdílnou produkci dusičnanu lze zaregistrovat během letního a zimního období. Během zimního období, kdy klesá hodnota vody (pod 10 °C) dochází k poklesu produkce nitrátů, zatímco během letního období jejich produkce roste. Optimální teplota se pohybuje mezi 28 °C až 32 °C [13, 25].

Vyšší stáří kalu zajišťuje vyšší účinnost nitrifikace. Vysoké stáří kalu lze dostáhnout menším odváděním přebytečného kalu ze systému [13].

2.6.2.2 Denitrifikace

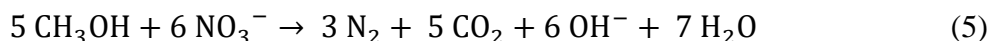
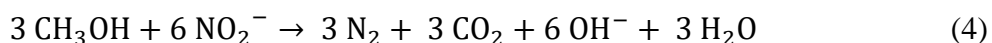
U denitrifikace jsou dusičnany přeměňovány přes dusitany až na plynný dusík nebo na N_2O [7, 24]. U denitrifikace dochází k redukcí dusitanů a dusičnanů, zatímco u nitrifikace dochází k oxidaci, která vede k jejich vzniku. Denitrifikaci provádí široké spektrum mikroorganismů, nejčastěji organotrofní bakterie rodu *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Denitrobacillus*, *Chromobacterium* aj. [25]. Zde je popsána rovnice redukce dusičnanů až na plynný dusík:



Reakce jsou enzymaticky katalyzovány. Nitrátreduktáza katalyzuje nitráty na nitrity. Dále do reakce vstupuje nitritreduktáza, která přemění nitrity na oxid dusnatý. Ten je příslušnými reduktázami katalyzován přes oxid dusný až na plynný dusík [26].

Organismy mohou oxidované formy dusíku využívat dvěma způsoby, a to asimilačně a disimilačně. Cílem asimilačního procesu nitrátů je získání dusíku prostřednictvím amoniaku, který vznikne redukcí dusičnanů. Tento dusík je využíván pro syntézu buněčné hmoty. Zatímco disimilační proces je proces respirace. V případě, že je množství kyslíku omezeno, dochází k přechodu z aerobního dýchání na anaerobní. Dusitanový a dusičnanový dusík se zde účastní anoxických respirací, během kterých zastává funkci konečného akceptoru elektronů, podobně jako molekulární kyslík při oxické respiraci [25, 26].

Schematicky lze denitrifikaci popsat takto [25]:



Z rovnice plyne, že během procesu denitrifikace dochází k uvolňování OH^- , což může vést ke zvyšování pH.

Podobně jako nitrifikace, tak i denitrifikace je ovlivňována teplotou, pH a substrátem. S rostoucí teplotou se rychlost zvyšuje. Rozpětí pH, během kterého denitrifikace probíhá se pohybuje od 6 do 9 [25].

Proces denitrifikace je přirozenou součástí jak suchozemských, tak i vodních ekosystémů. Vyskytuje se v mírných i v tropických půdách, ve sladkovodním i mořském prostředí, v čistírnách odpadních vod, v přírodních a intenzivně obhospodařovaných ekosystémech, skladech hnoje a vodonosných vrstvách. Denitrifikace má pozitivní vliv na odstraňování dusičnanů z odpadních vod. Nicméně, má i negativní dopady, kdy dochází k odstraňování cenných dusíkatých látek z půdy, uvolňování skleníkového plynu N_2O a troposférického polutantu NO [26].

Tab. 1: Souhrnná tabulka podmínek pro nitrifikaci a denitrifikaci [25]

	NITRIFIKACE	DENITRIFIKACE
Mikroorganismy:	litotrofní	organotrofní
Hlavní vstupní sloučenina:	amoniakální dusík	dusičnany
Hlavní výstupní sloučenina:	dusičnany	plynný dusík N ₂
Reakce:	oxidace	redukce
Prostředí:	oxické	anoxické
Uvolňují do prostředí:	ionty H ⁺	ionty OH ⁻
Vliv na pH:	dochází k poklesu	dochází k růstu
Růstová rychlost MO:	pomalá	rychlá
Optimální pH růstu:	7,2–8,2	6,0–9,0

Co se týče biologického odstraňování dusíku na ČOV, tak tento proces může probíhat za použití jednokalového nebo dvoukalového systému. V posledních letech se rozmohlo používání jednokalového systému, ve kterém jedna směsná kultura zaručuje odstraňování organických látek, nitrifikaci i denitrifikaci. Toho lze dosáhnout periodickou změnou oxických a anoxických podmínek [25].

2.7 Legislativní požadavky

Ochrana vod a nakládání s nimi je popsáno v Zákoně č. 254/2001 Sb. Tento zákon je znám také pod názvem „vodní zákon“. Jedná se o dokument, jehož součástí je příloha, která vymezuje *zvláště nebezpečné závadné a nebezpečné závadné látky*. Do těchto kategorií patří látky, které mají nepříznivý účinek na kyslíkovou rovnováhu jako jsou amonné soli nebo dusitany, tak i látky obsahující fosfor v různých formách. Další součástí dokumentu je penalizace za znečištění nejen dusíkem, ale i jinými sloučeninami [27].

Vyšší koncentrace nutrientů zejména dusíku a fosforu vedou k eutrofizaci povrchových vod, tento jev byl již popsán v kapitole Eutrofizace. Za účelem ochrany povrchových vod je dle Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. nařízeno odstraňovat amoniakální dusík u čistíren odpadních vod do 10 000 EO a všechny formy dusíku (N_{celk.}) nad 10 000 EO. Součástí dokumentu je také příloha, která stanovuje přípustné hodnoty znečištění pro odpadní vody vypouštěné z vybraných zemědělských a průmyslových odvětví [28].

Existuje několik způsobů, jakými lze teoreticky zamezit vnosu nutrientů do vodních toků. Příkladem by mohla být separace u zdroje, odstranění před vodním tokem nebo přímo ve vodním toku prostřednictvím vhodné technologie nebo také jejich vhodnou kombinací [29].

2.8 Druhotné využití dusíkatých sloučenin

V současnosti existuje několik metod druhotného využití dusíkatých látek generovaných v odpadovém hospodářství.

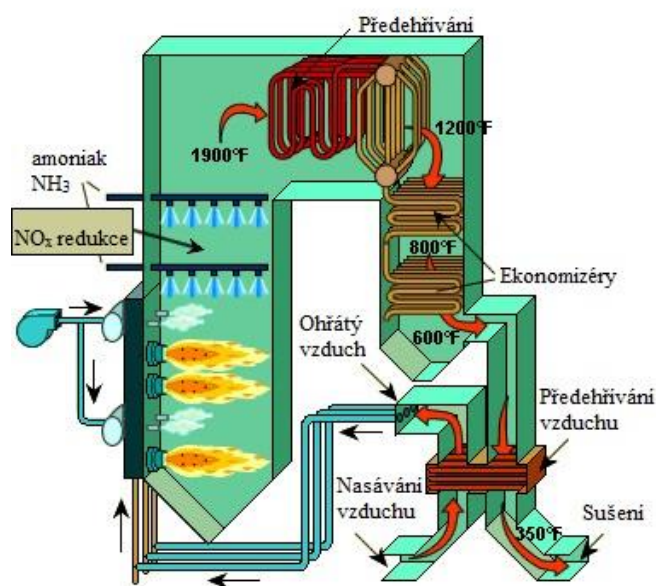
Jednou z nich je využití dusíku v podobě amoniaku. Amoniak může doplňovat plynný vodík jako čisté palivo. V porovnání s plynným vodíkem má amoniak relativně úzkou mez výbušnosti (15–28 % obj. NH₃ oproti 4–75 % obj. H₂) a jeho skladování a přeprava je

bezpečnější. Výhodou použití amoniaku jako paliva je, že se jedná o palivo s nulovými emisemi uhlíku – při optimálním spalení produkuje dusík a vodu. Vytváření nových udržitelných energetických zdrojů vedoucí ke snížení zatížení životního prostředí je v současné době velice atraktivní [30].

Redukční technologie NO_x jsou dalšími možnostmi využití amoniaku. Redukce dusíku je stále žhavým tématem v oblasti tepelné, elektrochemické a fotochemické katalýzy. Termínem NO_x se označují oxidy dusíku (NO , N_2O , NO_2), které primárně vznikají při spalování uhlovodíků za přítomnosti vzduchu. Zásadním antropogenním zdrojem těchto plynů je spalování benzínu v automobilech a spalování fosilních paliv při výrobě elektřiny. Amoniak se zde používá k úpravě spalování a redukcí NO_x na N_2 a vodu H_2O . Existují dva typy realizace, a to za pomoci selektivní katalytické redukce (SCR) a selektivní nekatalytické redukce (SNCR).

V případě SCR je amoniak vstříkován do spalin a následně prochází přes lože katalyzátoru. NH_3 a NO_2 reagují s kyslíkem na katalyzátoru za vzniku N_2 a H_2O . Katalyzátory jsou oxidy kovů (wolfram, vanad, titan).

V případě SNCR je amoniak vstříkován do zóny horkého plynu v peci. Vysoké teplo podporuje tepelné reakce mezi NO_x , kyslíkem a NH_3 za vzniku N_2 a H_2O [31].



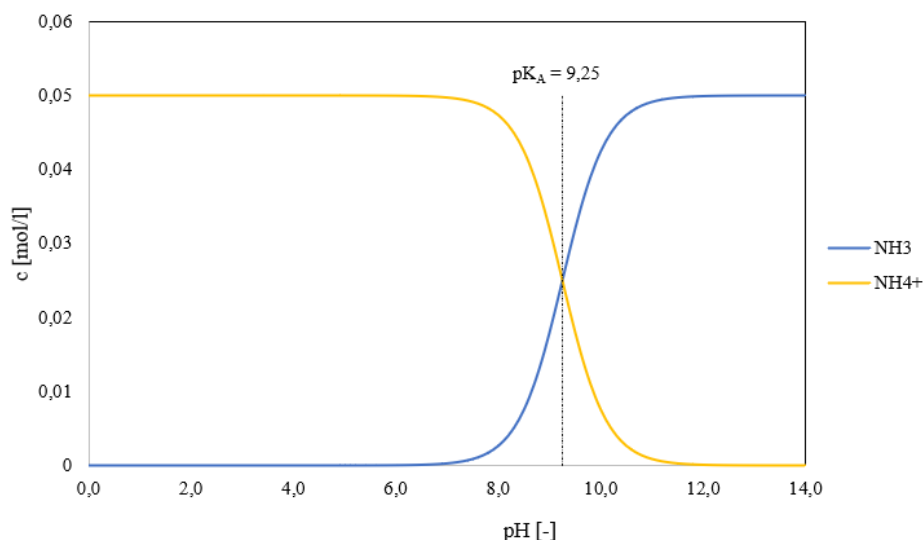
Obr. 5: Příklad technického provedení SNCR systému pro redukcí NO_x [31]

Další možnosti druhotného využití je výroba krystalického hnojiva (struvitu) s pomalým uvolňováním z odpadních vod prostřednictvím krystalizace. Rychlost uvolňování živin (P a N) ze struvitu je v porovnání s jinými hnojivy výrazně pomalejší. Běžná dusíkatá hnojiva uvolňují dusík do půdy rychle, což zapříčiňuje, že pouze 40 % je využito rostlinami a 60 % se ztrácí různými způsoby jako například odpařováním nebo vsakováním do spodních vod. Hnojení dusíkem se považuje za hlavní zdroj emisí NO a N_2O z půd. Skleníkové plyny jako CH_4 , CO_2 , NO , N_2O hrají klíčovou roli při globálním oteplování a v současné době probíhají snahy o snížení těchto plynů. Struvit jakožto dusíkaté hnojivo s řízeným uvolňováním je velmi perspektivním řešením pro minimalizaci emisí z půd a vsakování do spodních vod [32].

3 TEORETICKÉ VÝPOČTY

3.1 Amoniakální dusík

3.1.1 Distribuční diagram



Obr. 6: Distribuční diagram amoniakálního dusíku (vlastní práce autora)

Z distribučního diagramu vyplývá, že v kyselém prostředí se amoniakální dusík vyskytuje v iontové formě NH_4^+ , zatímco v alkalickém prostředí se z roztoku vytěsňuje ve formě NH_3 . Při hodnotě pH 9,25 se formy NH_4^+ a NH_3 nachází v rovnovážném zastoupení. Distribuční diagram znázorňuje principy převodu amoniakálního dusíku z vázané formy NH_4^+ do plynné formě NH_3 a naopak. Tento princip je základním stavebním kamenem stripovacího procesu, který je předmětem experimentální části. Diagram je platný za splnění všech tří níže uvedených podmínek.

První podmínkou je platnost výpočetních vztahu pro výpočet disociačních konstant včetně protolýzy vody:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_1} \quad (6)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{K_1 \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} \quad (7)$$

druhou je podmínka platnosti látkové bilance:

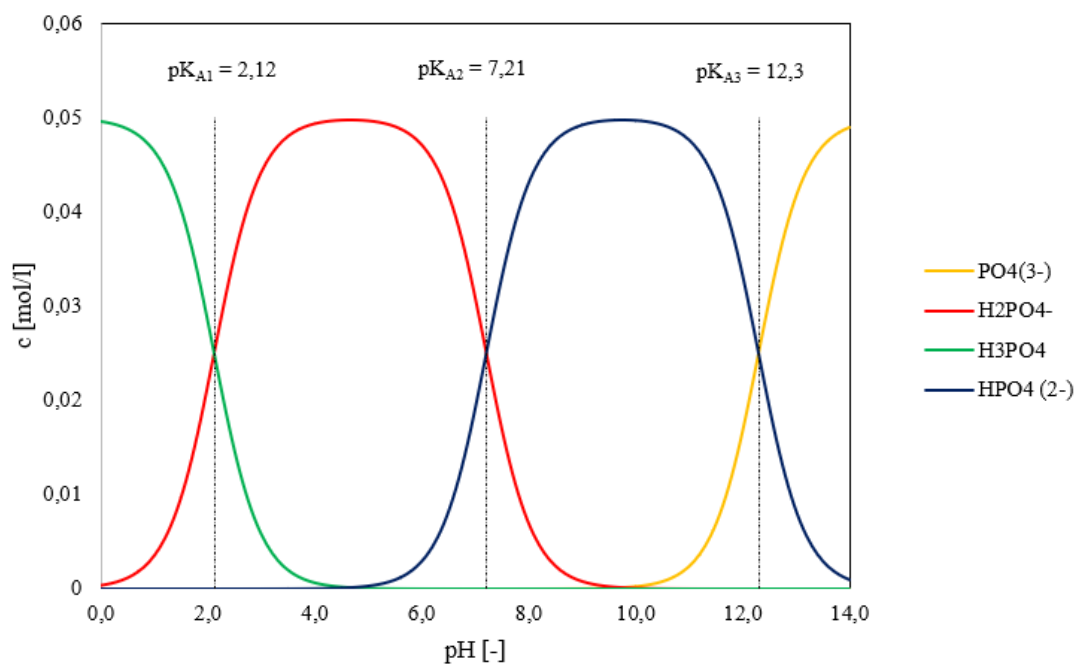
$$c_N = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] \quad (8)$$

a poslední je podmínka elektroneutality:

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \quad (9)$$

3.2 Fosfor

3.2.1 Distribuční diagram



Obr. 7: Distribuční diagram orthofosforečnanů (vlastní práce autora)

Typickými formami orthofosforečnanů jsou: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Výskyt jednotlivých forem orthofosforečnanů závisí na pH okolí. Hodnota pH vody se pohybuje v okolí neutrálního bodu. Při tomto pH se vyskytují převážně ionty $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} . Při hodnotě pH vyšší než 12 se převážně vyskytují ionty PO_4^{3-} .

Limitní koncentrace fosforečnanu a amoniakálního dusíku byla v rámci experimentů 0,05 mol/l, proto i výše uvedené grafy byly vypočítány pro maximální limitní koncentraci 0,05 mol/l.

Podobně jako u předchozího distribučního diagramu, tak i tento diagram je platný za splnění následujících podmínek.

Platnost výpočetních vztahů pro výpočet disociačních konstant včetně protolýzy vody:

$$[H_3PO_4] = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot [H^+]}{K_1} \quad (10)$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{[H_3PO_4] \cdot K_1}{[H^+]} \quad (11)$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{[H_2PO_4^-] \cdot K_2}{[H^+]} \quad (12)$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{[HPO_4^{2-}] \cdot K_3}{[H^+]} \quad (13)$$

Podmínka platnosti látkové bilance:

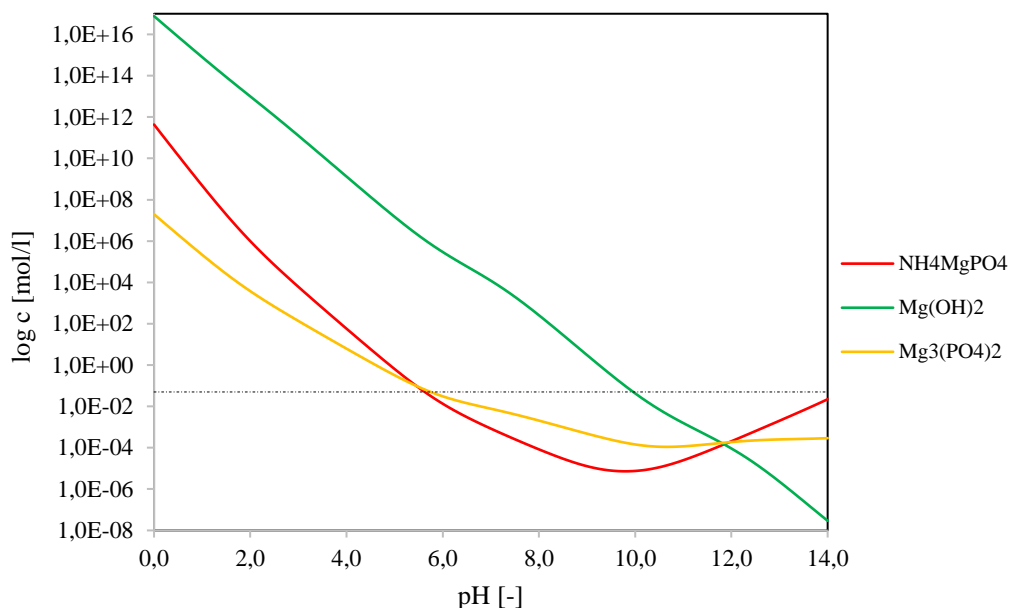
$$c_{\text{PO}_4^{3-}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad (14)$$

Podmínka elektroneutrálnosti:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (15)$$

3.3 Hořčík

3.3.1 Srážecí křivka



Obr. 8: Srážecí křivka hořčíku (vlastní práce autora)

Srážecí křivka popisuje jednotlivé anorganické sloučeniny hořčíku vznikajících v závislosti molární koncentraci hořečnatého iontu na hodnotě pH. Graf vyjadřuje zbytkovou koncentraci volného Mg^{2+} v roztoku při srážení uvažovaných hořečnatých solí v závislosti na pH.

Srážecí křivky byly odvozeny z příslušných rovnic uvedených níže (viz rovnice 16–22). V případě sraženiny $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a NH_4MgPO_4 byly vztahy počítány přes součiny rozpustnosti K_s a v případě $\text{Mg}(\text{OH})^+$, $\text{Mg}(\text{PO}_4)^-$, $\text{Mg}(\text{HPO}_4)^0$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+$ a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ přes konstanty stability komplexů β .

Čerchovaná čára značí volné Mg^{2+} ionty. Až tuto čáru protne kterákoliv ze srážecích křivek, začne se srážet, a to ve formě, které přísluší daná křivka. Přibližně v pH 12 protíná křivka struvitu křivku hydroxidu, to znamená, že zde už bude Mg^{2+} vypadávat ve formě hydroxidu.

Zároveň je graf odvozen pro přebytek amoniakálního dusíku a fosforečnanů, tj. jejich koncentrace jsou v takovém přebytku, že se v podstatě nemění v porovnání s koncentrací hořčíku.

Komplexní sloučeniny Mg^{2+} jsou započítány, jelikož v roztoku reagují na změnu koncentrace volného Mg^{2+} , který se začne srážet, uvolňováním Mg^{2+} do roztoku v souladu s konstantami stability.

$$[\text{Mg}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{SMg}(\text{OH})_2}} \quad (16)$$

$$[\text{NH}_4\text{MgPO}_4] = \frac{[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{NH}_4^+]}{K_{\text{SNH}_4\text{MgPO}_4}} \quad (17)$$

$$[\text{Mg}(\text{OH})^+] = \beta_{\text{Mg}(\text{OH})^+} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \quad (18)$$

$$[\text{Mg}(\text{PO}_4)^-] = \beta_{\text{Mg}(\text{PO}_4)^-} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \quad (19)$$

$$[\text{Mg}(\text{HPO}_4)^0] = \beta_{\text{Mg}(\text{HPO}_4)^0} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (20)$$

$$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+] = \beta_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)^+} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (21)$$

$$[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2] = \beta_{\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \quad (22)$$

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – SRÁŽENÍ

4.1 Použité chemikálie, laboratorní vybavení a software

4.1.1 Použité chemikálie

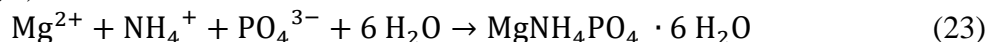
- Hydroxid sodný p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Chlorid amonný p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Chlorid hořečnatý hexahydrát p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Dihydrogenfosforečnan draselný p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Citronan sodný dihydrát p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Salicylan sodný p.a. (Penta, Praha, Česká republika)
- Dichlorisokyanurát sodný dihydrát p.a. (Merck KGaA, Darmstadt, Německo)
- Nitroprussid sodný dihydrát p.a. (Merck KGaA, Darmstadt, Německo)
- Vodný kalibrační roztok hořčíku, Mg 99,99% (ČHMÚ, Praha, Česká republika)
- Orthofosforečnany/celkový fosfor, květový test 2,0-20,0 mg/L PO₄-P (Hach Lange, Vídeň, Rakousko)
- Demi. voda

4.1.2 Použité laboratorní vybavení

- spektrofotometr DR 5000 (Hach Lange, Vídeň, Rakousko)
- atomová absorpční spektrometrie M Series (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA)
- Hollow Cathode Lamp, Ca/Mg – 6 mA (Thermo Electron Corporation, Waltham, USA)
- Analytické váhy, d = 0,0001g (Kern, Stuttgart, Německo)
- Předvážky, d = 0,01g (Kern, Stuttgart, Německo)
- Automatické mikropipety
- Přestupník s příkapávací nálevkou
- Chladič
- Varná baňka (+ varné kamínky)
- Průtokoměr
- Pojistné nádoby
- Odměrné baňky
- Odsávací baňka
- Filtrační papíry, Ø = 55 mm
- Filtrační nástavec
- Laboratorní sklo (kádinky, nálevky, pipety, Petriho misky, zkumavky aj.)
- Úchytné/spojovací pomůcky (hadičky, držáky, svorky, stojan apod.)

4.2 Srážení struvitu v závislosti na pH

Myšlenkou experimentální práce je potvrzení srážecí křivky pro struvit (viz. Obr. 8). Struvit ve svém vzorci zahrnuje, jak amonné (NH_4^+), tak i fosforečnanové (PO_4^{3-}) a hořečnaté (Mg^{2+}) ionty. Dle stechiometrie jsou jednotlivé ionty ve stejných po molárních poměrech 1:1:1 ($\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$).



4.2.1 Provedení experimentu

Do jednotlivých kádinek o objemu 150 ml byl vždy převeden celý obsah odměrné baňky roztoku KH_2PO_4 o příslušném pH. Kádinka se umístila na magnetickou míchačku a poté do ní bylo vloženo míchadlo. Následně byla do roztoku ponořena pH sonda tak, aby se nedotýkala kádinky ani míchadla.

Naměřené pH bylo změřeno a zapsáno jako počáteční. Poté bylo zapnuté míchání na 900 ot./min. a do roztoku byl pomocí pipety přenesen vždy 1 ml směsného roztoku NH_4Cl s MgCl_2 . Po přidavku směsného roztoku došlo k vysrážení struvitu. Roztok byl míchán míchadlem až do ustálení pH, které se většinou ustálilo v neutrální oblasti pH. Čas srážení se pohyboval přibližně v rozmezí 60–90 sekund.

Po vysrážení struvitu byl roztok i se sraženinou přefiltrován (viz Separace vysráženého struvitu). V nezředěném filtrátu byly následně stanoveny zbylé koncentrace amonných iontů (resp. amoniakálního dusíku), fosforečnanových i hořečnatých iontů. Pro dané měření byl zvolen molární poměr 10:10:1 ($\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$).

4.2.2 Příprava roztoku KH_2PO_4

Do deseti odměrných baněk o objemu 100 ml bylo naváženo $m_T = 0,6804$ g KH_2PO_4 , reálné navážky jsou uvedeny v Tab. 2. Baňky byly poté doplněny do poloviny objemu vodou. Následně bylo k roztoku přidáno několik kapek 20% a 40% NaOH. Počet kapek vždy závisel na požadovaném pH při laboratorní teplotě. Na závěr byly roztoky doplněny po rysku vodou.

Tab. 2: Reálné navážky KH_2PO_4

	m [g]
1a	0,6831
2a	0,6814
3a	0,6813
4a	0,6816
5a	0,6812
6a	0,6805
1b	0,6820
2b	0,6818
3b	0,6817
4b	0,6817
5b	0,6810
6b	0,6805

4.2.3 Příprava roztoku NH_4Cl a $\text{Mg}_2\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Do baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 26,7475 g NH_4Cl a 10,1667 g $\text{Mg}_2\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, poté byla baňka doplněna po rysku vodou. Směsný roztok se při laboratorní teplotě rozpouštěl pomaleji, neboť navážka byla na hranici jejich rozpustnosti. Vyšší navážkou se docílilo toho, že 1 ml roztoku obsahoval požadovaný poměr molů NH_4^+ a Mg^{2+} .

4.3 Stripování

Myšlenkou stripování amoniaku je převedení NH_4^+ do plynné formy NH_3 úpravou pH s následným desorbováním plynného NH_3 , rozpuštěného ve vodném roztoku, přiváděným vzduchem, kdy tento plyn proudí do nádoby s roztokem obsahující $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a KH_2PO_4 . Byl zvolen molární poměr 10:10:1 (NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+}).

4.3.1 Postup experimentu

Byla připravena aparatura, která se skládala ze 2 promývacích nádob o objemu 250 ml (viz Obr. 9), které byly vzájemně propojeny hadičkou. Obě promývací nádoby byly opatřeny fritou, která zajišťovala tvorbu jemnějších bublin vynášecího vzduchu v kapalině. Aparatura byla připojena na vodní vývěvu s průtokoměrem. Průtokoměr zajišťoval konstantní průtok vynášecího vzduchu během všech měření na úrovni 1 l/min při laboratorní teplotě.

Ihned po skončení stripování (zastavení vodní vývěvy) bylo nutné přidat do první promývací nádoby několik kapek 35% HCl . Důvodem byla eliminace úniku NH_3 . V roztoku/suspenzi byl stanovován pouze amoniakální dusík. V případě stripování fugátu byla koncentrace amoniakálního dusíku získána destilací (viz Postup destilace fugátu).

Druhá promývací nádoba obsahovala sraženinu struvitu, kterou bylo zapotřebí zfiltrovat (viz Separace vysráženého struvitu). Filtrát i sraženina byly dále analyzovány. Ve filtrátu byl stanovován obsah amoniakálního dusíku N, celkového fosforu P a hořčíku (viz níže). Sraženina byla mikroskopována a byly u ní provedeny důkazové reakce.

4.3.2 Modelové vzorky

4.3.2.1 Příprava stripovacího roztoku

Do kádinky bylo naváženo 17,1867 g NH_4Cl . Tato navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 1 000 ml a následně byla baňka doplněna po rysku vodou. Modelový vzorek simuloval reálný vzorek o $c = 4,5$ g/l.

Do první promývací nádoby bylo napipetováno 100 ml stripovacího roztoku a do druhé promývací nádoby bylo napipetováno 100 ml absorpčního roztoku. Stripování započalo přidáním pár kapek koncentrovaného NaOH . Zalkalizováním roztoku do silně zásadité oblasti pH (>12) došlo k okamžitému vývoji NH_3 , který byl následně zachytáván absorpčním roztokem. Experiment trval 5 hodin.

4.3.2.2 Příprava absorpčního roztoku

Do kádinek bylo naváženo 43,7244 g KH_2PO_4 a 6,5321 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Tyto navážky byly kvantitativně převedeny do stejné odměrné baňky o objemu 1 000 ml a následně byla baňka doplněna po rysku vodou.

4.3.3 Reálné vzorky

4.3.3.1 Příprava fugátu

Kvůli nepředvídatelnému chování reálného vzorku – pění – byl fugát převeden do promývací nádoby o větším objemu 1000 ml a bez frity. Jemnější bubliny zapříčiňovaly vyšší pěnivost. Nejprve bylo pomocí odměrného válce odměřeno 100 ml fugátu do první nádoby a do druhé promývací nádoby bylo opět napipetováno 100 ml absorpčního roztoku. Fugát je hustá suspenze, a proto bylo zapotřebí jej 2× zředit. K fugátu do první nádoby bylo přidáno 100 ml 40% roztoku NaOH. Tímto krokem bylo započato stripování. Experiment trval 5 hodin.

Tab. 3: Přepočítání stanovené koncentrace (g/l) na počet molů ve fugátu

Molární přepočítání:	Kolik molů NH_4^+ obsahuje 4,4715 g/l amoniakálního dusíku N		
0,001	g/l obsahuje	71,4	$\mu\text{mol/l}$
4,4715	g/l obsahuje	x	$\mu\text{mol/l}$
x =		0,3193	mol/l

4.3.3.2 Příprava absorpčního roztoku

Navážky u modelových vzorků byly navrženy tak, aby byl dodržen molární poměr 10:10:1 (NH_4^+ : PO_4^{3-} : Mg^{2+}) a hodnota byla vztažena ke koncentraci NH_4^+ $c = 4,5 \text{ g/l}$. Nicméně, u reálného vzorku byla koncentrace NH_4^+ o něco nižší $c = 4,4715 \text{ g/l NH}_4^+$. Z tohoto důvodu bylo zapotřebí znovu připravit absorpční roztok.

Do kádinek bylo naváženo 43,447 g KH_2PO_4 a 6,4900 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. Tyto navážky byly kvantitativně převedeny do stejné odměrné baňky o objemu 1 000 ml a následně byla baňka doplněna po rysku vodou.



Obr. 9: Stripování – technické provedení

4.4 Separace vysráženého struvitu

Každý vysrážený vzorek bylo zapotřebí zfiltrovat. Filtrační aparatura se skládala z filtračního nástavce, filtračního papíru s průměrem póru ($\text{Ø} = 55 \text{ mm}$), odsávací baňky, pojistné nádoby, vodní vývěvy a úchytných/spojovacích pomůcek (hadičky, držáky, svorky, stojan apod.).

Vzorky z nádob byly filtrovány ve dvou fázích. V první fázi se zfiltroval vzorek tak, aby po vyjmutí odsávací baňky zůstal filtrát nezředěn. Tento filtrát byl převeden do čisté odměrné baňky a následně zanalyzován (amoniakální dusík, fosfor a hořčík). V druhé fázi se nádobky promyly vodou a tento obsah byl opět zfiltrován. Důvodem bylo kvantitativní převedení sraženiny a zároveň i její promytí.

Poté byl filtrační papír z filtračního nástavce odebrán a položen na Petriho misku. Před samotnou filtrací byly Petriho misky s filtračním papírem zváženy. Sraženina byla sušena při laboratorní teplotě.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – ANALÝZA

5.1 Postup stanovení amoniakálního dusíku

5.1.1 Metodika stanovení amoniakálního dusíku

Ke stanovení amoniakálního dusíku byla použita norma ČSN ISO 7150-1, která byla modifikována podle aktuálních potřeb.

Tato norma využívá ke stanovení koncentrace amoniakálního dusíku Berthelotovy reakce. Principem reakce je oxidace amoniaku na chloramin za alkalických podmínek a následnou reakci chloraminu s fenolem, která vede ke změně barvy. Intenzita zbarvení je úměrná koncentraci amoniakálního dusíku.

5.1.1.1 Příprava vybarvovacích činidel

Roztok nitroprussidu (1)

V odměrné baňky o objemu 250 ml bylo rozpuštěno $32,5 \text{ g} \pm 0,25 \text{ g}$ salicylanu sodného a $32,5 \text{ g} \pm 0,25 \text{ g}$ dihydrátu citronanu trisodného. Poté byla baňka doplněna demi. vodou na celkový objem cca 230 ml a také bylo přidáno $0,2375 \text{ g} \pm 0,0013 \text{ g}$ nitroprussidu sodného (dihydrát nitropentakyanoželezitanu sodného). Na závěr byla baňka doplněna vodou po rysku a obalena alobalem z důvodu prodloužení stálosti.

Roztok dichlorisokyanuratanu (2)

V druhé odměrné baňky o stejném objemu tj. 250 ml bylo rozpuštěno $8,0 \text{ g} \pm 0,025 \text{ g}$ hydroxidu sodného. Po rozpuštění hydroxidu bylo za potřebí roztok zchladit na laboratorní teplotu. Po zchlazení bylo do roztoku přidáno $0,5 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ dihydrátu dichlorisokyanuratanu sodného. Nakonec byla baňka doplněna po rysku a opět obalena alobalem.

5.1.1.2 Příprava standardů pro 1. kalibrační přímku

Do odměrných baněk o objemu 100 ml bylo naváženo určité množství NH_4Cl , aby odpovídaly koncentraci $c = 150; 300; 450; 600; 750$ a 900 mg/l amoniakálního dusíku. Navážky byly kvantitativně převedeny do odměrných odměrná baněk, které byly následně doplněny po rysku demi. vodou.

Z takto připravených roztoků bylo vždy pomocí mikropipety odpipetováno 0,1 ml do odměrných baněk o objemu 100 ml. Následně byla do baněk přidána demi. voda tak, aby byly z půlky naplněny. Poté do nich bylo vždy přidáno 8 ml vybarvovacího činidla 1 a poté i 8 ml vybarvovacího činidla 2. Na závěr byly baňky doplněné po rysku vodou a důkladně protřepány. Tímto postupem byly získány $1000\times$ zředěné roztoky, které odpovídaly měřicímu rozsahu spektrometru. V rámci měření byla také stanovována hodnota pozadí činidel tzv. blank. Do 100 ml odměrné baňky byla přidána voda a obě vybarvovací činidla. Postup byl stejný s rozdílem, že do baňky nebyl přidán vzorek obsahující NH_4Cl . Standardy byly vyhodnoceny po 65ti minutách (viz Spektrometrické stanovení amoniakálního dusíku).

Ukázka výpočtu navážky NH_4Cl pro $c = 0,15$ g/l:

$$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{N}} = 3,819$$

$$m = V \cdot c \cdot 3,819 = 0,1 \cdot 0,15 \cdot 3,819 = 0,0573 \text{ g}$$

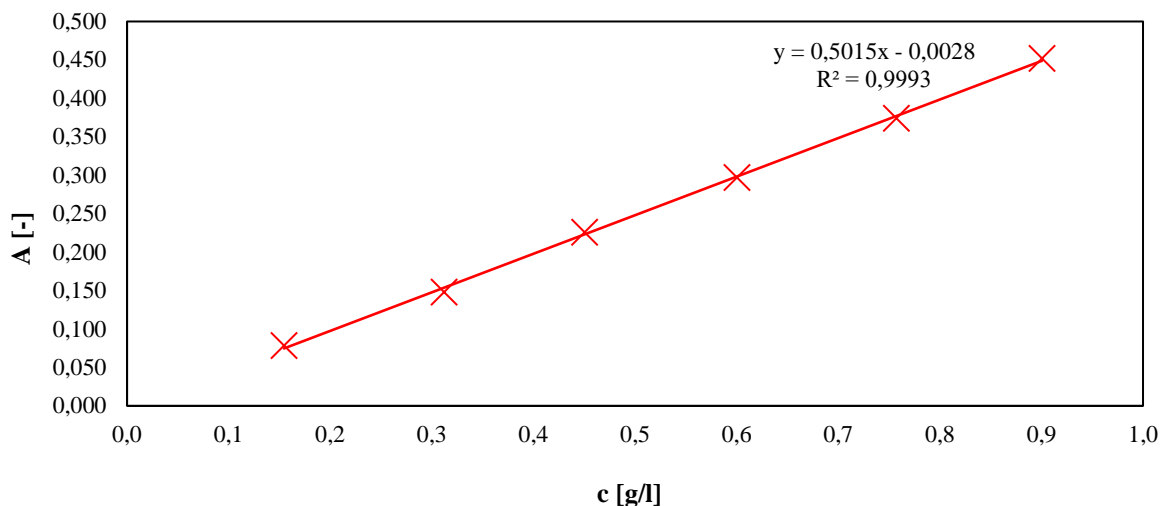
Tab. 4: Teoretické a reálné navážky pro $1000\times$ zředěnou kalibrační přímku

c [mg/l]	m_T [g]	m_R [g]
150	0,0573	0,0590
300	0,1146	0,1191
450	0,1719	0,1720
600	0,2291	0,2292
750	0,2864	0,2891
900	0,3437	0,3439

Tato kalibrační přímka slouží pro stanovení koncentrace amoniakálního dusíku (N) ve filtrátech po vysrážení struvitu v závislosti na pH.

Tab. 5: Získané hodnoty absorbancí pro kalibrační přímku amoniakálního dusíku – $1000\times$ zředěná

c [g/l]	A [-]
0,15	0,104
0,30	0,171
0,45	0,249
0,60	0,320
0,75	0,397
0,90	0,489



Obr. 10: Kalibrační přímka – závislost absorpance na čase (ředění 1000×)

5.1.1.3 Příprava standardů pro 2. kalibrační křivku

Do odměrných baněk o objemu 100 ml bylo naváženo určité množství NH_4Cl , aby odpovídaly koncentraci $c = 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5$ a $9,0$ g/l amoniakálního dusíku. Navážky byly opět kvantitativně převedeny do odměrných baněk, které byly následně doplněny po rysku demi. vodou.

Následně bylo pomocí mikropipety odpipetováno 1 ml z roztoku do odměrných baněk o objemu 100 ml. Baňky byly opět doplněny vodou po rysku. Z takto připravených roztoků bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku do odměrných baněk o objemu 50 ml. Poté byla do půlky baňky přidána demi. voda, přidány vždy 4 ml vybarvovacího činidla 1 a poté i 4 ml vybarvovacího činidla 2. Na závěr byly baňky doplněné po rysku vodou a důkladně protřepány. Tímto postupem byly získány $10\,000\times$ zředěné roztoky, které odpovídaly měřicímu rozsahu spektrometru. Podobným způsobem byl připraven blank, avšak bez přídavku vzorku. Standardy byly vyhodnoceny po 65ti minutách (viz Spektrometrické stanovení amoniakálního dusíku).

Ukázka výpočtu navážky NH_4Cl pro $c = 1,50$ g/l:

$$m = V \cdot c \cdot 3,819 = 0,1 \cdot 1,5 \cdot 3,819 = g$$

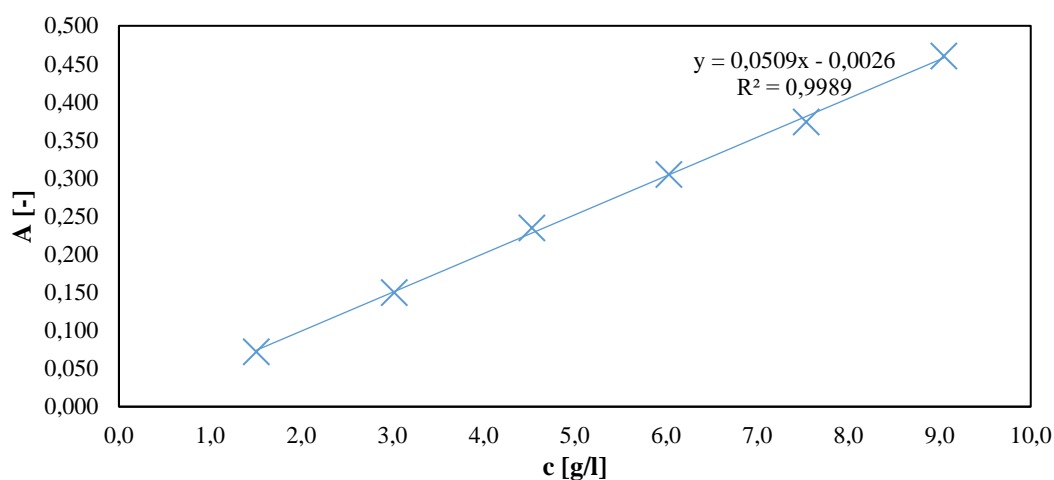
Tab. 6: Teoretické a reálné navážky pro $10\,000\times$ ředěnou kalibrační přímku

c [g/l]	m_T [g]	m_R [g]
1,5	0,5729	0,5758
3,0	1,1457	1,1532
4,5	1,7186	1,7305
6,0	2,2914	2,3037
7,5	2,8643	2,8787
9,0	3,4371	3,4555

Tato kalibrační přímka slouží pro stanovení koncentrace amoniakálního dusíku (N) ve fugátu (před i po srážení) a v modelových vzorcích, které byly navrženy tak, aby jejich koncentrace odpovídala reálným vzorkům.

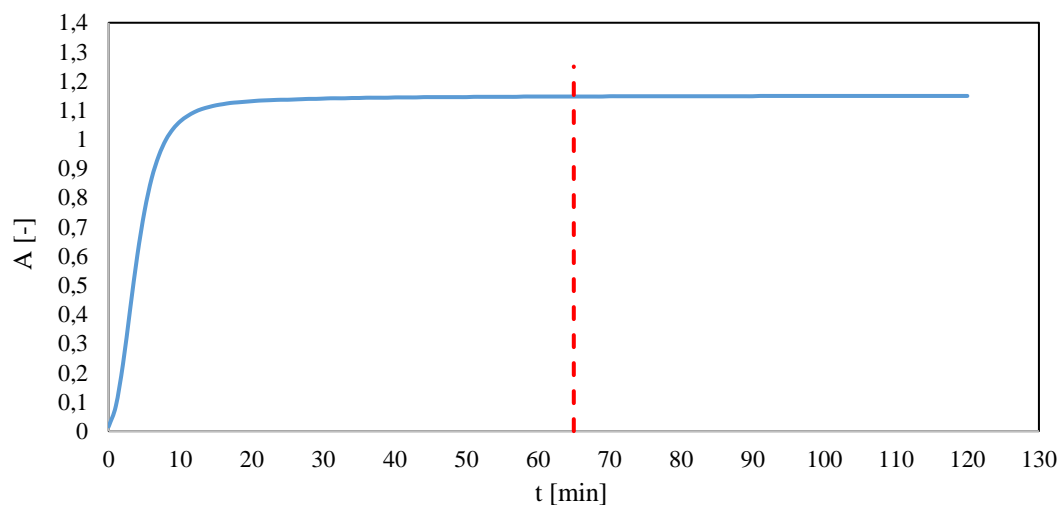
Tab. 7: Získané hodnoty absorbancí pro kalibrační přímku amoniakálního dusíku – 10 000× zředěná

c [g/l]	A [-]
1,5	0,097
3,0	0,174
4,5	0,259
6,0	0,329
7,5	0,398
9,0	0,491



Obr. 11: Kalibrační přímka – závislost absorbance na čase (ředění 10 000×)

5.1.1.4 Reakční kinetika činidel



Obr. 12: Kinetika vybarvení vzorků – závislost absorbance na čase

Do odměrné baňky o objemu 50 ml bylo napipetováno 0,5 ml roztoku o nejvyšší koncentraci, tj. $c = 90 \text{ mg/l}$. Byly přidány vybarvovací činidla $2 \times 4 \text{ ml}$ a poté celá baňka byla doplněna vodou po rysku a promíchána. Takto připravený roztok se ihned vložil do spektroskopu, kde byla měřena absorbance v závislosti na čase.

5.1.1.5 Spektrometrické stanovení amoniakálního dusíku

Po 65ti minutách (viz Reakční kinetika činidel), kdy byly roztoky plně vybarveny mohlo probíhat měření. Jednotlivé vzorky byly měřeny při vlnové délce $\lambda = 757 \text{ nm}$ ve skleněných kyvetách proti destilované vodě.

5.1.1.6 Přepočtové koeficienty amoniakálního dusíku

Tab. 8: Přepočtové koeficienty pro amoniakální dusík, amonné ionty a amoniak

	Q_N	Q_{NH_3}	$Q_{NH_4^+}$	$C_{(NH_4^+)}$
	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{mol/l}$
$Q_N = 1 \text{ mg/l}$	1	1,216	1,288	71,4
$Q_{NH_3} = 1 \text{ mg/l}$	0,822	1	1,059	58,7
$Q_{NH_4^+} = 1 \text{ mg/l}$	0,777	0,944	1	55,4
$C_{(NH_4^+)} = 1 \mu\text{mol/l}$	0,014	0,017	0,018	1

5.1.2 Postup stanovení experimentálních vzorků

5.1.2.1 Příprava a stanovení vzorků

Vzorky byly připravovány a stanovovány stejným způsobem jako kalibrační standardy uvedené výše. Místo standardu byly do baněk napipetovány vzorky – z destilace, ze stripování i po srážení struvitu v závislosti na pH. Klíčovou roli hrálo vždy správné zvolení ředění ($1000\times$ nebo $10\,000\times$). Vzorky po srážení struvitu v závislosti na pH byly ředěny $1000\times$. Vzorky z destilace i po stripování byly ředěny $10\,000\times$. Následně se postupovalo stejně jako v kapitole *Příprava standardů pro 1. kalibrační přímku* (2. odstavec) a *Příprava standardů pro 2. kalibrační křivku* (2. odstavec).

V případě stanovování amoniakálního dusíku ve fugátu bylo nutné analyt (amoniakální dusík) oddělit destilací od reálné matrice.

5.1.2.2 Postup destilace fugátu

Postup destilace pro stanovení počáteční a zbytkové koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu se lišil počátečním ředěním. Rozdíl počátečního ředění při stanovení počátečního a zbytkového množství amoniakálního dusíku byl způsoben tím, že zbytkové množství amoniakálního dusíku bylo stanovováno až po stripovacím procesu. V rámci stripovacího procesu bylo k fugátu přidáno 100 ml NaOH, a tím pádem byl tento fugát již $2\times$ zředěný oproti vzorku fugátu při stanovení počáteční koncentrace amoniakálního dusíku viz *Příprava fugátu*.

Příprava roztoku fugátu ($c_{\text{poč.}}$):

K určení počáteční koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu byl zvolen tento postup ředění. V odměrném válci bylo odměřeno 50 ml fugátu, který byl následně kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 1 000 ml. Odměrný válec byl několikrát propláchnut demi. vodou do litrové odměrné baňky, která poté byla doplněna vodou po rysku. Byl získán 20× zředěný roztok.

Příprava roztoku fugátu ($c_{\text{konc.}}$):

Pro určení konečné koncentrace amoniakálního dusíku ve fugátu po stripování byl zvolen stejný postup jako při stanovení počáteční koncentrace s tím rozdílem, že získaný fugát byl již dvakrát zředěný. Z tohoto důvodu bylo nutné upravit ředění. V odměrném válci bylo opět odměřeno 50 ml fugátu, nicméně tento objem byl kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 500 ml. Baňka byla poté doplněna vodou po rysku. Opět byl získán 20× zředěný roztok.

Postup destilace

Z takto připraveného roztoku bylo za pomoci nedělené pipety odpipetováno 50 ml do varné baňky s kulatým dnem o objemu 250 ml. Aby se předešlo skrytému varu, bylo zapotřebí přidat do varné baňky pár varných kamínků a poté byla baňka umístěna do topného hnízda. Na varnou baňku byl nasazen přestupník s příkapávací nálevkou a lapačem kapek, který byl nasazen také i na spirálovém chladiči. Sestava destilační aparatury odpovídala obvyklému laboratornímu standardu – Obr. 13. Stopka chladiče byla krátká, a proto jej bylo potřeba prodloužit pomocí PVC hadičky, která se na stopku chladiče natáhla. Následně byla tato hadička ponořena do 30 ml H_2SO_4 o molární koncentraci 0,1 M umístěnou ve větší zkumavce (cca 130 ml) pod chladičem. Po ponoření hadičky pod hladinu bylo do příkapávací nálevky odměřeno 10 ml 40% roztoku NaOH, který byl následně přidán do varné baňky. Následně bylo zapnuto topné hnízdo a suspenze přivedena k varu. Během destilace docházelo ke změně objemu v jímací nádobě (zkumavce), proto bylo důležité korigovat ponor hadičky, aby nedošlo k přetečení roztoku. Roztok uvnitř varné baňky byl destilován téměř do sucha. Ke konci destilace bylo zapotřebí pozorně sledovat objem destilačního zbytku, protože v případě přehřátí baňky docházelo k jejím prasknutí. Ještě před odstavením topného hnízda bylo nutné sejmout přestupník a rozebrat skleněný kohout. Tímto krokem byla destilace ukončena. Následně byl destilát ze zkumavky kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 500 ml. Přestupník, zkumavka, chladič i stopka (i z vnější strany) byly propláchnuty demi. vodou a tato voda byla jímána do stejné baňky obsahující destilát. Poté byla baňka doplněna po rysku vodou. Byl získán 1000× zředěný destilát. Z 1000× zředěného destilátu byl odpipetován 1 ml do odměrné baňky o objemu 50 ml. Následně byly přidány 4 ml činidla (1) – viz *Roztok nitroprussidu (1)* a 4 ml činidla (2) – viz *Roztok dichlorisokyanuratanu (2)*. Baňka byla doplněna po rysku. Byl získán 10 000× zředěný destilát. Vzorky byly vyhodnoceny po 65ti minutách (viz. spektrometrické měření).



Obr. 13: Destilační aparatura

5.2 Postup stanovení fosforu

5.2.1 Metodika stanovení fosforu

K analýze rozpuštěného orthofosforečnanového fosforu se používá přímá absorpční spektrofotometrická molybdenanová metoda, která do výsledku nezahrnuje pouze jednoduché a komplexní formy orthofosforečnanů, ale někdy i část labilně vázaného fosforu z některých anorganických a organických sloučenin. Příčinou je částečná hydrolyza polyfosforečnanů, ke které během stanovení dochází. Z tohoto důvodu není termín rozpuštěný ortofosforečnanový fosfor zcela přesný. Přesnějším názvem je rozpuštěný reaktivní fosfor.

Rozpuštěný nereaktivní fosfor je další část rozpuštěného fosforu, do které patří především organicky vázaný fosfor a polyfosforečnany. Nelze je však stanovit přímou absorpční spektrofotometrickou molybdenanovou metodou. Tyto sloučeniny je potřeba nejprve převést na orthofosforečnany, buď oxidačním rozkladem (organicky vázaný fosfor), nebo kyselou hydrolyzou za varu (hydrolyzovatelné fosforečnany – především polyfosforečnany).

Během analýzy je nutné brát v potaz odlišení rozpuštěných a nerozpuštěných forem. Obecně se analyticky odlišuje orthofosforečnanový fosfor, fosfor vázaný v hydrolyzovatelných fosforečnanech (některé organofosforečnanové sloučeniny a polyfosforečnany) a celkový fosfor. Údajem, který je ve stanovení nejpodstatnější je koncentrace celkového fosforu. Celkový fosfor zahrnuje do výsledků, jak rozpuštěný, tak i nerozpuštěný fosfor [21].

5.2.1.1 Přepočtové koeficienty fosforu

Tab. 9: Přepočtení koeficienty pro celkový fosfor a orthofosforečnan

	Q_P	$Q_{PO_4^{3-}}$
	mg/l	mg/l
$Q_P = 1 \text{ mg/l}$	1	3,0662
$Q_{PO_4^{3-}} = 1 \text{ mg/l}$	0,3261	1

5.2.2 Postup stanovení experimentálních vzorků

Fosfor byl ve filtrátech stanovován pomocí kyvetových testů od firmy Hach Lange GMBH, využívajících reakce s molybdenanem amonným za vzniku modrého komplexu tzv. fosfomolybdenanové modři. Kalibrační přímka byla součástí metody zavedené výrobcem v paměti spektrofotometru.

Před samotnou analýzou bylo zapotřebí vzorky zředit tak, aby se získané hodnoty pohybovaly v rozmezí 2–20 mg/l celkového fosforu (určeno výrobcem). Filtrát po srážení struvitu v závislosti na pH byl ředěn 100× a filtrát po stripování byl ředěn 500×. V případě 100× násobného zředění bylo do baněk o objemu 50 ml bylo napipetováno 0,5 ml vzorku. Zatímco u 500× násobného zředění bylo do baněk o objemu 50 ml bylo napipetováno 0,1 ml. Takto připravené vzorky byly následně nadávkovány do kyvet a podle postupu uvedeného v příloženém návodu byla zahájena analýza (postup uveden v sekci použité literatury – [33]).

Po uplynutí požadovaného časového úseku byly kyvety vloženy do spektrofotometru. Díky QR kódu, spektrofotometr rozpoznal metodu a ukázal nám přesnou koncentraci celkového fosforu v mg/l.

5.3 Postup stanovení hořčíku

5.3.1 Metodika stanovení fosforu

5.3.1.1 Příprava standardů pro kalibrační křivku

Do odměrných baněk o objemu 100 ml bylo napipetováno určité množství vodného kalibračního roztoku hořčíku ($1,000 \pm 0,002$ g/l) tak, aby výsledné koncentrace odpovídaly $c = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$ a $0,7$ mg/l hořčíku. Baňky byly následně doplněny po rysku roztokem 2% HNO_3 . Jako blank byl použit čistý roztok 2% HNO_3 .

Tab. 10: Objemy potřebné pro sestavení kalibrační přímky

c [mg/l]	V [μ l]
0,05	5
0,1	10
0,2	20
0,3	30
0,4	40
0,5	50
0,6	60
0,7	70

5.3.1.2 Příprava roztoku 2% HNO_3

Do láhve o objemu 1000 ml bylo přidáno 31 ml 65% HNO_3 a poté byla láhev doplněna demi. vodou po rysku.

5.3.1.3 Spektrometrické měření

Stanovení hořčíku probíhalo prostřednictvím metody atomové absorpční spektrometrie (AAS). V systému SOLAAR byla vytvořena metoda pro Mg – výběr prvku z periodické tabulky, počet kalibračních bodů, blank a také počet vzorků. Následně byla do přístroje vložena Hollow Cathode Lamp pro Ca/Mg a byl otevřen přívod vzduchu a acetylenu. Po těchto jednotlivých krocích bylo možné přístroj zapnout a spustit analýzu. Analýza probíhala tak, že přístroj přes úzkou hadičkou nasával určité vzorky. Nejdříve bylo zapotřebí nastavit nulovou hodnotu. Nulovou hodnotou byla demi. voda. Poté byl analyzován blank a kalibrační standardy. Na závěr byly proměřeny vzorky.

5.3.2 Postup stanovení experimentálních vzorků

5.3.2.1 Příprava a stanovení vzorků

Vzorky byly rozpipetovány do odměrných baněk a zředěny podle potřeby (500×, 100×, 50× a 2×). Po napipetování příslušných objemů byly baňky doplněny roztokem 2% HNO₃ až po rysku.

5.4 Postup identifikace vysráženého struvitu

5.4.1 Mikroskopie

Po vysušení byly misky se sraženinami zváženy a zanalyzovány pod mikroskopem. Fotografie byly získány prostřednictvím fotoaparátu OLYMPUS a softwaru OLYMPUS Stream.

Mikroskopické stanovení krystalů je jeden ze způsobů identifikace struvitu. Krystaly struvitu jsou rozpoznatelné díky svému ortorombickému (kosočtverečnému) tvaru [34].

5.4.2 Důkazové reakce

5.4.2.1 Důkazová reakce stanovení amoniakálního dusíku

Důkaz jako NH₃ v plynné fázi

Po zalkalizování vzorku hydroxidem dochází k úniku plynného NH₃, který je možné určit indikačním pH papírkem nebo Nesslerovým činidlem. V případě, že by se zbarvení neprojevovalo, je dobré vzorek zahřát.

Sraženina byla vložena do porcelánového kelímku a následně k ní bylo přidáno 9 kapek 10% NaOH. Kelímek byl po přidavku okamžitě přikryt kouskem filtračního papíru nasyceného 1 kapkou Nesslerova činidla.

5.4.2.2 Důkazová reakce stanovení fosforečnanu

Důkaz molybdenanem

Reakcí s molybdenanem amonným vzniká žlutá sraženina, popř. roztok.

Do zkumavky byla přidána sraženina. Následně k ní bylo přidáno několik kapek 2M HNO₃ až do kyselé reakce a poté několik kapek molybdenanového činidla. V přítomnosti PO₄³⁻ vznikl žlutý komplex.

5.4.2.3 Důkazová reakce stanovení hořčíku

Důkaz magnezonem

Hořečnaté ionty se s hydroxidem sráží za vzniku hydroxidu hořečnatého, který reaguje s magnezonem (4-nitrobenzenazo-1-naftol) za tvorby chrpově modrého komplexu.

Na kapací destičku byla přenesena analyzovaná sraženina. Následně k ní byla přidána 1 kapka magnezonu a 1-2 kapky 10% NaOH. V přítomnosti Mg^{2+} vznikl tmavě modrý komplex. Rovněž byl stanoven blank. Místo sraženiny byla na kapací destičku přidána demi. voda. V tomto případě se roztok zbarvil do světle nachové.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Nejdříve byl vytvořen graf v závislosti koncentrace hořečnatých iontů na hodnotě pH – Obr. 8, který byl vypočten z konstant stabilit a součinů rozpustnosti jednotlivých komplexů, které se ve vodném prostředí vyskytují a zároveň ve svých vzorcích obsahují hořčík. Ten byl zvolen za limitní složku srážení. Důvodem bylo omezení vlivu dalších proměnných. Srážení bylo navrženo tak, aby obsah amonných iontů a fosforečnanů byl v nadbytku, z tohoto důvodu byl zvolen poměr 10:10:1. Graf byl odvozen pro přebytek amoniakálního dusíku a fosforečnanů, tj. jejich koncentrace jsou v takovém přebytku, že se v podstatě nemění v porovnání s koncentrací hořčíku. Z tohoto důvodu byl zvolen poměr 10:10:1, ve kterém je amoniakální dusík a fosforečnany v přebytku. Hodnoty konstant stabilit a součinů rozpustnosti byly převzaty z hydrochemických tabulek [35].

Aby mohlo být započaté samotné stripování, jak modelových vzorků, tak i reálných vzorků, bylo zapotřebí ověřit platnost grafu (Obr. 8.). V následcích podkapitolách jsou uvedeny výsledky pro všechny tři složky (amonné ionty, fosforečnany i hořečnaté ionty).

6.1 Srážení v závislosti na pH: NH_4^+

Pro stanovení koncentrace amoniakálního dusíku ve filtrátu byla vytvořena kalibrační přímka 1 v závislosti absorbance na koncentraci.

Linearita kalibrační přímky amoniakálního dusíku N (1000× zředěného) byla posuzována podle koeficientu determinace (R^2), jejíž hodnota byla $0,9993 \pm 0,0005$.

Jednotlivé vzorky byly vybarvovány 65 minut (viz Reakční kinetika činidel). Získané hodnoty absorbancí filtrátů byly následně převedeny na koncentrace amoniakálního dusíku pomocí lineární regrese z kalibrační přímky. Tyto koncentrace musely být přepočteny pomocí přepočítávacích koeficientů na koncentraci amonných solí.

Tab. 11: Sada „a“ – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací amoniakálního dusíku a amonných iontů

označení vzorku	pH	A [-]	$A_{\text{vzorek}} - A_{\text{blank}}$	c [g/l] – N	c [g/l] - NH_4^+
1a	6,333	0,368	0,332	0,6676	0,8599
2a	7,212	0,337	0,301	0,6058	0,7802
3a	8,262	0,329	0,293	0,5898	0,7597
4a	9,952	0,298	0,262	0,5280	0,6801
5a	10,560	0,302	0,266	0,5360	0,6904
6a	11,020	0,310	0,274	0,5519	0,7109

Vzorky 1a–6a označují jednu sadu měření. Z tabulky uvedené výše lze vyčíst, že nejvyšší koncentrace 0,8599 g/l NH_4^+ byla obsažena ve vzorku 1a s hodnotou pH 6,333. To znamená, že jeho úbytek byl při tomto pH nejnižší. Tuto skutečnost potvrzuje Tab. 12. Naopak nejnižší koncentrace amonných iontů tj. 0,6801 g/l byla zaznamenána u vzorku 4a s hodnotou pH 9,952. Při tomto pH byl úbytek nejvyšší a rovnal se 24,61 %.

Tab. 12: Sada „a“ – úbytky NH_4^+

označení vzorku	pH	Úbytek NH_4^+ [g/l]	Úbytek NH_4^+ [%]
1a	6,333	0,0422	4,68
2a	7,212	0,1218	13,51
3a	8,262	0,1424	15,78
4a	9,952	0,2220	24,61
5a	10,560	0,2117	23,47
6a	11,020	0,1912	21,19

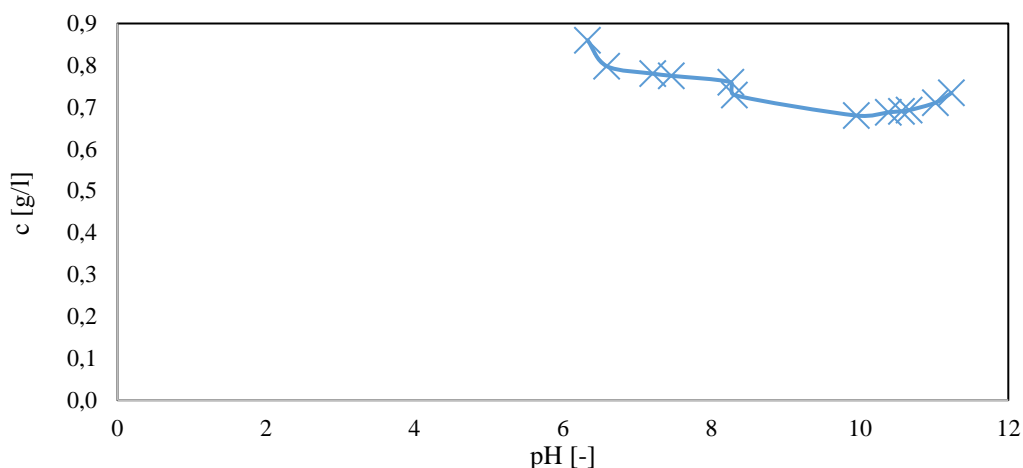
Vzorky 1b–6b byly měřeny jako paralelní stanovení. V Tab. 13 jsou uvedeny jejich výsledky. Opět lze vidět, že nejvyšší koncentraci amonných iontů s hodnotou 0,7982 g/l vykazoval vzorek 1b s hodnotou pH 6,590. Nejnižší koncentrace NH_4^+ iontů byla obsažena ve vzorku 4b. Těmto výsledkům také odpovídaly úbytky.

Tab. 13: Sada „b“ – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací amoniakálního dusíku a amonných iontů

označení vzorku	pH	A [-]	$A_{\text{vzorek}} - A_{\text{blank}}$	c [g/l] – N	c [g/l] - NH_4^+
1b	6,590	0,344	0,308	0,6197	0,7982
2b	7,461	0,335	0,299	0,6018	0,7751
3b	8,313	0,317	0,281	0,5659	0,7289
4b	10,385	0,301	0,265	0,5340	0,6878
5b	10,666	0,303	0,267	0,5380	0,6929
6b	11,233	0,319	0,283	0,5699	0,7340

Tab. 14: Sada „b“ – úbytky NH_4^+

označení vzorku	pH	Úbytek NH_4^+ [g/l]	Úbytek NH_4^+ [%]
1b	6,590	0,1039	11,51
2b	7,461	0,1270	14,08
3b	8,313	0,1732	19,20
4b	10,385	0,2143	23,76
5b	10,666	0,2092	23,19
6b	11,233	0,1681	18,63



Obr. 14: Sumarizační graf NH_4^+ – závislost koncentrace na hodnotě pH

6.2 Srážení v závislosti na pH: PO_4^{3-}

Výsledné hodnoty celkového fosforu naměřené ve filtrátech po vysrážení struvitu jsou uvedeny v přílohách, konkrétně se jedná o Tab. 32 a Tab. 33.

Pro stanovení koncentrace fosforečnanů byly použity kyvetové testy od firmy Hach Lange. Po modravém zbarvení kyvet a uplynutí určitého časového úseku byly stanovené koncentrace celkového fosforu P v mg/l. Tyto hodnoty byly přepočteny pomocí přepočtových koeficientů, uvedených v Tab. 9.

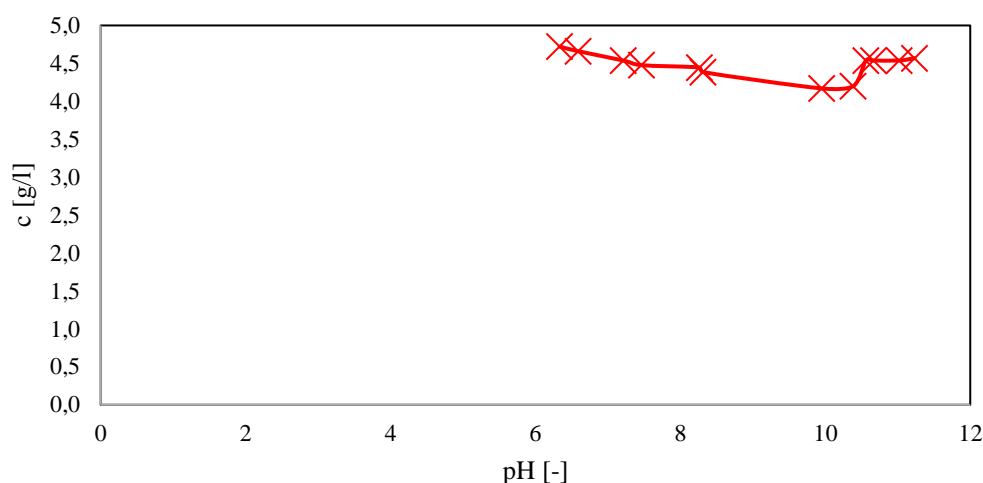
Tab. 15: Sada „a“ – úbytky PO_4^{3-}

označení vzorku	pH	Úbytek PO_4^{3-} [g/l]	Úbytek PO_4^{3-} [%]
1a	6,333	0,0453	0,95
2a	7,212	0,2174	4,57
3a	8,262	0,3087	6,49
4a	9,952	0,5867	12,33
5a	10,560	0,2160	4,54
6a	11,020	0,2111	4,44

Tab. 16: Sada „b“ – úbytky PO_4^{3-}

označení vzorku	pH	Úbytek PO_4^{3-} [g/l]	Úbytek PO_4^{3-} [%]
1b	6,590	0,0989	2,08
2b	7,461	0,2815	5,92
3b	8,313	0,3728	7,84
4b	10,385	0,5567	11,70
5b	10,666	0,2146	4,52
6b	11,233	0,1804	3,80

Podobně jako u stanovení obsahu amonných solí ve filtrátu, tak i zde lze postřehnout, že nejvyšší obsah fosforečnanů ve filtrátů byl u vzorků *1a* a *1b* nejnižší u vzorků *4a* a *4b*. Tomuto také odpovídá úbytek fosforečnanů.



Obr. 15: Sumarizační graf PO_4^{3-} – závislost koncentrace na hodnotě pH

V případě porovnávání vzorků ze sady „a“ a z paralelní sady „b“, jak plyne z Obr. 14 a Obr. 15 byl nejvyšší úbytek amoniakálního dusíku/amonných iontů a fosforečnanů při hodnotě pH 9,952 u vzorku *4a*. Naopak nejnižší úbytek všech třech složek byl zaznamenán u vzorku *1a* s hodnotou pH 6,333.

Uvedené grafy vizuálně znázorňují změny koncentrací jednotlivých složek v průběhu sražení v závislosti na pH. Všechny křivky vykazují analogický trend (systolická parabola) – nejdříve pokles koncentrace a poté mírný nárůst.

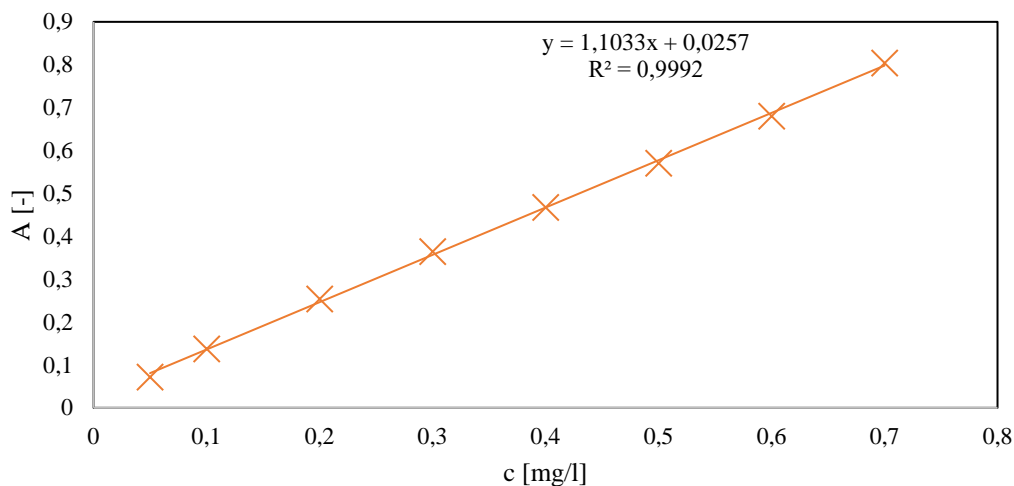
Sumarizační grafy byly vytvořené spojením sady „a“ i sady „b“ dohromady. Jednotlivé grafy sady „a“ a sady „b“ jsou součástí příloh – viz. Obr. 27, Obr. 28, Obr. 29, Obr. 30 u těchto grafů si lze všimnout, že vykazují obdobný tvar křivek.

6.3 Srážení v závislosti na pH: Mg^{2+}

Tab. 17: Získané hodnoty absorbancí pro kalibrační přímku Mg^{2+}

c [mg/l]	A [-]	$A_{\text{vzorek}} - A_{\text{blank}}$
0,05	0,07322	0,0718
0,1	0,13901	0,13759
0,2	0,25555	0,25413
0,3	0,36606	0,36464
0,4	0,46881	0,46739
0,5	0,57163	0,57021
0,6	0,68144	0,68002
0,7	0,80568	0,80426

Pro stanovení koncentrace ve filtrátech byla vytvořena kalibrační přímka, jejíž linearita byla opět posuzována podle koeficientu determinace. Hodnota koeficientu byla $0,9992 \pm 0,0005$. V tabulce uvedené níže jsou zobrazeny výsledné hodnoty absorbancí získané pro určitou koncentrační řadu.



Obr. 16: Kalibrační přímka – závislost absorbance na čase

Získané hodnoty absorbancí filtrátů jsou uvedeny v Tab. 36 a Tab. 37. Tyto absorbance byly následně přepočítány na koncentrace hořečnatých iontů pomocí rovnice lineární regrese, která byla získána z výpočtů kalibrační křivky.

Tabulky uvedené, jak v příloze, tak i níže opět uvádí koncentrace hořečnatých iontů ve filtrátech a jejich úbytky. U sady 1a–6a i u paralelní sady 1b–6b lze vidět, že nejvyšší úbytek je opět u vzorku 4a a 4b, zatímco nejnižší je u vzorku 1a a 1b.

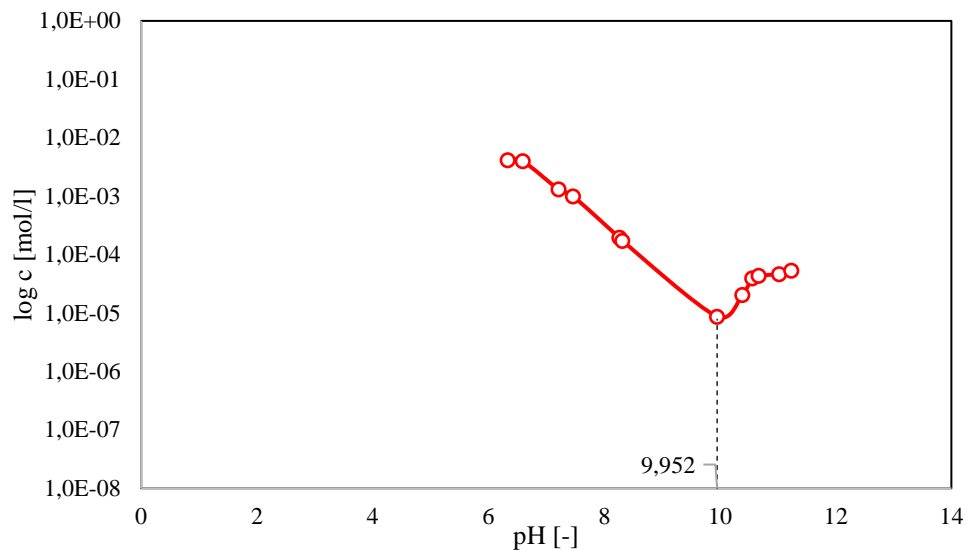
Tab. 18: Sada „a“ – úbytky Mg^{2+}

označení vzorku	pH	Úbytek Mg^{2+} [g/l]	Úbytek Mg^{2+} [%]
1a	6,333	0,021412	17,62
2a	7,212	0,089806	73,89
3a	8,262	0,116823	96,12
4a	9,952	0,121332	99,83
5a	10,560	0,120585	99,21
6a	11,020	0,120416	99,07

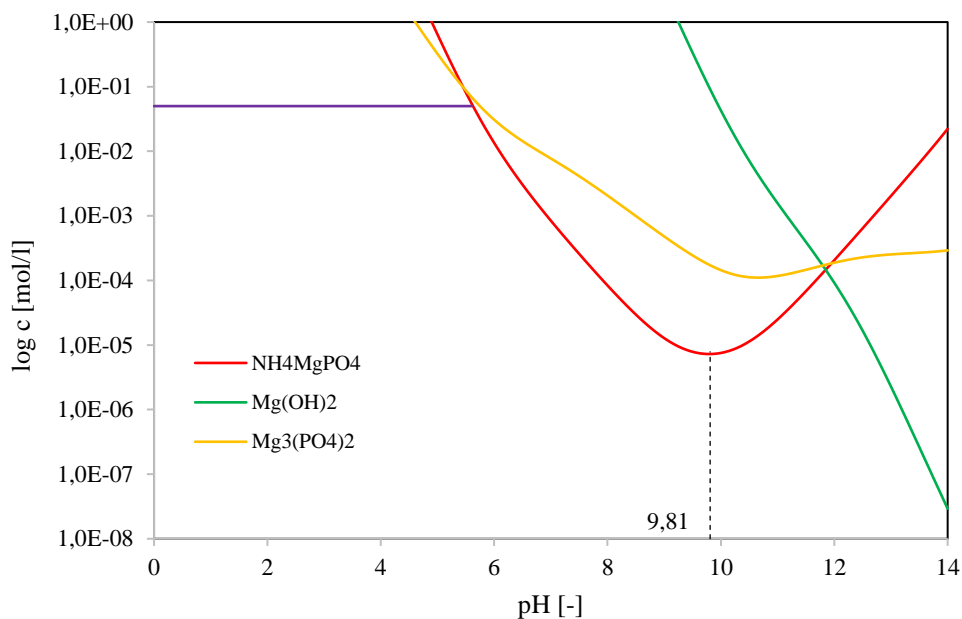
Tab. 19: Sada „b“ – úbytky Mg^{2+}

označení vzorku	pH	Úbytek Mg^{2+} [g/l]	Úbytek Mg^{2+} [%]
1b	6,590	0,024394	20,07
2b	7,461	0,097304	80,06
3b	8,313	0,117367	96,56
4b	10,385	0,121045	99,59
5b	10,666	0,120489	99,13
6b	11,233	0,120246	98,93

U vzorků 4a–6a a vzorků 4b–5b je úbytek hořečnatých iontů vyšší než 99 %. Z experimentů jednoznačně vyplývá, že koncentrace hořečnatých iontů byla limitujícím faktorem srážení.



Obr. 17: Sumarizační graf Mg^{2+} -závislost koncentrace na hodnotě pH



Obr. 18: Srážecí křivka hořčíku s upraveným rozsahem osy

Výsledné grafy uvedené výše vyobrazují úbytek hořečnatých iontů v roztoku v závislosti na hodnotě pH. Jak lze z Obr. 17 vyčíst, v porovnání s Obr. 18 vykazoval podobný trend, avšak jeho průběh byl plytčí. Do teoretických výpočtů nebyla zahrnována iontová síla roztoků, která by zde mohla hrát určitou roli. Dalším důvodem, proč není průběh křivky na Obr. 17 ostrý je, že výpočet byl počítán pro rovnovážný stav. Z důvodu časové náročnosti experimentů a analýz vzorků nebylo možné dosáhnout stavu blízkému rovnováze. Jednalo se o pilotní

činnost v této oblasti, a tudíž bylo upřednostněno stanovení vícero parametrů experimentů (zbytková koncentrace amoniakálního dusíku, fosforečnanů, vlivů pH aj.), což zvyšovalo časovou náročnost práce.

Teoreticky vypočítaná hodnota pH v minimu je 9,81. Experimentálně zjištěná hodnota pH v minimu je 9,952. Rozdíl hodnot pH mohl být způsoben nezapočítáním vlivu iontové síly v rámci teoretického výpočtu.

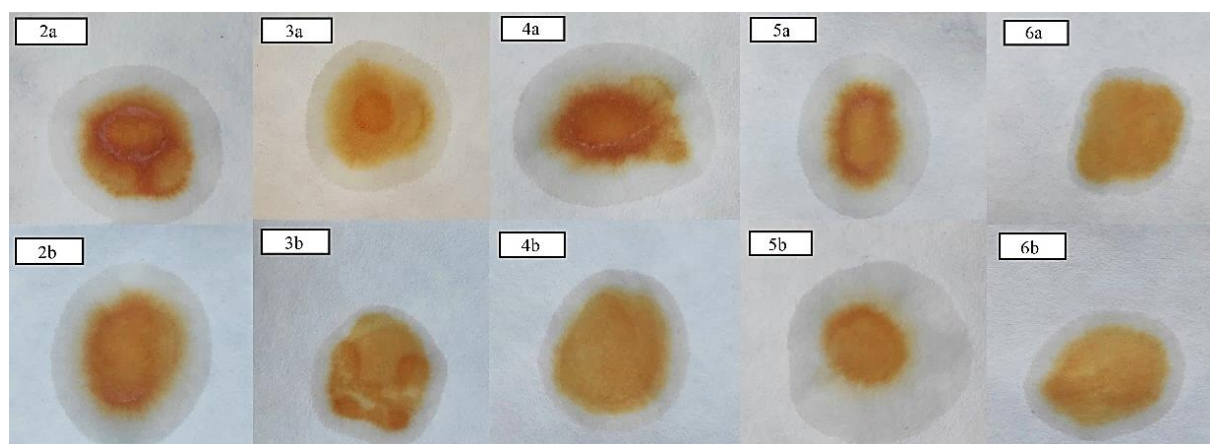
Tab. 20: Naměřené hodnoty koncentrací Mg^{2+} přepočítané na molové koncentrace

označení vzorku	pH	c [g/l]	c [mol/l]
1a	6,333	100,13	4,12E-03
1b	7,212	97,15	4,00E-03
2a	8,262	31,74	1,31E-03
2b	9,952	24,24	9,97E-04
3a	10,560	4,72	1,94E-04
3b	11,020	4,18	1,72E-04
4a	6,590	0,21	8,71E-06
4b	7,461	0,50	2,05E-05
5a	8,313	0,96	3,94E-05
5b	10,385	1,05	4,34E-05
6a	10,666	1,13	4,64E-05
6b	11,233	1,30	5,34E-05

6.4 Kvalitativní analýza krystalů

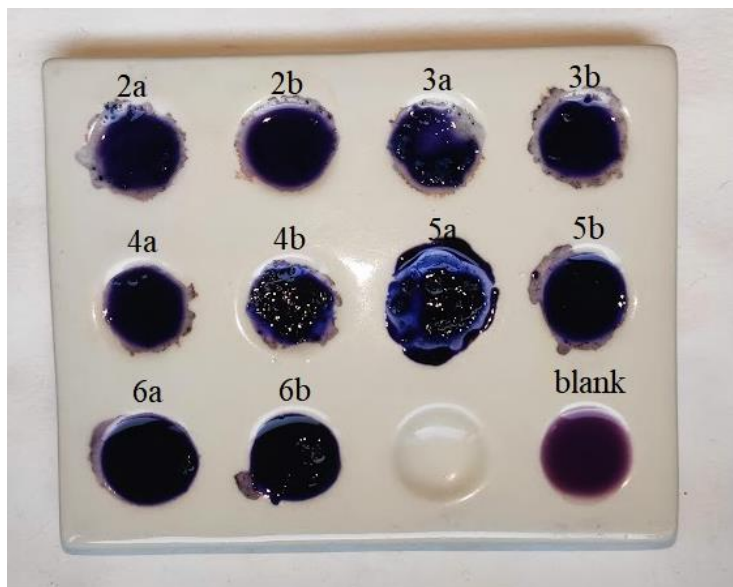
V závislosti na pH:

Obr. 19 popisuje důkazovou reakci pro NH_4^+ . Jak lze vidět, na obrázku jsou zobrazeny hnědé skvrny, které potvrzují, že ve sraženinách 2a–6a a ve sraženinách paralelního stanovení 2b–6b byl obsažen amonný ion.



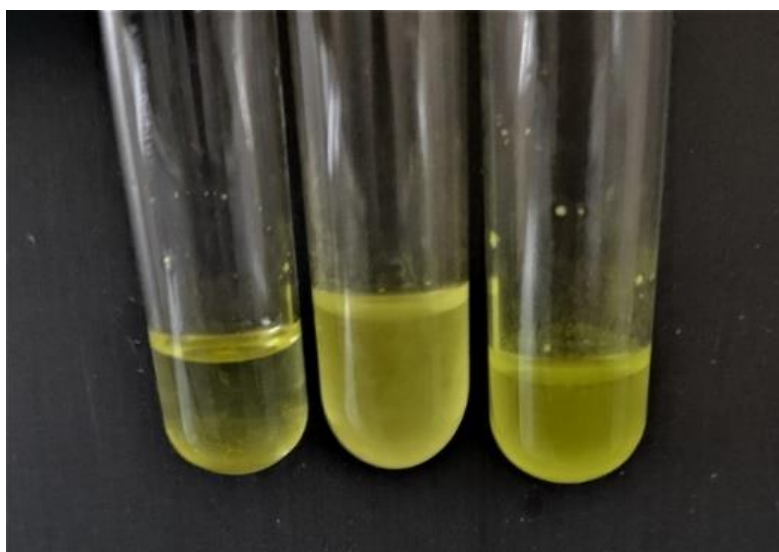
Obr. 19: Důkazová reakce pro stanovení amonného iontu

Chrpově modré zbarvení u sraženin 2a–6a a sraženin 2b–6b na následujícím obrázku (Obr. 20) potvrzuje přítomnost hořečnatých iontů.



Obr. 20: Důkazová reakce pro stanovení hořečnatého iontu

Žluté zbarvení roztoků sraženin 2a–6a a sraženin z paralelního stanovení 2b–6b potvrzuje výskyt fosforečnanových iontů.

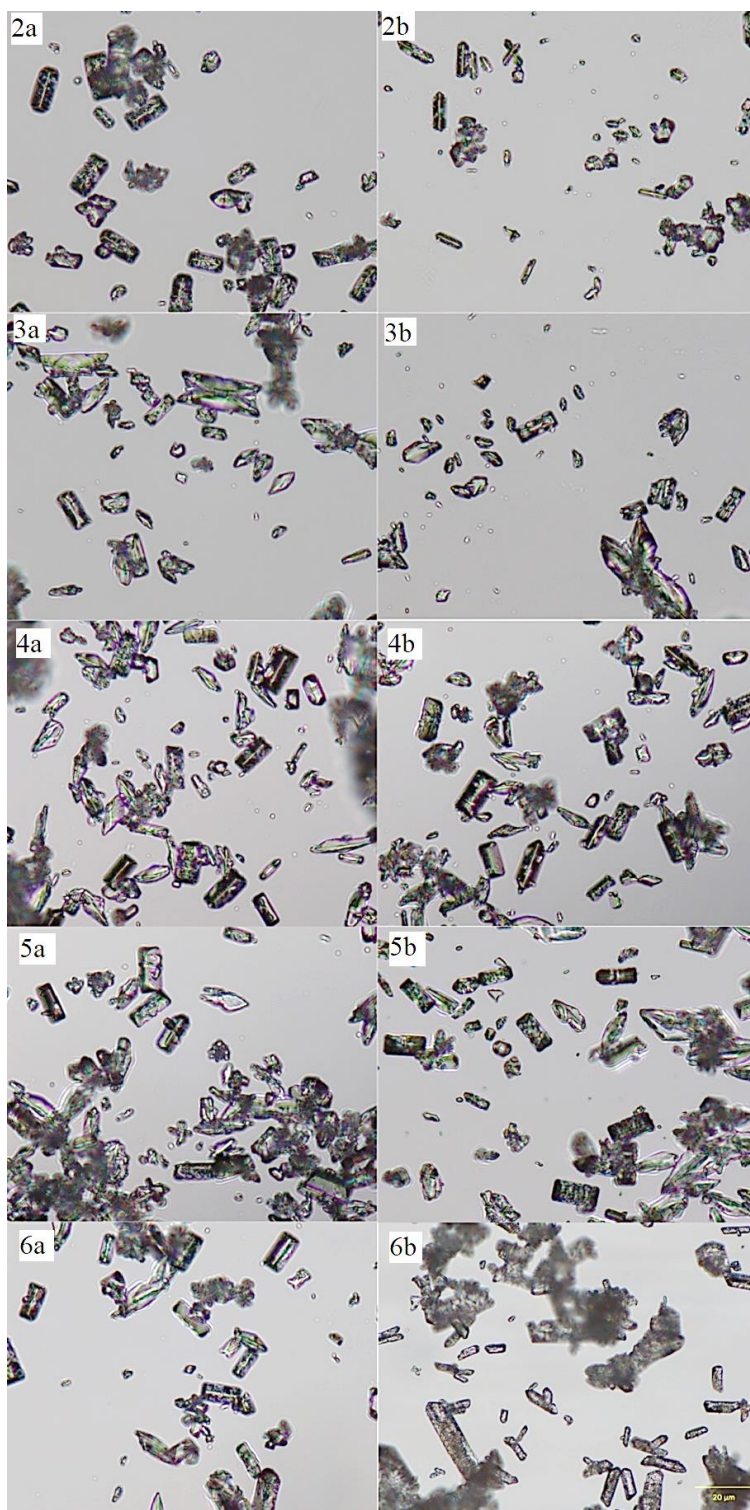


Obr. 21: Důkazová reakce pro stanovení fosforečnanového iontu: ukázka vzniku žlutého roztoku/sraženiny pro vzorek 2a, 3a a 4a

6.5 Mikroskopie krystalů

V závislosti na pH:

Pro potvrzení srážení struvitu, bylo zapotřebí provést mikroskopickou analýzu krystalů. Vzhledem k tomu, že se ve vzorku *1a* ve vzorku *1b* vysráželo jen minimální množství, nebylo možné jejich produkty z filtračního papíru dostatečně vyseparovat.



Obr. 22: Krystaly struvitu

6.6 Změny koncentrace NH_4^+ při stripování

6.6.1 Průběh změn koncentrace v první nádobě

U samotného stripování byly koncentrace amoniakální dusíku respektivě amonných iontů stanovovány v obou promývacích nádobách.

Před samotným stripováním bylo ověřeno technické provedení přístroje (viz. Obr. 9) s použitím principů převodu amonných iontů do plynné formy. Po několika úspěšných pokusech stripování bylo možné experiment zahájit. Nejdříve byly stripovány modelové roztoky a poté i fugát. V případě fugátu byl objem první nádoby zvětšen. Důvodem bylo nepředvídatelné chování reálné matrice – pění.

Po prvním stripováním modelového vzorku zůstalo v první promývací nádobě 4,3676 g/l NH_4^+ , stejná koncentrace byla naměřena i po druhém stripování. Po třetím stripování byla zbytková koncentrace amonných iontů ve filtrátu stanovena na 4,4435 g/l. Rozdíl hodnot všech třech výsledků nebyl vyšší než 5 %. Dalo by se tvrdit, že stripování vykazovalo konzistentní průběh.

Tab. 21: „Stripování modelových a reálných vzorků“ (1. pojistná nádoba) – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací amoniakálního dusíku a amonných iontů

označení vzorku	A [-]	$A_{\text{vzorek}} - A_{\text{blank}}$	c [g/l] – N	c [g/l] - NH_4^+
Strip – model 1	0,208	0,170	3,3910	4,3676
Strip – model 2	0,208	0,170	3,3910	4,3676
Strip – model 3	0,211	0,173	3,4499	4,4435
Fugát – destil. POČÁTEK	0,263	0,225	4,4715	5,7593
Strip – destil. FUGÁT 1	0,165	0,138	2,7623	3,5578
Strip – destil. FUGÁT 2	0,155	0,128	2,5658	3,3048

Tab. 22: Stripování modelových a reálných vzorků“ (1. pojistná nádoba) – úbytky NH_4^+

označení vzorku	Úbytek NH_4^+ [g/l]	Úbytek NH_4^+ [%]
Strip – model 1	1,4289	24,65
Strip – model 2	1,4289	24,65
Strip – model 3	1,3530	23,34
Strip – destil. FUGÁT 1	2,2015	38,22
Strip – destil. FUGÁT 2	2,4545	42,62

U modelových vzorků byla počáteční koncentrace (viz. Tab. 30) vypočtena z navážky. U reálných vzorků byla počáteční koncentrace amonných iontů stanovena destilací. Obsah NH_4^+ v reálné matrici činil 5,7593 g/l.

U stripování fugátu byl rozdíl výsledků koncentrací větší než 5 %. Zbytková koncentrace ve fugátu po prvním stripování činila 3,5578 g/l NH₄⁺, zatímco po druhém stripování 3,3048g/l. Důvodem mohla být heterogenní povaha fugátu, které mohlo vést k nedostatečnému promíchání dispergovaných částic.

6.6.2 Změny koncentrace v druhé nádobě

Zůstatek NH₄⁺ po stripování se u modelových vzorků pohyboval okolo 20 %. Po odečtení úbytkových hodnot z Tab. 22 a zůstatkových hodnot z Tab. 23 lze usoudit, že došlo k navázání 4,50 – 4,85 % amonných iontů.

Co se týče stripování fugátu, zůstatky NH₄⁺ se zde pohybovaly okolo 30 %. Po odečtení hodnot bylo zjištěno, že v případě 1. stripování fugátu bylo navázáno ve formě struvitu 8,08 % a v případě 2. stripování fugátu 13,8 % amonných iontů.

Tab. 23: „Stripování modelových a reálných vzorků“ (2. pojistná nádoba) – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací amoniakálního dusíku a amonných iontů

označení vzorku	A [-]	A _{vzorek} – A _{blank}	c [g/l] – N	c [g/l] - NH ₄ ⁺
STRIP - model 1	0,482	0,444	0,8909	1,1475
STRIP - model 2	0,484	0,446	0,8949	1,1527
STRIP - model 3	0,490	0,452	0,9069	1,1681

STRIPOVÁNÍ fugátem 1	0,093	0,066	1,3477	1,7359
STRIPOVÁNÍ fugátem 2	0,090	0,063	1,2888	1,6600

Tab. 24: Tab. 21: Stripování modelových a reálných vzorků“ (2. pojistná nádoba) – úbytky NH₄⁺

označení vzorku	Zůstatek NH ₄ ⁺ [%]
Strip – model 1	19,80
Strip – model 2	19,89
Strip – model 3	20,15

Strip – destil. FUGÁT 1	30,14
Strip – destil. FUGÁT 2	28,82

6.7 Změny koncentrace PO₄³⁻ při stripování

Tab. 25: „Stripování modelových a reálných vzorků“ – koncentrace celkového fosforu a orthofosforečnanu

označení vzorku	c [mg/l] - P _{celk.}	c [g/l] * 500 - P _{celk.}	c [g/l] - PO ₄ ³⁻
strip - model 1	18,8	9,40	28,822
strip - model 2	18,9	9,45	28,976
strip - model 3	18,9	9,45	28,976

<i>strip - fugát 1</i>	17,8	8,90	27,289
<i>strip - fugát 2</i>	16,6	8,30	25,449

Podobně jako u analýzy NH_4^+ , tak i zde jsou výsledky modelových vzorků po stripování konzistentní, zatímco u stripování fugátu se výsledky opět lišily o více než 5 %.

Tab. 26.: „Stripování modelových a reálných vzorků“ – úbytky PO_4^{3-}

označení vzorku	Úbytek PO_4^{3-} [g/l]	Úbytek PO_4^{3-} [%]
<i>strip - model 1</i>	0,1590	5,55%
<i>strip - model 2</i>	0,0056	5,04%
<i>strip - model 3</i>	0,0056	5,04%

<i>strip - fugát 1</i>	3,2252	10,64%
<i>strip - fugát 2</i>	5,0649	16,70%

Za srovnatelné s amonnými ionty by se daly považovat výsledky úbytku jakožto procentuálního navázání fosforečnanu ve formě struvitu. Úbytek fosforečnanu u modelových vzorků se pohyboval mezi 5,04 – 5,55 % a u fugátu 10,64 a 16,7 %.

6.8 Změny koncentrace Mg^{2+} při stripování

Tab. 27.: „Stripování modelových a reálných vzorků“ – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací hořečnatých iontů

označení vzorku	A [-]	$A_{\text{vzorek}} - A_{\text{blank}}$	c [mg/l]	c [g/l]
<i>STRIPOVÁNÍ model 1</i>	0,52106	0,5172	222,7363	0,22274
<i>STRIPOVÁNÍ model 2</i>	0,50494	0,5011	215,4310	0,21543
<i>STRIPOVÁNÍ model 3</i>	0,47174	0,4679	200,3852	0,20039

<i>STRIPOVÁNÍ fugátem 1</i>	0,07948	0,0755	22,5505	0,02255
<i>STRIPOVÁNÍ fugátem 2</i>	0,07326	0,0692	19,7317	0,01973

Úbytek hořčíku u modelových vzorků se pohyboval mezi 70 – 75 %, což znamená, že nebyl vyčerpán veškerý jeho obsah. V takovém případě by mohlo stripování pokračovat. U stripování fugátu byla hodnota úbytku podstatně vyšší.

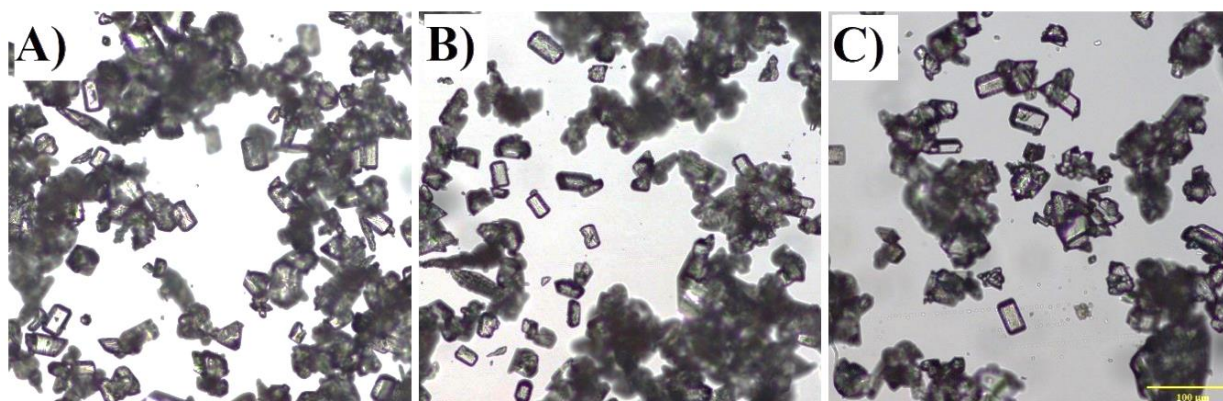
Každý experiment trval 5 hodin. U fugátu, byl časový úsek stejný, nicméně konverze NH_4^+ do plynné formy NH_3 byla z důvodu silného z alkalizování rychlejší, a tím pádem se za stejný časový úsek odstranilo více hořečnatých, amonných i fosforečnanových iontů.

Tab. 28: Stripování modelových a reálných vzorků – úbytky Mg^{2+}

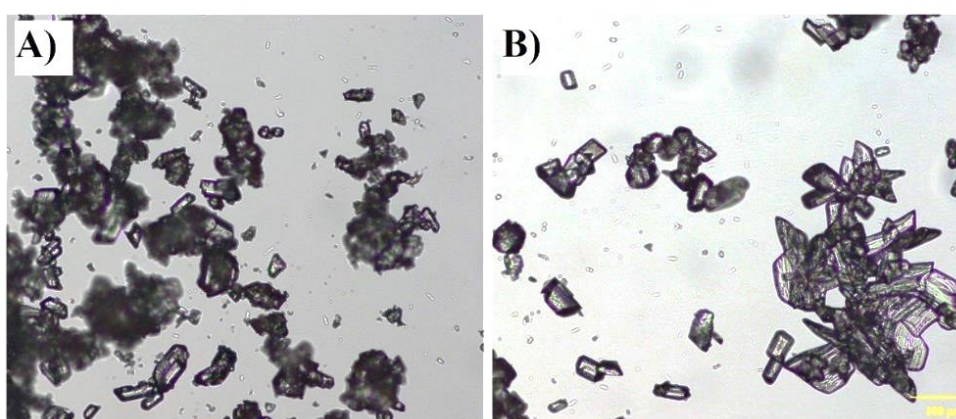
označení vzorku	Úbytek Mg^{2+} [g/l]	Úbytek Mg^{2+} [%]
<i>STRIPOVÁNÍ model 1</i>	0,5582	71,48
<i>STRIPOVÁNÍ model 2</i>	0,5655	72,41
<i>STRIPOVÁNÍ model 3</i>	0,5805	74,34
<i>STRIPOVÁNÍ fugátem 1</i>	0,7584	97,74
<i>STRIPOVÁNÍ fugátem 2</i>	0,7612	98,10

6.9 Mikroskopické a kvalitativní ověření

Kvůli náročnosti měření nebylo možné filtráty stanovit hned a byly stanoveny až po 15ti hodinách. Nicméně přefiltrovány byly ihned po ukončení stripování. Sraženiny a filtráty musely být při manipulaci se vzorky, pokud možno, co nejpečlivěji vyhodnocovány, což platilo především v případě filtrátu, kdy v baňkách s filtrátem docházelo k dosrážení struvitu.

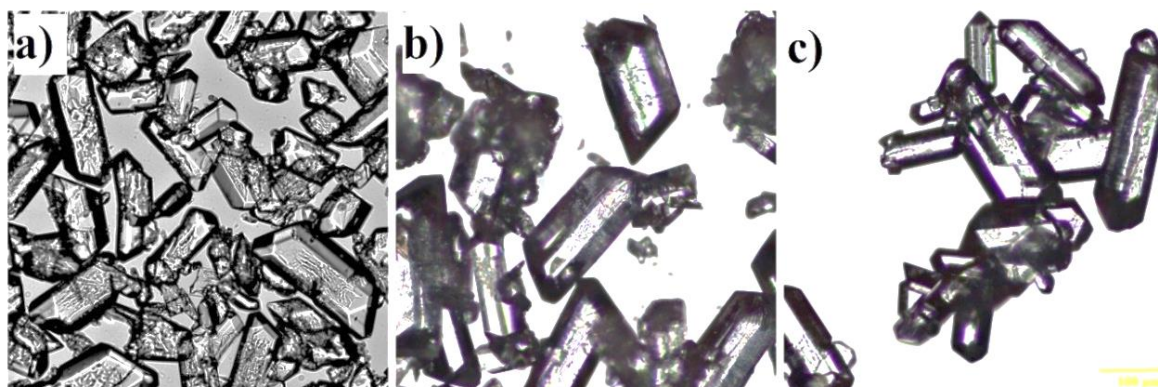


Obr. 23: Snímek krystalů získaných stripováním modelových vzorků – odběr ihned

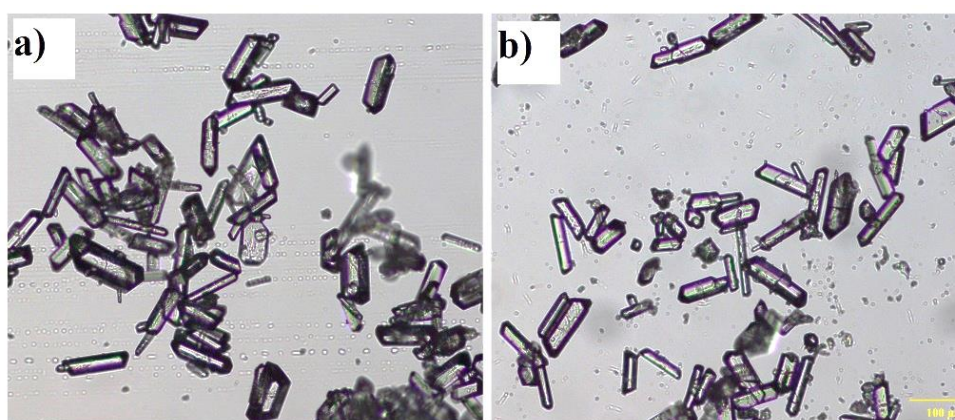


Obr. 24: Snímek krystalů získaných stripováním reálných vzorků – odběr ihned

Krystaly struvitu získané okamžitě po srážení (tzn. zfiltrované ihned) se vzájemně nelišily. Jak lze vidět z obrázků uvedených výše, nelišili se ani v případě modelových a reálných vzorků. Co se týče charakteru seskupení, byly zde vytvořeny ložiska (výkvěty).



Obr. 25: Snímek krystalů získaných stripováním modelových vzorků – po 15ti hodinách



Obr. 26: Snímek krystalů získaných stripováním reálných vzorků – po 15ti hodinách

Krystaly struvitu získané po 15ti hodinách se vzájemně lišily šířkou a velikostí. Krystaly získané stripováním modelových vzorků byly širší a delší, zatímco krystaly reálného vzorku byly užší a menší. Oba typy sraženiny netvořily ložiska a měly volně sypatelný charakter.

Krystaly struvitu se po 15ti hodinách lišili především velikostí. Jelikož po filtraci sraženiny byl filtrát ponechán 15 hodin v klidu před dalším zpracováním. Bylo dosaženo optimálních podmínek pro volnou krystalizaci, během které vznikal menší počet větších krystalů dané látky. Snímky uvedené výše jsou zachyceny ve stejném měřítku 100 µm. Krystaly struvitu u Obr. 23 a Obr. 24 jsou podstatně menší v porovnání s Obr. 25 a Obr. 26.

V rámci kvalitativních analýz byly u všech získaných sraženin provedeny i důkazové reakce. Ty potvrdily přítomnost jak amonných, tak i hořečnatý a fosforečnanových iontů.

SRAŽENINY STRUVITU

Z tabulek Tab. 39 a Tab. 40 viz. Přílohy lze vyčíst, že nejvyšší výtěžnost struvitu vykazoval vzorek 4a a nejnižší prakticky nulovou vykazoval vzorek 1a. V případě paralelního stanovení byla nejvyšší výtěžnost zaznamenána u vzorku 4b a nejnižší 1b. Získané hmotnosti struvitu odpovídají stanoveným koncentracím ve filtrátech.

Výtěžky sraženin získané ihned po stripování modelových a reálných vzorků se významně lišily. Jak bylo uvedeno výše (viz. výsledky hořčičku), stripování reálného vzorku probíhalo

v nadbytku NaOH. Hmotnosti sraženin v případě modelových vzorků se pohybovaly od 0,1265 – 0,1343 g. V případě reálných vzorků byly výtěžky 6tinásobně vyšší a pohybovaly se mezi 0,7113 – 0,7338 g.

Po 15ti hodinovém odstátí filtrátů byly výtěžky struvitu u modelových vzorku dvojnásobně vyšší v porovnání s hmotnostmi sraženin získaných ihned. Na druhou stranu, po 15ti hodinovém odstátí filtrátů reálných vzorků bylo zaznamenáno pouze k minimálnímu vysrážení struvitu.

7 ZÁVĚR

Hlavní náplní diplomové práce bylo vypracování teoretického postupu utilizace vybrané formy dusíku ve vodném prostředí a jeho laboratorní ověření.

V teoretické části byla pozornost věnována definici odpadového hospodářství, bioplynovým stanicím, formám dusíku, problematice výskytu dusíku v přírodě a na ČOV a postupům jeho odstraňování.

Součástí práce bylo vytvoření teoretického výpočtu rovnováhy dvou základních podob amoniaku ve vodném prostředí a podobně výpočtu průběhu koncentrace hořečnatých a fosforečnanových iontů v podobě grafů znázorňujících koncentraci iontů v závislosti na hodnotě pH při srážení. Hodnota pH, při kterém došlo k největšímu úbytku hořečnatých iontů se pohybovala mezi 9,8 – 9,9.

V experimentální části byla správnost srážecích grafů potvrzena. Nejvyšší úbytek jak iontů hořečnatých, tak i fosforečnanových a amonných byl zaznamenán u hodnoty pH 9,952. Na druhou stranu nejnižší úbytek byl zaznamenán při hodnotě pH 6,333.

Výroba struvitu představuje jednu z možností recyklace amoniakálního dusíku z odpadů bioplynových stanic, případně i recyklace amoniakálního dusíku a fosforu z odpadních vod s následným využitím jako žádané hnojivo. Součástí experimentální části diplomové práce byla také modelování procesu stripování za laboratorních podmínek, vedoucí ke vzniku struvitu. Stripovány byly, jak modelové, tak i reálné vzorky. Modelové vzorky za stejný časový úsek vykazovaly v porovnání s reálnými vzorky menší úbytek všech složek a nižší výtěžnost. Důvodem mohla být technologická nuance při zpracování modelových a reálných vzorků - reálné vzorky byly stripovány v nadbytku NaOH, kde rychlejší vytěsnění plynného dusíku způsobilo rychlejší změnu pH a tím také i rychlejší srážení. Během stripování nebylo možné pomocí NaOH hodnotu pH absorpčního roztoku obsahující směs hořečnatých a fosforečnanových upravit. Důvodem bylo velmi rychlé vysrážení $Mg_3(PO_4)_2$, tento fakt potvrzuje i srážecí křivka.

Potvrzení teoretického výpočtu koncentrací amonných, hořečnatých a fosforečnanových iontů ve vodném prostředí experimentálními pracemi je velmi cenné pro využití separačních technologií amoniaku z odpadových vod cestou srážení struvitu v praxi.

Mé doporučení pro budoucí výzkum je prodloužení intervalu srážení – zjištění kinetiky srážení, zopakování experimentální části s reálnými vzorky v závislosti na pH, ověření srážení amoniaku v laboratorním měřítku přes membrány z dutých vláken a na závěr provedení detailnějších a komplexnějších analytických analýz pro zjištění kvality produktu – předpokládá se jeho využití jako hnojivo v zemědělství.

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Zákon č. 541/2020 Sb.: Zákon o odpadech, 2020. In: . Česká republika: Úřad vlády České republiky, ročník 2020, číslo 541. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541>
- [2] ALTMANN, Vlastimil, 1996. *Odpadové hospodářství*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita. Phare. ISBN 80-7078-372-9.
- [3] NIKA, C.E., V. VASILAKI, A. EXPÓSITO a E. KATSOU, 2020. Water Cycle and Circular Economy: Developing a Circularity Assessment Framework for Complex Water Systems. *Water Research*. 187. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2020.116423
- [4] SDĚLENÍ KOMISE EVROPSKÉMU PARLAMENTU, RADĚ, EVROPSKÉMU HOSPODÁŘSKÉMU A SOCIÁLNÍMU VÝBORU A VÝBORU REGIONŮ Uzavření cyklu – akční plán EU pro oběhové hospodářství [online], 2015. Brusel: Evropská komise, Generální sekretariát [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A52015DC0614>
- [5] Závislost výtěžku metanu na složení a předúpravě s | Česká bioplynová asociace. Česká bioplynová asociace [online]. Dostupné z: <https://www.czba.cz/zavislost-vytezku-metanu-na-slozeni-a-preduprave-suroviny.html>
- [6] Možnosti výroby a využití bioplynu v ČR, 2018. In: Biom.cz [online]. Praha: CZ Biom [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/moznost-vyroby-a-vyuziti-bioplynu-v-cr>
- [7] Princip bioplynových stanic | SUNFIN. SUNFIN solární elektrárny na klíč [online]. Copyright ©2021 SUNFIN [cit. 14.04.2023]. Dostupné z: <https://www.sunfin.cz/princip-bioplynovych-panic>
- [8] Průvodce výrobou a využitím bioplynu, 2009. Praha. Dostupné také z: https://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595eeee1fa66875530f33e8a/Pruvodce_vyrobou_vyuzitim_bioplynu_2.pdf
- [9] Změny fyzikálních vlastností půdy po aplikaci digestátu - Články - Agromanual.cz. Profesionální informace pro agronomy - Agromanual.cz [online]. Copyright ©B. Badalíková [cit. 14.04.2023]. Dostupné z: <https://www.agromanual.cz/cz/clanky/vyziva-a-stimulace/hnojeni/zmeny-fyzikalnich-vlastnosti-pudy-po-aplikaci-digestatu>
- [10] Nitrogen cycle, 2012. In: Britannica [online]. Chicago: The Editors of Encyclopaedia [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/nitrogen-cycle>
- [11] WANG, Qing Suo, Dong-Bao SUN, Wei-Ping HAO, Yu-Zhong LI, Xu-Rong MEI a Yan-Qing ZHANG, 2012. Human activities and nitrogen in waters. *Acta Ecologica Sinica*. 32(4), 174-179. ISSN 18722032. Dostupné z: doi:10.1016/j.chnaes.2012.04.010
- [12] KUMAR, Pavitra, Sai Hin LAI, Jee Khai WONG, et al., 2020. Review of Nitrogen Compounds Prediction in Water Bodies Using Artificial Neural Networks and Other Models. *Sustainability*. 12(11). ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su12114359
- [13] DOLEJŠ, Petr, Nataša KALOUSKOVÁ, Miroslav MACEK a Naděžda HOLÍKOVÁ, 1996. *Průručka pro čištění a úpravu vody*. Přerov: KEMIFLOC.

- [14] Hydrochemie, b. r. In: Inovace studijních programů AF MENDELU [online]. Brno: Mendelova univerzita v Brně [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: https://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=3179&typ=html
- [15] Amoniak (NH₃), 2021. <https://www.irz.cz/> [online]. Česká republika: Ministerstvo životního prostředí [cit. 2023-04-22]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/latky-v-irz/amoniak-nh3>
- [16] Dusitany a dusičnany ve vodě: Co způsobují a jak se jim vyhnout - Laboratoř Monitoring Praha. Odběry a laboratorní rozbory vod či zemin - Laboratoř Monitoring Praha [online]. Copyright © 2023 Laboratoř Monitoring Praha [cit. 31.01.2023]. Dostupné z: <https://www.moni.cz/aktuality/dusitany-a-dusicnany-ve-vode>
- [17] HOSSAIN, Fahim, Ni-Bin CHANG, Marty WANIELISTA, Zhemin XUAN a Ammarin DARANPOB, 2010. Nitrification and Denitrification in a Passive On-site Wastewater Treatment System with a Recirculation Filtration Tank. *Water Quality, Exposure and Health*. **2**(1), 31-46. ISSN 1876-1658. Dostupné z: doi:10.1007/s12403-010-0022-7
- [18] ASLAN, S. a A. TÜRKMAN, 2004. Biological denitrification of drinking water using various natural organic solid substrates. *Water Science and Technology* [online]. **48**(11-12), 489-495 [cit. 2023-01-31]. ISSN 0273-1223. Dostupné z: doi:10.2166/wst.2004.0898
- [19] CORRELL, DL, 1999. Phosphorus: a rate limiting nutrient in surface waters. *Poultry Science*. **78**(5), 674-682. ISSN 00325791. Dostupné z: doi:10.1093/ps/78.5.674
- [20] ČTK a Patrik UHLÍŘ, 2022. Z Dyje už rybáři vylovili přes 40 tun mrtvých ryb, tuny rybáři zachránili. In: <https://www.ceskenoviny.cz> [online]. Česká republika: České Noviny [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://www.ceskenoviny.cz/zpravy/z-dyje-uz-rybari-vylovili-pres-40-tun-mrtvych-ryb-tuny-rybari-zachranili/2236071>
- [21] PITTER, Pavel, 2009. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [22] Struvite Precipitation Wastewater | Struvite Formation - Struvite Removal. Struvite Wastewater Treatment Products | Struvite Scale Remover - Struvite Removal [online]. Copyright © 2023 Struvite Removal [cit. 31.01.2023]. Dostupné z: <https://www.struvite.info/struvite-wastewater/struvite-precipitation-and-formation>
- [23] WATER ENVIRONMENT FEDERATION, October 1st, 2010. *Nutrient Removal: WEF Manual of Practice No. 34*. 1. Alexandria, Virginia: McGraw-Hill Education. ISBN 978-0-07-173709-8.
- [24] ZHANG, Yan, Nancy LOVE a Marc EDWARDS, 2009. Nitrification in Drinking Water Systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **39**(3), 153-208. ISSN 1064-3389. Dostupné z: doi:10.1080/10643380701631739
- [25] DOHÁNYOS, Michal, Nina STRNADOVÁ a Jan KOLLER. *Čištění odpadních vod*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1998. ISBN 80-7080-316-9.
- [26] SKIBA, U. Denitrification. In: *Encyclopedia of Ecology* [online]. Elsevier, 2008, 2008, s. 866-871 [cit. 2023-01-31]. ISBN 9780080454054. Dostupné z: doi:10.1016/B978-008045405-4.00264-0
- [27] Zákon č. 254/2001 Sb.: Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), 2001. In: . Česká republika: Parlament České republiky, ročník 2001, číslo 254.

- [28] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.: Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, 2015. In: . Česká republika: Úřad vlády České republiky, ročník 2015, číslo 401. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [29] HOLBA, Marek, 2011. Vhodné technologie recyklace fosforu z povrchových a odpadních vod. In: Tzbinfo [online]. Česká republika: tzbinfo [cit. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/7128-vhodne-technologie-recyklace-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>
- [30] Greening the production and utilization of ammonia | MRS Bulletin | Cambridge Core. [online]. Copyright © Materials Research Society 2020 [cit. 04.05.2023]. Dostupné z: <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/greening-the-production-and-utilization-of-ammonia/73D98F0FBC1D33A26D73A98DF3541CB3>
- [31] americancoalcouncil.org. americancoalcouncil.org [online]. Dostupné z: <https://www.americancoalcouncil.org/page/nox/NOx-Reduction-Technologies.htm>
- [32] RAHMAN, Md. Mukhlesur, Mohamad Amran Mohd. SALLEH, Umer RASHID, Amimul AHSAN, Mohammad Mujaffar HOSSAIN a Chang Six RA, 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*. 7(1), 139-155. ISSN 18785352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2013.10.007
- [33] Orthofosforečnaný/celkový fosfor, kyvetový test 2,0-20,0 mg/L PO₄-P: HACH LANGE GMBH [online], 2020. Düsseldorf: Hach Company [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://cz.hach.com/asset-get.download-cs.jsa?id=25593604669>
- [34] MATHEW, M. a L. W. SCHROEDER, 1979. Crystal structure of a struvite analogue, MgKPO 4 .6H 2 O. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 35(1), 11-13. ISSN 0567-7408. Dostupné z: doi:10.1107/S0567740879002429
- [35] PITTER, Pavel a , 1987. Hydrochemické tabulky. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n.p. ISBN 0462887.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

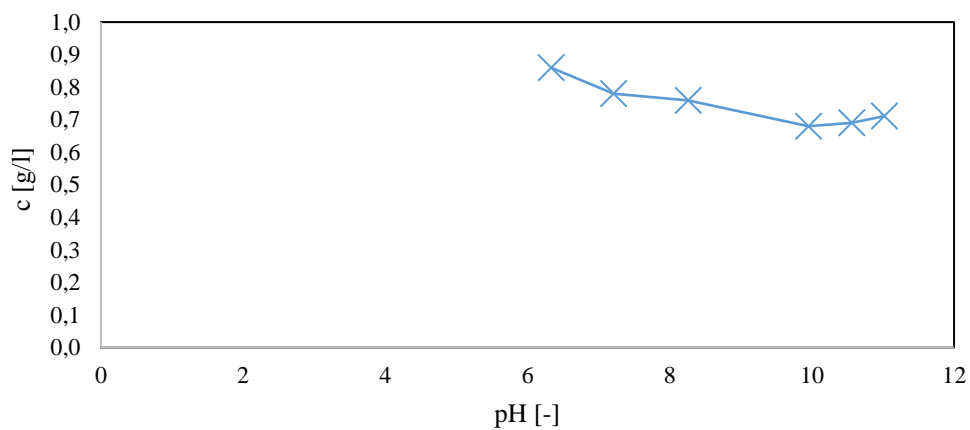
AOB	ammonia-oxidizing bacteria
NOB	nitrite-oxidizing bacteria
EO	ekvivalentní obyvatel
BAT	Best Available Techniques (Nejlepší dostupné techniky)

10 PŘÍLOHY

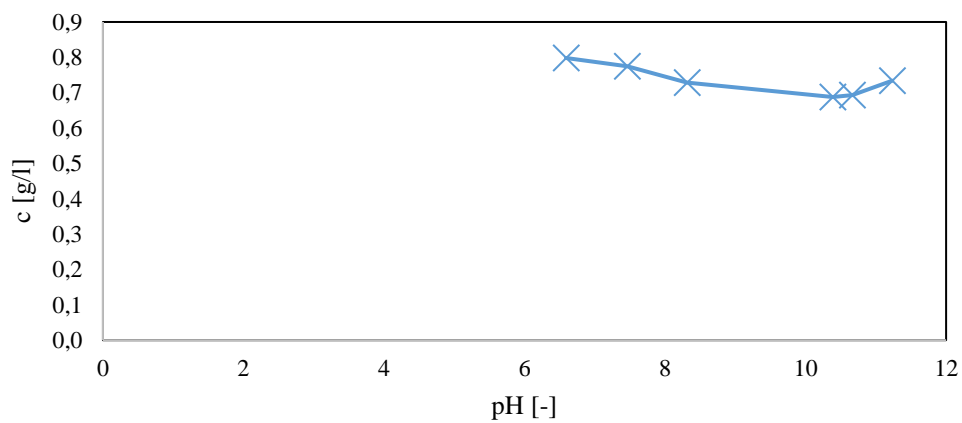
AMONIAKÁLNÍ DUSÍK

Tab. 29: Počáteční koncentrace NH_4^+ – srážení v závislosti na hodnotě pH

	NH_4^+
c [g/l]	0,9021



Obr. 27: Zbytková koncentrace NH_4^+ v závislosti na hodnotě pH – „sada a“



Obr. 28: Zbytková koncentrace NH_4^+ v závislosti na hodnotě pH – „sada b“

Tab. 30: Počáteční koncentrace NH_4^+ – stripování

	NH_4^+
c [g/l]	5,7964

FOSFOR

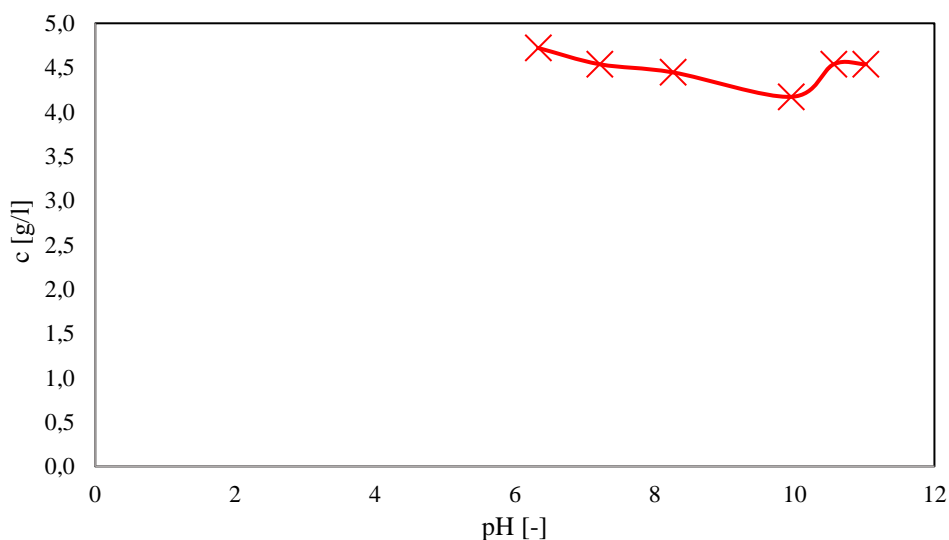
Tab. 31: Počáteční koncentrace PO_4^{3+} – srážení v závislosti na hodnotě pH

označení vzorku	PO_4^{3-} [g/l]
1a	4,7672
2a	4,7553
3a	4,7546
4a	4,7567
5a	4,7539
6a	4,7491

1b	4,7595
2b	4,7581
3b	4,7574
4b	4,7574
5b	,7525
6b	4,7491

Tab. 32: „Sada „a“ – získané koncentrace celkového fosforu a fosforečnanových iontů

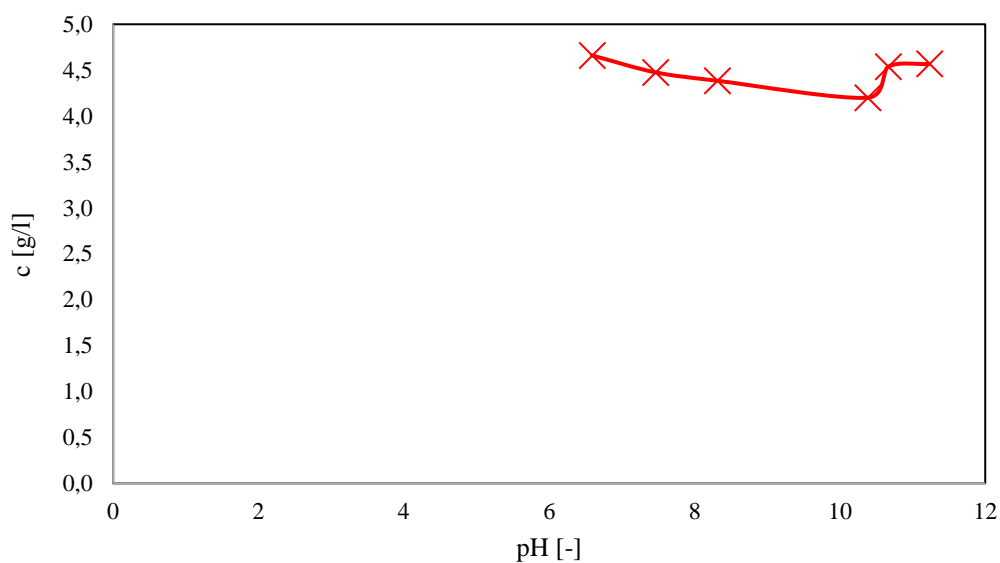
označení vzorku	pH	c [mg/l] - $P_{\text{celk.}}$	c [g/l] * 100 - $P_{\text{celk.}}$	c [g/l] - PO_4^{3-}
1a	6,333	15,4	1,54	4,722
2a	7,212	14,8	1,48	4,538
3a	8,262	14,5	1,45	4,446
4a	9,952	13,6	1,36	4,170
5a	10,560	14,8	1,48	4,538
6a	11,020	14,8	1,48	4,538



Obr. 29: Zbytková koncentrace PO_4^{3+} v závislosti na hodnotě pH – „sada a“

Tab. 33: „Sada „b“ – získané koncentrace celkového fosforu a fosforečnanových iontů

označení vzorku	pH	c [mg/l] - P _{celk.}	c [g/l] * 100 - P _{celk.}	c [g/l] - PO ₄ ³⁻
1b	6,590	15,2	1,52	4,661
2b	7,461	14,6	1,46	4,477
3b	8,313	14,3	1,43	4,385
4b	10,385	13,7	1,37	4,201
5b	10,666	14,8	1,48	4,538
6b	11,233	14,9	1,49	4,569



Obr. 30: Zbytková koncentrace PO₄³⁺ v závislosti na hodnotě pH – „sada b“

Tab. 34: Počáteční koncentrace PO₄³⁺ – stripování

	PO ₄ ³⁻ [g/l]
c [g/l]: STRIP model.	30,5143
c [g/l]: STRIP fugát	30,3207

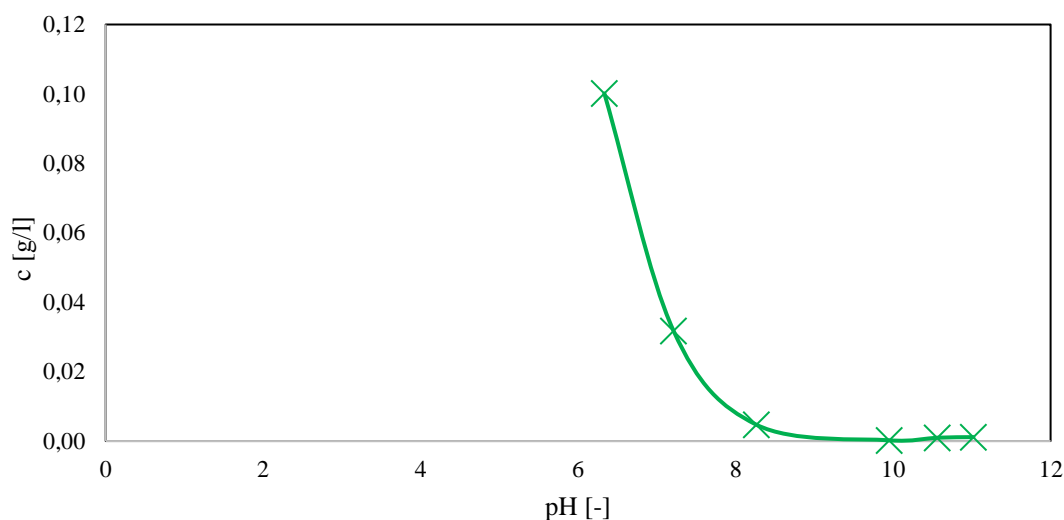
HOŘČÍK

Tab. 35: Počáteční koncentrace Mg^{2+} – srážení v závislosti na hodnotě pH

	Mg²⁺ [g/l]
c [g/l]	0,1215

Tab. 36: „Sada „a“ – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací hořečnatých iontů

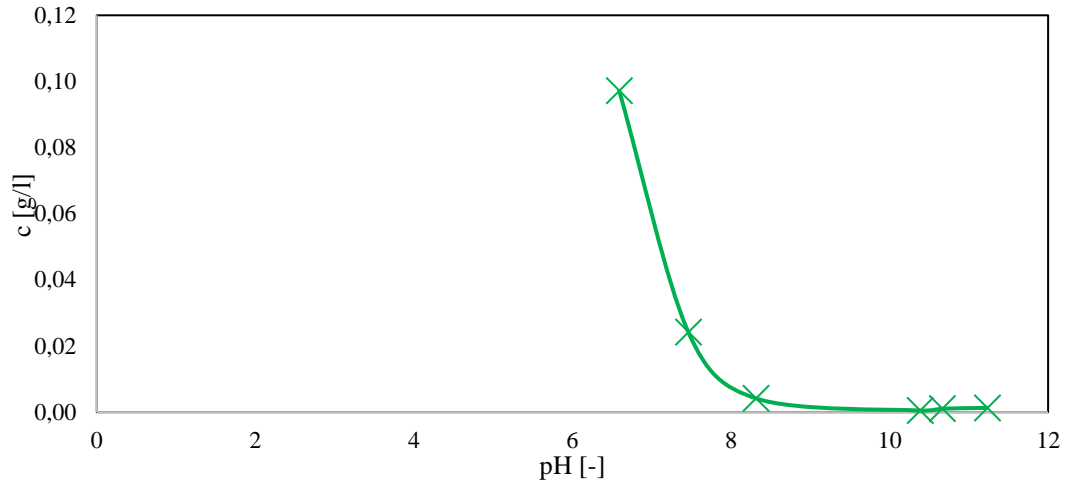
označení vzorku	pH	A [-]	A _{vzorek} – A _{blank}	c [mg/l]	c [g/l]
1a	6,333	0,24807	0,24665	100,1314	0,10013
2a	7,212	0,37728	0,37586	31,7375	0,03174
3a	8,262	0,13129	0,12987	4,7208	0,00472
4a	9,952	0,14389	0,14247	0,2117	0,00021
5a	10,560	0,55586	0,55444	0,9585	0,00096
6a	11,020	0,64924	0,64782	1,1277	0,00113



Obr. 31: Zbytková koncentrace Mg^{2+} v závislosti na hodnotě pH – „sada a“

Tab. 37: „Sada „b“ – získané absorbance a vypočtené hodnoty koncentrací hořečnatých iontů

označení vzorku	pH	A [-]	A _{vzorek} – A _{blank}	c [mg/l]	c [g/l]
1b	6,590	0,24149	0,24007	97,1495	0,09715
2b	7,461	0,29455	0,29313	24,2391	0,02424
3b	8,313	0,11928	0,11786	4,1766	0,00418
4b	10,385	0,30216	0,30074	0,4986	0,00050
5b	10,666	0,60883	0,60741	1,0545	0,00105
6b	11,233	0,74283	0,74141	1,2974	0,00130



Obr. 32: Zbytková koncentrace Mg^{2+} v závislosti na hodnotě pH – „sada b“

Tab. 38: Počáteční koncentrace Mg^{2+} – stripování

	Mg^{2+} [g/l]
c [g/l]: STRIP model.	0,7809
c [g/l]: STRIP fugát	0,7759

VÝTĚŽKY

Tab. 39: Výtěžky struvitu – „sada a“

	Výtěžky [g]
1a	0,0008
2a	0,0702
3a	0,1126
4a	0,1206
5a	0,1165
6a	0,1091

Tab. 40: Výtěžky struvitu – „sada b“

	Výtěžky [g]
1b	0,0010
2b	0,0977
3b	0,1122
4b	0,1199
5b	0,1161
6b	0,1037

Tab. 41: Výtěžky struvitu modelových a reálných vzorků získaných ihned po stripování

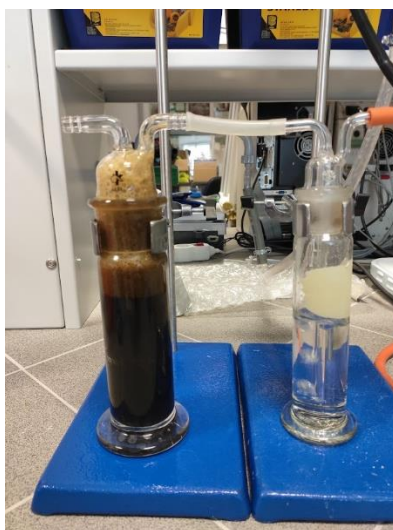
IHNED	Výtěžky [g]
<i>strip - model 1</i>	0,1343
<i>strip - model 2</i>	0,1230
<i>strip - model 3</i>	0,1265
<i>STRIP - destil. FUGÁT 1</i>	0,7113
<i>STRIP - destil. FUGÁT 2</i>	0,7338

Tab. 42: Výtěžky struvitu modelových a reálných vzorků získaných po 15ti hodinách

15 hodin	Výtěžky [g]
<i>strip - model 1</i>	0,2119
<i>strip - model 2</i>	0,2135
<i>strip - model 3</i>	0,1794
<i>STRIP - destil. FUGÁT 1</i>	0,0163
<i>STRIP - destil. FUGÁT 2</i>	0,0085



Obr. 33: Vybarvení kalibrační řady za použití Berthelotovy metody



Obr. 34: Stripování fugátu