

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

METODY SEPARACE AMONIAKU Z ODPADNÍCH VOD

METHODS FOR SEPARATION OF AMMONIA FROM WASTE WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Zendulka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Štěpán Zendulka**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Mgr. Ing. Marek Vondra, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Metody separace amoniaku z odpadních vod

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Amoniak neboli čpavek je jednou z nejfrekventovanějších chemických látek s širokým uplatněním v zemědělství a mnoha průmyslových oborech. Přestože je jeho přítomnost v mnoha oblastech lidské činnosti žádoucí, kontaminace odpadních vod amoniakem je zpravidla považována za negativní jev s potenciálem ohrozit kvalitu povrchových a podzemních vod. Rešerše a popis účinných metod pro separaci amoniaku budou hlavní náplní této práce, která je převážně teoretického charakteru.

Cíle bakalářské práce:

1. Teoretický úvod do problematiky – amoniak, jeho vlastnosti a využití
2. Přehled metod pro separaci amoniaku z odpadních a procesních vod
3. Rešerše a podrobný popis vybraných progresivních metod pro separaci amoniaku
4. Zhodnocení současného stavu

Seznam doporučené literatury:

GUPTA, V. K., H. SADEGH, M. YARI, R. Shahryari GHOSHEKANDI, B. MAAZINEJAD a M. CHAHARDORI. Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. Global Journal of Environmental Science and Management; Tehran [online]. 2015, 1(2), 149–158. ISSN 23833572. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>

KUNTKE, P., T. H. SLEUTELS, M. RODRÍGUEZ ARREDONDO, S. GEORG, S. G. BARBOSA, A. TER HEIJNE, Hubertus V. M. HAMELERS a C. J. N. BUISMAN. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology [online]. 2018, 102(9), 3865–3878. ISSN 1432-0614. Dostupné z: doi:[10.1007/s00253-018-8888-6](https://doi.org/10.1007/s00253-018-8888-6)

ESKICIOGLU, C., G. GALVAGNO a C. CIMON. Approaches and processes for ammonia removal from side-streams of municipal effluent treatment plants. *Bioresource Technology* [online]. 2018, 268, 797–810. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2018.07.020

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT:

Tato práce přináší ucelený přehled většiny dosud známých metod, kterými lze separovat amoniak z odpadní vody. Metody jsou v práci rozdělené z hlediska jejich technologického principu na biologické a fyzikálně-chemické. Práce zkoumá uvedené metody i z hlediska jejich konvenčnosti a progresivnosti – zda jsou již běžně užívány v praxi, či zda se jedná o procesy v experimentální fázi. A také sleduje jejich schopnost účinně odstranit či recyklovat amoniak a poskytnout tak možnost ho opětovně využít. To souvisí i s jejich hospodárností, kterou se práce také zabývá. Práce kromě základního popisu metod některé z nich dále rozvádí, protože u nich bylo zaznamenáno v posledních letech mnoho modifikací a zlepšení. Detailněji se práce zabývá aktuálními poznatky k stripování a membránovým metodám. Dále jsou blíže rozebrány bioelektrochemické systémy, jako metody s velkým potenciálem do budoucna. V poslední části práce jsou vybrané metody srovnány z hlediska účinnosti odstranění amoniaku a jejich energetické náročnosti.

SUMMARY:

The main concern of this thesis is to provide a comprehensive overview of methods for ammonia separation from wastewater that have been discovered so far. The elementary differentiation is based on technological principle – biological and physical-chemical. Also, the thesis examines all methods from the „conventional or progressive“ point of view, which shows if the method is commonly used or is still in an experimental set up. Furthermore the focus is on classification of methods on „eliminating ammonia“ or „recovering ammonia“. This is closely connected to the economical aspects of each method which is also one of concerns of this thesis. Some of the methods are described with further details as there has been a recent progress and upgrading of these methods. It is air stripping and membrane methods. More attention is also provided to bioelectrochemical systems as it is proclaimed as one of the most suitable candidates for usage in the future. Last part of this work compares selected methods in terms of the ammonia elimination or recovery efficiency and also power demand.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Amoniak, odpadní a procesní vody, separace amoniaku

KEYWORDS:

Ammonia, waste water, ammonia recovery

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP DLE ČSN ISO 690:

ZENDULKA, Štěpán. *Metody separace amoniaku z odpadních vod*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125268>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Marek Vondra.

PROHLÁŠENÍ AUTORA:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojní VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FS VUT.

Štěpán Zendulka

PODĚKOVÁNÍ:

Chtěl bych vyjádřit velké díky vedoucímu mé práce panu Mgr. Ing. Marku Vondrovi, PhD., za cenné rady a připomínky, bezbřehou podporu, trpělivost, pozitivní přístup a poskytnutí možnosti psát bakalářskou práci pod jeho vedením. Zároveň bych chtěl z celého srdce poděkovat paní Jitce Ježkové, mé studijní referentce, která mi svým skvělým přístupem pomohla vykročit k opětovnému dokončení studia. V neposlední řadě děkuji všem mým blízkým, kteří mne ve studiu podporovali.

Štěpán Zendulka

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	AMONIAK	10
2.1	Obecné informace o amoniaku	10
2.2	Využití a produkce amoniaku	10
2.3	Koloběh dusíku	12
2.4	Vliv amoniaku na životní prostředí	13
3	ODPADNÍ VODY	14
3.1	Amoniakální dusík ve vodě	14
3.2	Dělení odpadních vod	14
3.2.1	Splaškové odpadní vody	15
3.2.2	Zemědělské odpadní vody	15
3.2.3	Průmyslové odpadní vody.....	15
3.3	Ukazatele znečištění odpadních vod	16
4	METODY PRO ODSTRANĚNÍ AMONIAKU	17
4.1	Dělení metod	17
4.2	Biologické metody	19
4.2.1	Nitrifikace a denitrifikace	19
4.2.2	SHARON.....	20
4.2.3	ANAMMOX.....	21
4.2.4	Fototrofní systémy	23
4.2.4.1	Fototrofní purpurové bakterie.....	23
4.2.4.2	Mikrořasy	24
4.3	Fyzikálně – chemické metody	24
4.3.1	Metody založené na fyzikálním principu	25
4.3.1.1	Mikrovlnné záření	25
4.3.1.2	Stripování	25
4.3.1.3	Membránové metody.....	33
4.3.2	Chemické metody	40
4.3.2.1	Chlorování do bodu zlomu	41
4.3.2.2	Oxidace pomocí ozonu	43
4.3.2.3	Fotokatalytická oxidace.....	44
4.3.2.4	Extrakt z Yucca Schidigera	46
4.3.2.5	Ultrazvukové záření.....	46
4.3.2.6	Elektrochemické metody	47
4.3.2.7	Bioelektrochemické systémy.....	49
4.3.2.8	Precipitace	54
4.3.2.9	Adsorpce a iontová výměna	56

5	POROVNÁNÍ METOD	59
6	ZÁVĚR.....	64
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	65
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	82
9	SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ	83

1 ÚVOD

Dusík je jeden z biogenních prvků, které živé organismy potřebují ke svému růstu [1]. V atmosféře se z velké míry vyskytuje v plynné formě N_2 , která je velmi málo reaktivní a pro živé organismy, zejména rostliny, je náročné ho v této formě využívat [2].

Na základě koloběhu dusíku se ovšem dusík vyskytuje i v jiných, pro rostliny akceptovatelnějších formách. Tou nejzákladnější z nich je amoniak, nebo-li čpavek [2]. Ten v přírodě vzniká asimilací z dusíku za pomoci bioaktivních organismů [3]. Dále se může amoniak dostávat do přírody díky činnosti člověka – chovu hospodářských zvířat, jejichž výměšky dávají vzniknout zemědělsky cenné surovině – hnoji [3]. Samotný název také napoví největší význam amoniaku pro člověka – je používán jako hnojivo [2].

V dnešní době tvoří většinu světové produkce hnojiv právě hnojiva založená na amoniaku či amonných sloučeninách [1]. Se vzrůstající světovou populací stoupá markantně i potřeba pěstovat rychleji a efektivněji, což poptávku po amoniaku zvyšuje [2]. Amoniak se dále používá i v mnoha jiných odvětvích průmyslu [4]. Pro činnost člověka 21. století se zdá být nepostradatelný.

Amoniak se postupně stal od počátku 20. století, kdy byl vynalezen Haber-Boschův proces pro jeho syntézu, nejprodukovanější chemickou surovinou na světě [5]. Haber-Boschův proces je ovšem velmi energeticky náročný a značnou měrou se podílí na roční spotřebě vyprodukované energie celosvětově, kdy je na jeho výrobu potřeba více než 1 % globálně vyrobené energie [6, 7, 8]. Vzhledem k obrovskému množství amoniaku, které je ročně vyprodukováno (230 milionů tun v roce 2018) a rok od roku jeho produkce roste [9], má výroba amoniaku značný dopad na životní prostředí a přispívá k momentálně akutálním problémům, jako je skleníkový efekt a globální oteplování [7]. Při výrobě 1 t amoniaku se do ozduší uvolní 2-3 t CO_2 [6].

Navíc, dochází k jevu, kdy velká část z amoniaku použitého v zemědělství není rostlinami využita a toto nespotřebované množství pak zůstává v půdě a dostává se do povrchových i spodních vod [6]. Tím se narušuje přirozený koloběh dusíku, což může mít velký dopad na určité ekosystémy. Amoniak je velmi toxický pro vodní živočichy a zároveň jeho nadměrná koncentrace ve vodách může způsobovat nadprodukcii řas a sinic, což může narušit rovnováhu daného ekosystému [3].

Odstranění amoniaku z odpadní vody (OV) je proto žádoucí. Na základě popsanych skutečností je zřejmé, že místo odstranění amoniaku by bylo ekologicky i ekonomicky výhodné ho recyklovat [7].

Pro odstranění, potažmo recyklaci amoniaku z odpadních vod, bylo vynalezeno a prozkoumáno mnoho metod založených na různých principech. Základní rozdělení metod dle technologického principu je na biologické a chemicko-fyzikální [7]. Dále můžeme rozlišovat konvenční a progresivní metody, dle úrovně jejich zavedení do praxe. Autora této práce také zajímá dělení metod na ty, které slouží k odstranění amoniaku a na ty, pomocí kterých lze amoniak recyklovat.

Tato práce je rešeršního charakteru a klade si za cíl přinést čtenáři aktuální přehled dosud prozkoumaných metod, porovnat je a teoreticky zhodnotit, které metody mohou mít do budoucna potenciál přinést výhodnější podmínky pro separaci amoniaku z odpadních vod.

Snahou je u každé metody zmínit několik základních aspektů, jedná se zejména o popis základního principu metody, účinnost metody, hospodárnost metody, ekologický dopad, progresivnost metody a její potenciál do budoucna.

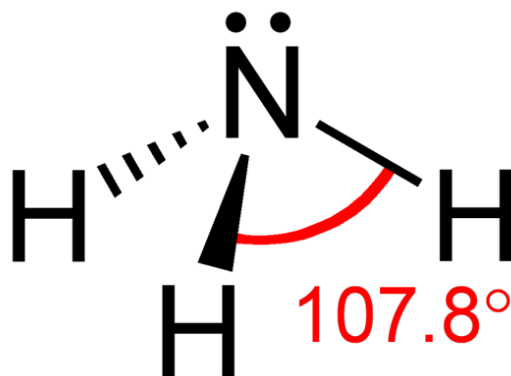
Hlavním zdrojem, ze kterého tato rešerše čerpá, jsou převážně odborné vědecké články, studie a publikace, které se zabývají problematikou čištění odpadních vod a separací amoniaku z nich.

2 AMONIAK

Tato kapitola představuje amoniak jako chemickou sloučeninu, její vlastnosti, využití a význam pro průmysl. Dále je popsán vliv amoniaku na životní prostředí a jeho role v koloběhu dusíku.

2.1 Obecné informace o amoniaku

Amoniak (NH_3), nebo-li čpavek, je bezbarvá látka štiplavého zápachu [1, 2]. Bod tání této látky je $-77,7\text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu je $-33,3\text{ }^\circ\text{C}$, v normálních podmínkách se tedy vyskytuje jako plyn [4]. V základní formě se jedná o trigonometrálně-pyramidální molekulu složenou z atomu dusíku, na který jsou vodíkovou vazbou navázány tři atomy vodíku (Obr. 2.1) [1]. Vzhledem k nízkému bodu varu je vodíková vazba kapalného NH_3 méně pevná, než u molekul vody. Patří k plynům s největší rozpustností ve vodě [1]. Je to hořlavá látka, toxická při vdechnutí, způsobuje popáleniny a je velmi toxická pro vodní živočichy [4].



Obr. 2.1 – Vzorec molekuly amoniaku. Úhel mezi atomy vodíku je $107,8^\circ$ [2].

2.2 Využití a produkce amoniaku

Dusík je nejrozšířenějším prvkem v zemské atmosféře. Je to biogenní prvek – jeden ze základních kamenů živé hmoty, a pro živé organismy je pro jejich růst a fungování nepostradatelný. V atmosféře se přirozeně vyskytuje především ve formě plynu, který je tvořen dvouatomovými molekulami spojenými trojnou vazbou, což z něj dělá velmi inertní látku, tedy velmi málo ochotnou přirozeně reagovat [3]. K živým organismům, zejména rostlinám, je dusík přístupný v odlišných, anorganických formách, například jako NH_3 , dusitanech (NO_2^-) a dusičnanech (NO_3^-) [3]. Právě amoniak a jeho sloučeniny jsou velmi výhodnými látkami z hlediska přístupu nutričních prvků pro živé organismy [3]. Jeho největší využití je v zemědělském průmyslu [2]. Používá se přímo jako hnojivo (ve směsi s vodou) nebo jako důležitá složka pro výrobu hnojiv, nejčastěji amonických solí, dále pak dusičnanů, fosforečnanů a močoviny [2, 5].

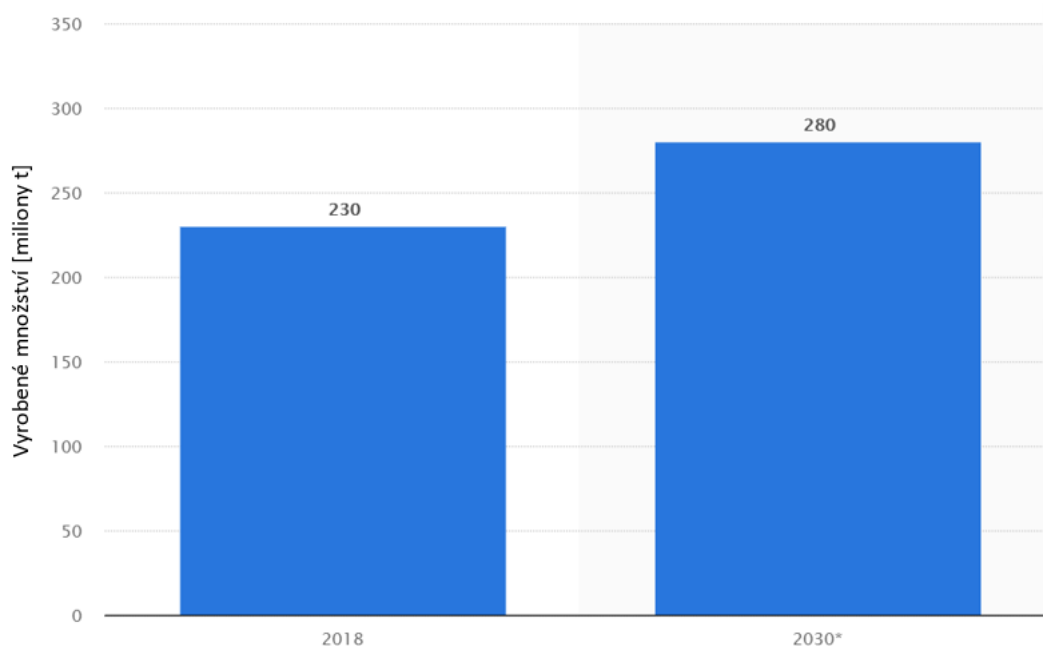
Amoniak je jedním ze základních a také nejvýznamnějších produktů chemického průmyslu. Kromě zemědělství se používá jako refrigerant; je také důležitou surovinou pro výrobu některých plastů, výbušnin, polotovarů syntetických vláken, prostředků na ochranu rostlin a čistících prostředků. Používá se při materiálových úpravách, výrobě kyanovodíku a mnoha dalších procesech [2, 4, 5].

V roce 1912 byl pro průmyslové využití uveden Haber-Boschův proces, který umožňuje syntetickou výrobu amoniaku [5]. Dle rovnice (1) do reakce vstupuje vodík a dusík.

Vzhledem k vysoké kinetické inertnosti dusíku je třeba užití katalyzátoru (α -Fe, Ru) a reakce probíhá za vysokých teplot a tlaku (350 – 550 °C, 150 – 350 atm) [2, 5, 7]. Z rovnice (1) vyplývá, že na výrobu 1 t amoniaku je třeba 800 m³ dusíku a 2400 m³ vodíku [5].



Produkce amoniaku pro využití v zemědělství tvoří zhruba 90 % celkové produkce této látky. S rostoucí světovou populací roste i potřeba pěstovat rychleji, efektivněji a více [8]. To klade požadavky i na výrobu amoniaku. Na Obr 2.2 lze vidět, že světová produkce amoniaku činila v roce 2018 230 milionů tun [9]. Další sloupec ukazuje předpověď produkce amoniaku pro rok 2030 s hodnotou 280 mil. t, což znamená růst v produkci o 21,7 % za 12 let [9]. To je poměrně vysoký nárůst vzhledem k velikosti vyrobeného ročního objemu.



*Obr. 2.2 – Množství vyrobeného amoniaku celosvětově.
Porovnání dat z roku 2018 s předpovídánou hodnotou pro rok 2030 [9].*

Haber-Boschův proces se stal jednou z nejdůležitějších průmyslových reakcí novodobých dějin. Jeho důležitost lze usuzovat i z faktu, že v roce 2008 byla téměř polovina světové populace živena plodinami vyrobenými za využití syntetických dusíkatých hnojiv [8].

Tento proces je ovšem velmi energeticky náročný [8]. Vodík potřebný pro reakci je navíc většinou získáván z fosilních paliv (zemní plyn a uhlí), což je také energeticky náročný proces, při kterém navíc dochází k vysokým hodnotám vypouštění emisí CO₂ do atmosféry [7].

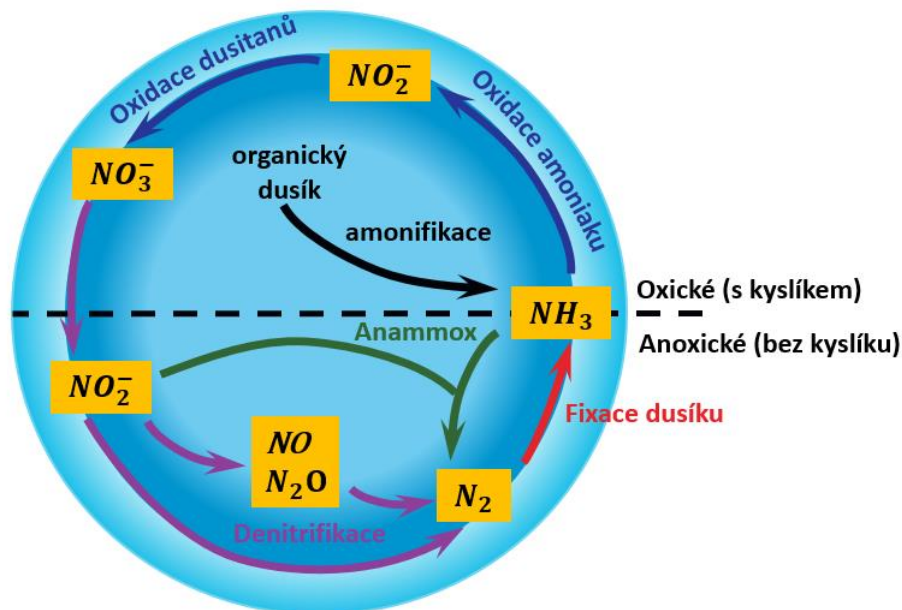
Syntéza amoniaku ročně spotřebuje 1-2 % celosvětové produkce energie [10] a má 3-5% podíl na globální spotřebě zemního plynu [11], což má za následek masivní vypouštění emisí CO₂ do ovzduší a tedy přispívá ke skleníkovému efektu [7]. Jedná se o proces, který ze všech průmyslových procesů vyrábějící chemické látky produkuje emisí CO₂ vůbec nejvíce [12], v průměru 2 až 3 tuny na 1 t vyrobeného NH₃ [6].

2.3 Koloběh dusíku

V přírodě se dusík vyskytuje v inertní plynné formě N_2 , dále v organické formě (nukleové kyseliny, nukleotidy), jako amoniak, a také ve formě dusitanů a dusičnanů [3]. Přeměny dusíku na jeho různé formy jsou součástí tzv. koloběhu dusíku (schéma všech dějů znázorňuje Obr 2.3), ten podrobně popisuje zdroj [3].

V koloběhu dochází k těmto hlavním transformacím dusíku [3]:

- Biologická fixace – biologický proces, při kterém se N_2 transformuje na NH_3 . Jedná se o energeticky náročnou reakci. Je k ní zapotřebí 8 elektronů a nejméně 16 molekul ATP (adenosin-tri-fosfát). Pouze vybraná skupina prokaryotických organismů může tuto reakci procesovat. Někdy může k fixaci dojít i abioticky – při blesku nebo spalování fosilních paliv. Paleta prokaryotických organismů je ovšem velmi široká. Jedná se jak o volně se pohybující, tak i symbiotické organismy. Většinou se jedná o bakterie, ty mohou být jak aerobní, tak anaerobní, a zároveň i fotosyntetizující. Spojujícím prvkem je enzymový komplex nitrogenáza, která katalyzuje fixaci dusíku. Funkce tohoto enzymu je podmíněna absencí kyslíku.
- Nitrifikace – proces, při kterém se amoniak mění na dusičnany. Nitrifikace většinou probíhá aerobně, pomocí prokaryotických organismů. Dělí se na dva kroky – nejprve dochází k oxidaci amoniaku na dusitany, ve druhém kroku dusitany pomocí oxidačních bakterií oxidují na dusičnany.
- Annamox – anaerobní oxidace amoniaku; anaerobní bakterie oxidují amoniak s využitím dusitanu jako elektronového akceptoru na plynný dusík.
- Denitrifikace – proces při kterém dochází k přeměně dusitanů na plynný dusík, tudíž se odstraňuje biologicky dostupný dusík a vrací se zpět do atmosféry. Při denitrifikaci mohou vznikat i další plyny dusíku, například N_2O , což je skleníkový plyn reagující s ozonem, přispívající ke znečištění vzduchu.
- Amonifikace – dusík obsažený v mrtvých organismech ve formě aminokyselin nebo DNA je v půdě rozložitelný za působení rozličných druhů hub a prokaryotů. Díky tomu se anorganický dusík ve formě amoniaku navrací zpět do ekosystému, kde je dostupný pro růst rostlin a mikroorganismů.



Obr. 2.3 – Znázornění reakcí v koloběhu dusíku [3].

2.4 Vliv amoniaku na životní prostředí

Nadměrná produkce amoniaku narušuje přirozený koloběh dusíku [2]. To zejména z toho důvodu, že se do koloběhu dostává mnohem více biologicky dostupného dusíku, než dříve. Amoniak se pak hromadí v přírodních systémech, což má několik negativních dopadů na životní prostředí [2, 3, 7].

Velké množství amoniaku použitého ve formě hnojiva není využito a přechází do jiných sfér životního prostředí [3, 13]. Část se odpaří, čímž dochází ke znečištění vzduchu a produkci N_2O . Dále dochází ke kontaminaci půdy, která se tím okyseluje a zároveň k prosakování a úniku do podzemních i povrchových vod, kde ohrožuje vodní živočichy, pro které je toxický [3, 7, 13].

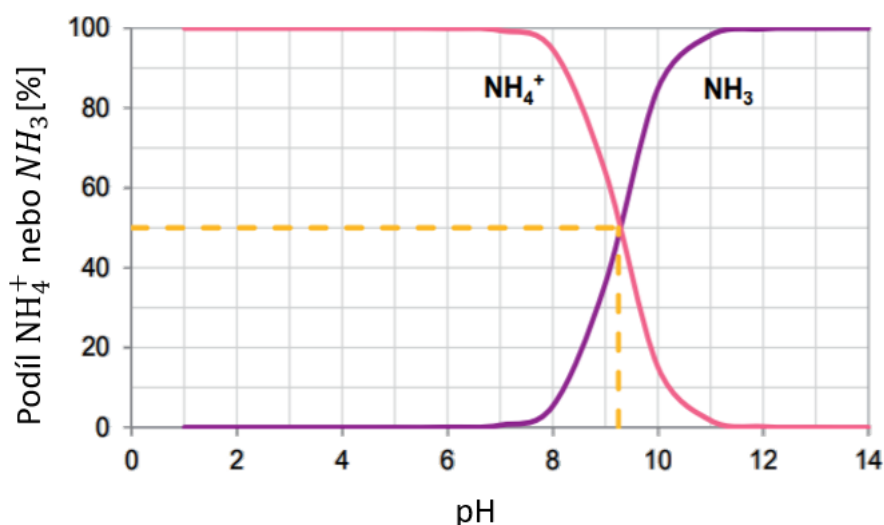
Jedním z negativních jevů vyskytujícím se v povrchových vodách je eutrofizace. Tomuto jevu se věnuje zdroj [14]. K eutrofizaci, neboli nadměrnému růstu určitých rostlinných vodních organismů, dochází ve chvíli, kdy je ve vodě zvýšené množství jedné nebo více složek potřebných pro fotosyntézu - slunečního záření, oxidu uhličitého a nutrientů. Zejména dusík a fosfor slouží jako živiny pro některé řasy a sinice, které poté nadměrně rostou. To může mít za následek snížení koncentrace kyslíku a narušení biodiverzity ekosystému. Výsledkem pak je vymírání živých organismů, jako například ryb a korálů. Sinice jsou také nebezpečné pro zdraví člověka [7, 14]. Kromě eutrofizace může docházet také ke znečišťování zdrojů pitné vody [7]. Zdroj [14] odhaduje průměrné roční škody v USA způsobené eutrofizací v hodnotě 2,2 miliardy USD.

3 ODPADNÍ VODY

Tato kapitola přináší obecný úvod do problematiky odpadních vod. Představuje chování amoniaku ve vodě, základní rozdělení odpadních vod a zmiňuje ukazatele kvality odpadních vod.

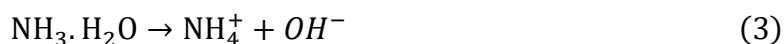
3.1 Amoniakální dusík ve vodě

Amoniakální dusík se ve vodě vyskytuje ve dvou formách – v disociované formě jako NH_4^+ , a v nedisociované jako NH_3 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Podíl těchto forem závisí na pH vody a její teplotě, poměr obou variant v závislosti na pH znázorňuje Obr 3.1.



Obr. 3.1 – Podíl nedisociovaného a disociovaného amoniaku ve vodě v závislosti na pH [7].

S rostoucí teplotou a pH se zvyšuje podíl NH_3 . Naopak se snižujícím pH NH_3 disociuje na NH_4^+ a OH^- [15]. Reakce amoniaku s vodou – vytvoření roztoku s vodou a následnou disociaci znázorňují Rovnice 2-4 [15].



Pro hodnocení množství amoniaku ve vodě se užívá výraz celkový amoniakální dusík, anglicky TAN – Total Ammonia Nitrogen, a znamená to celkové množství amoniaku obsaženého v odpadní vodě, definované jako součet NH_3 a NH_4^+ [7].

3.2 Dělení odpadních vod

Jako odpadní vodu definujeme vodu, jejíž vlastnosti se po jejím použití změnil (fyzikální – teplota, chemické – pH aj.) [15, 16]. Je to voda se změněnou jakostí a takovými vlastnostmi, že by mohla ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Podle původu znečištění dělíme odpadní vody na splaškové (komunální), průmyslové, zemědělské a srážkové [17].

3.2.1 Splaškové odpadní vody

Zapáchající odpadní vody šedé nebo šedohnědé barvy, které tmavnou po vyčerpání kyslíku [15]. Jsou tvořeny splašky z kuchyní, koupelen, prádelen, toalet, technické občanské vybavenosti [16]. Obsahují nečistoty nerozpuštěné (hrubé i jemné), rozpuštěné látky, mikroorganismy, plyny (CO_2 , H_2S aj.) a snadno rozložitelné organické látky [15, 16]. Obsah amoniaku se pohybuje v rozmezí od 20 do 45 mg/l [16]. Pro jejich čištění se používají primárně biologické procesy [17].

3.2.2 Zemědělské odpadní vody

Jedná se o OV ze zemědělství nebo zemědělské produkce [16]. K jejich vzniku dochází při nesprávném nebo neúměrném používání závadných látek. Většinu odpadů lze znovu využít v zemědělství, čímž dochází k zakonzervování toxických látek v potravním řetězci. Zemědělské OV lze dělit dle zdroje na OV pocházející z živočišné nebo rostlinné produkce, případně z dalších zdrojů (ropa, ze zemědělských objektů apod.). Mezi nejvýznamnější patří silážní šťávy, kejda a OV znečištěná pesticidy [17].

3.2.3 Průmyslové odpadní vody

Odpadní voda vzniklá při výrobním procesu v průmyslových závodech. Jedná se o velmi rozmanitou skupinu OV, které se navzájem liší dle charakteru průmyslového procesu, při kterém vznikly [16, 17, 18]. Do složení vstupuje technologická OV, chladicí voda, splašková voda ze závodu a srážková voda [17]. OV z průmyslu mohou obsahovat koncentrace amoniaku v rozsahu od desítek až po tisíce mg/l. Pro čištění průmyslových OV se hojně využívají fyzikálně-chemické metody, vždy záleží na charakteru OV [15, 17, 18].

Průmyslové OV můžeme rozdělit do těchto oblastí [17]:

- OV z povrchové úpravy kovů – např. galvanického pokovování, kdy se užívají koncentrované roztoky toxických chemikálií
- OV z tepelného zpracování uhlí – nerozpuštěné látky, dehet, fenoly, org. látky, anorg. látky – například i amoniak
- OV ze zpracování ropy – anorganické látky, ropné látky; nutnost několikasupňového čištění
- OV z chemického průmyslu – z anorg. nebo org. výroby, čištění závisí na vlastnostech OV
- OV z výroby papíru a buničiny
- OV z textilního průmyslu
- OV z potravinářského průmyslu – asi 15 % veškeré produkce průmyslových OV; vyšší koncentrace nečistot než u splaškových OV; nejvíce znečištěná voda pochází z masného průmyslu, z cukrovarů a pivovarů.
- OV z tepelných a jaderných elektráren

Průmyslové vody s nejvyšším obsahem amoniaku pochází ze zemědělství, chemické výroby látek, které amoniak obsahují a z průsakových vod ze skládek odpadu [19, 20].

3.3 Ukazatele znečištění odpadních vod

Pro hodnocení znečištění odpadních se užívá několik základních ukazatelů [15].

V odpadní vodě znečištěné organickými látkami dochází k jejich oxidaci. K tomu je ovšem třeba oxidačního činidla (nebo oxidačních bakterií) a kyslíku. Právě podle množství kyslíku potřebného k oxidaci přítomných látek se hodnotí míra znečištění [15]. Na základě toho rozlišujeme [15]:

- CHSK – chemická spotřeba kyslíku – množství kyslíku, které odpovídá spotřebě oxidačního činidla při úplné oxidaci všech látek v OV. Jednotka je mg/l.
- BSK – biochemická spotřeba kyslíku – probíhá za působení aerobních bakterií, které oxidují organické látky molekulárním kyslíkem. Jedná se o množství kyslíku potřebné k oxidaci všech organických látek v OV. Jednotka je mg/l.

Existuje mnoho dalších ukazatelů pro měření kvality a vlastností odpadních vod. Vzhledem k charakteru této práce zaměřenému na amoniak postačí navíc zmínit pouze následující [15]:

- Celkový dusík – N_{celk} ; pro vyjádření celkové koncentrace organického a anorganického amoniakálního dusíku se užívá název Kjehldalův dusík [15]. Pro potřeby této práce je nejrelevantnějším ukazatelem zmíněný TAN – celkový amoniakální dusík, obecně se o něm také v práci hovoří jako o „amoniaku“ nebo o „množství amoniaku“, zvláště při hodnocení účinnosti metod.

4 METODY PRO ODSTRANĚNÍ AMONIAKU

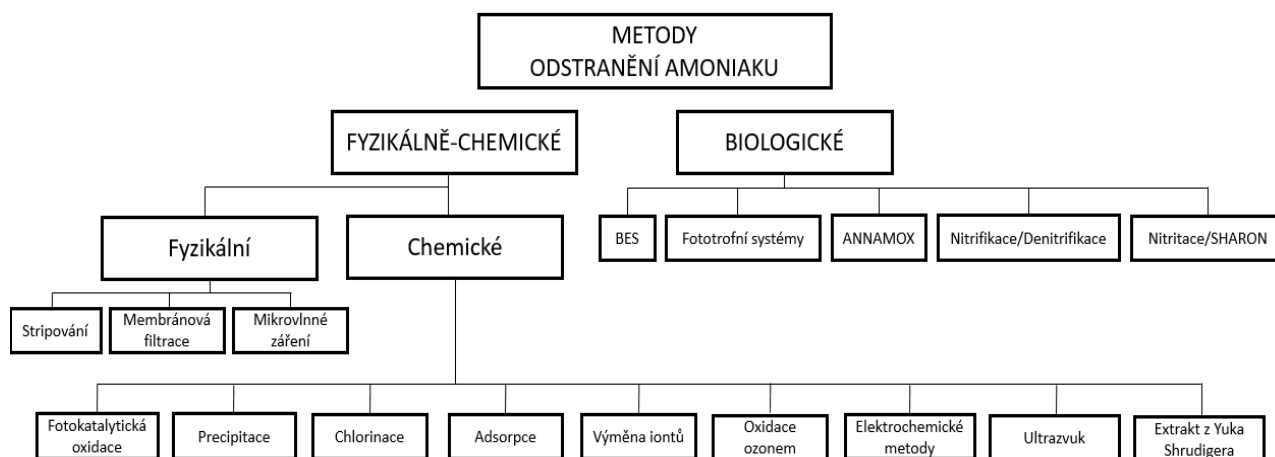
Z předchozích dvou kapitol vyplývá, že amoniak je velmi užitečnou a potřebnou látkou pro rostliny i živočichy, ovšem v odpadních vodách je nežádoucí. Pro jeho odstranění z odpadních vod bylo navrženo a zkoumáno mnoho metod.

Cílem kapitoly, potažmo i celé práce, je zmapovat a představit většinu dosud známých principů separace amoniaku a zároveň prozkoumat nejnovější poznatky, kterých bylo v rámci těchto principů dosaženo. Práce popisuje každou metodu na základě těchto aspektů:

- Popsání základního principu, kterého metoda využívá
- Efektivita odstranění amoniaku
- Hospodárnost celého procesu, jak z hlediska ekonomického, tak i ekologického
- Potenciál využití do budoucna, zda je metoda již využívána, či zda se jedná o metodu v počáteční fázi výzkumu
- Nejnovější poznatky k dané metodě

4.1 Dělení metod

Metody odstranění, případně separace amoniaku z OV lze rozdělit podle několika kritérií. Základní rozdělení (na Obr. 4.1) je založeno na jejich technologickém principu. Z tohoto pohledu metody dělíme na biologické a fyzikálně-chemické, které pak lze dělit dále na fyzikální, chemické redoxní a chemické neredoxní.



Obr. 4.1 – Schéma rozdělení metod dle jejich technologického principu. BES – bioelektrochemické systémy; Anammox – anaerobní oxidace amoniaku. Vlastní tvorba.

Dalším pohledem na rozdělení metod je jejich konvenčnost, stupeň reálného uvedení do praxe a potenciál do budoucna. Z tohoto pohledu se lze dívat na některé z uvedených metod jako na konvenční, tedy takové, které se užívají běžně a jejich užití je zavedené. Opakem ke konvenčním metodám jsou metody progresivní. Jsou to metody, které mohou být oproti konvenčním metodám teoreticky velmi výhodné, ovšem nejsou běžně rozšířené a používány. To se děje většinou z důvodu, že metoda není tak vyspělá, aby mohla být uvedena do praxe. Její výzkum je zatím ve stádiu laboratorních experimentů, či menších testů, a před zavedením

do praxe bude třeba některé vlastnosti těchto metod vylepšit. Rozdělení dle těchto kritérií je zobrazeno na Obr. 4.2.

Většina progresivních metod je vyvíjena za účelem snížení nákladů a zvýšení šetrnosti k životnímu prostředí, čímž se snaží reagovat na potřeby 21. století.

KONVENČNÍ	PROGRESIVNÍ
<ul style="list-style-type: none"> • Klasické stripování • Chlorinace • Nitrifikace/Denitrifikace • Precipitace • Adsorpce • Membránová filtrace 	<ul style="list-style-type: none"> • Pokročilé stripovací metody • Pokročilé membránové metody • Elektrochemické metody • Extrakt z Yuka Shrudigera • Bioelektrochemické systémy • Fototrofní systémy • Mikrovlnné záření • Ultrazvuk • Oxidace ozonem

Obr. 4.2 – Rozdělení metod pro separaci amoniaku na konvenční a progresivní. Vlastní tvorba.

S tím úzce souvisí další kritérium, podle kterého lze metody rozlišovat. Na základě finálního produktu procesu je lze rozdělit na (Obr. 4.3):

- Metody pro odstranění – amoniak je v OV eliminován, např. rozložením nebo přeměnou na jinou látku, bez možnosti jeho dalšího využití.
- Metody pro recyklaci – amoniak je vyseparován a zároveň zachován, tudíž ho lze opětovně využít nebo zpeněžit.

ODSTRANĚNÍ	RECYKLACE
<ul style="list-style-type: none"> • Klasické stripování • Mikrovlnné záření • Fotokatalytická oxidace • Chlorinace • Oxidace ozonem • Ultrazvuk • Nitrifikace/Denitrifikace • ANAMMOX • SHARON 	<ul style="list-style-type: none"> • Pokročilé stripovací metody • Membránové metody • Precipitace • Adsorpce • Elektrochemické metody • Extrakt z Yuka Shrudigera • Bioelektrochemické systémy • Fototrofní systémy

Obr. 4.3 – Rozdělení metod dle schopnosti odstranit nebo recyklovat amoniak z odpadní vody. Vlastní tvorba.

Recyklace amoniaku je jedno ze zásadních kritérií pro hospodárnost metod do budoucna.

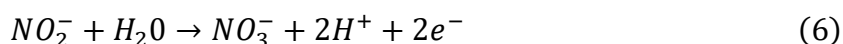
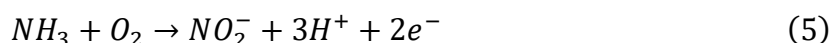
4.2 Biologické metody

Biologické metody jsou základními metodami, široce používanými po dlouhou dobu. Základním procesem je nitrifikace. Při biologických metodách dochází k přeměně amoniaku na jiné formy dusíku pomocí bioaktivních mikroorganismů, které tyto reakce katalyzují.

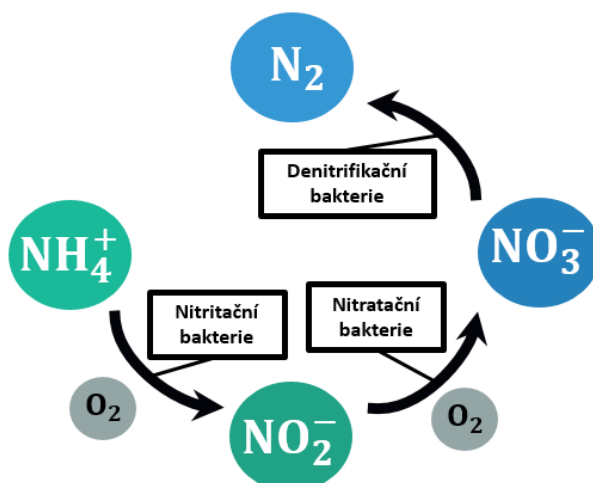
4.2.1 Nitrifikace a denitrifikace

Tradiční a nejvíce používanou metodou čištění odpadních vod od amoniaku je metoda nitrifikace a denitrifikace. Jedná se o biologickou metodu, kdy dochází za pomoci bakterií k odstranění dusíku ve dvou hlavních krocích. Nejprve pomocí oxidace dusíku na dusičnany (nitrifikace) a následně redukcí na plynný dusík (denitrifikace) [22]. Tato metoda se nejčastěji užívá pro čištění komunálních vod. Je možné ji použít i k čištění průmyslových vod, nicméně to je možné pouze při nižších koncentracích dusíku [21].

Nitrifikace probíhá ve dvou na sebe navazujících fázích. První fáze se nazývá nitritace a především díky využití biologické aktivity bakterií rodu *Nitrosomonas* a *Nitrosococcus* (AOB – Ammonia Oxidizing Bacteria) a AOA (Ammonia oxidizing Archea) se v ní amoniak oxiduje na dusitany (Rovnice 5). Následně probíhá nitratace (Rovnice 6), při které dochází k oxidaci vzniklých dusitanů na dusičnany za použití mikroorganismů rodu *Nitrobacter* a *Nitrospira* [22].



Z hlediska celkové účinnosti odstranění amoniaku z odpadních vod je nitrifikace limitována několika proměnnými. Především citlivostí používaných mikroorganismů na podmínky v čištěné vodě [24]. Průběh nitrifikace může být ovlivněn celou řadou faktorů, především teplotou, koncentrací rozpuštěného kyslíku, mírou dusíkatého znečištění, zásaditostí a pH a obsahem toxických látek ve vodě [22]. Schéma celého procesu je znázorněno na Obr. 4.4.



Obr. 4.4 – Schéma reakcí při konvenční nitrifikaci a denitrifikaci [23].

Při nízkých a příliš vysokých teplotách (pod 10 °C a nad 45 °C) se průběh celého procesu zpomaluje nebo inhibuje. Ideální teplota se odhaduje v rozmezí mezi 30 až 36 °C. Při 16 °C dosahuje účinnost pouze 50% hodnoty oproti ideální teplotě [22].

Na míru koncentrace amoniaku jsou citlivé zejména organismy provádějící nitrataci, tedy bakterie Nitrobacter a Nitrospira [25, 26]. Pro každý z těchto mikroorganismů existuje jiná hodnota tzv. inhibičního práhu – hodnoty koncentrace volného amoniaku, která je již pro bakterie toxická. Pro Nitrobacter je tato hodnota 10 mg/l, pro Nitrospira 0,04 – 0,08 mg/l [25]. Bakterie Nitrospira mají tedy mnohonásobně nižší inhibiční práh a proto je užití této metody limitující pro čištění vod s vyšší koncentrací amoniaku [25]. Například při množství volného amoniaku 4,4 mg/l je účinnost celého procesu pouze 48 % [22].

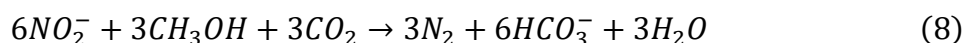
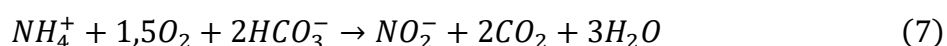
Dusíkaté sloučeniny ve vysokých koncentracích jsou pro mikroorganismy provádějící nitrataci toxické, což celý proces zpomaluje nebo znemožňuje [22]. To je také jeden z důvodů, proč není tato metoda efektivní pro čištění průmyslových vod s vysokým obsahem amoniaku [21, 22].

4.2.2 SHARON

Metoda SHARON (Single Reactor High-Activity Ammonia Removal Over Nitrite) využívá pro rozložení amoniaku principu částečné nitrifikace, a sice pouze první část tohoto procesu - nitritaci, ve kterém dochází k přeměně amoniaku na dusitany. K druhé fázi, nitrataci, nedochází. To je způsobeno faktem, že nitritační organismy většinou rostou rychleji než organismy nitratační [29]. Tohoto jevu pak lze využít v kombinaci s regulací stáří kalu (době zdržení aktivovaného kalu v detenční nádrži) a zvýšením teploty. A to v případě, kdy je stáří kalu kratší, než doba potřebná k vygenerování množství nitratačních organismů potřebného k tomu, aby tato fáze mohla začít. Následně jsou tyto organismy z kalu vyplaveny a dochází k akumulaci dusitanů. Při stáří kalu kratším než 3 až 4 dny ovšem dochází ke ztrátě účinnosti nitritace, jelikož jsou vyplavovány i samotné nitritační organismy, které nestihnou dosáhnout potřebné koncentrace pro začátek procesu [22]. Po nitritaci pak přímo následuje denitrifikace.

Při teplotě nad 26 °C dochází ke značnému růstu rychlosti tvoření nitritačních organismů oproti nitratačním [30]. Tato metoda tedy probíhá při relativně vysokých teplotách (30-40 °C) [29].

Stejného efektu eliminace nitratačních bakterií lze kromě jejich vyplavení dosáhnout také razantním snížením množství kyslíku přítomného v procesu (na hodnotu okolo 5 %) [30]. Oxidace amonných iontů na dusitany a následná denitrifikace dusitanů na dusík jsou popsány v Rovnicích 7 a 8 níže:



Významnou roli při procesu hraje kromě teploty i hodnota pH (7-8), která je důležitá pro růst nitritačních bakterií [29]. Hodnota při nitritaci klesá – to je zapříčiněno produkcí vodíkových iontů, které vznikají při této reakci. Vysoká koncentrace amoniaku a vysoká účinnost pak klade na kontrolu a regulaci pH vysoké nároky. Vyrovnání pH je ovšem zajištěno díky zásaditému charakteru denitrifikace [27].

Tato metoda je vhodná pro odpadní vody s vysokou koncentrací amoniakálního dusíku (>500 mg/l). S klesající koncentrací amoniaku se zvyšují celkové náklady [30]. Využití částečné nitrifikace má za následek úsporu až 25 % kyslíku (tím i energii potřebnou pro

okysličení při procesu) ve srovnání s klasickou nitrifikací a snížení množství uhlíku potřebného pro denitrifikaci až o 40 %. Navíc dochází k produkci menšího množství kalu (až o 30 %) a ke snížení produkce CO₂ o 25 % [28].

Doplňující užití tohoto procesu může být zvláště výhodné v zařízeních s omezenou kapacitou provzdušňování aktivovaného kalu či omezenými zdroji pro denitrifikaci. Van Kempen a kol. [28], uvádí, že v zařízeních s omezenou kapacitou provzdušňování kalu by užití metody SHARON mohlo snížit výstupní množství amoniaku až o 50 % oproti standardnímu procesu čištění. V zařízeních s omezenou kapacitou denitrifikace může metoda SHARON přinést zlepšení účinnosti odstranění dusíkatých sloučenin až o 10 p. b. [28].

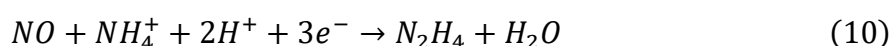
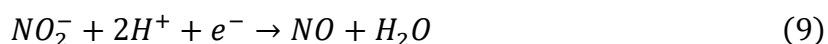
SHARON je efektivní metoda, finančně výhodná z hlediska počátečních investic do infrastruktury, jelikož při ní nemusí docházet k dlouhodobému zadržování kalu v nádrži, další úspory vzniknou díky sníženým nárokům na suroviny během procesu a uspořené energii. Dusík z procesu vystupuje ve formě plynu (N₂). Vzniká i menší množství biologického kalu [27]. Oproti některým dalším metodám, je tento proces jednoduchý na obsluhu a údržbu. Může dosáhnout účinnosti přeměny amoniaku až 90 %. V roce 2001 byla odhadovaná cena odstraněného dusíku 1,5 EUR na 1 kg N [27].

4.2.3 ANAMMOX

Anaerobní oxidace amoniaku (z anglického ANaerobic AMMonium Oxidation) je proces, při kterém z amoniaku a dusitanů vzniká plynný dusík. Je realizován pomocí speciálních bakterií v anoxickém prostředí, tj. prostředí bez přidaného kyslíku [24]. Jedná se o bakterie z kmene *Planctomycetes*, které mají schopnost přeměnit dusitany a zároveň amoniak, který do procesu vstupuje jako donor elektronu, na plynnou formu dusíku, přičemž se reakcí zvyšuje zásaditost prostředí [30].

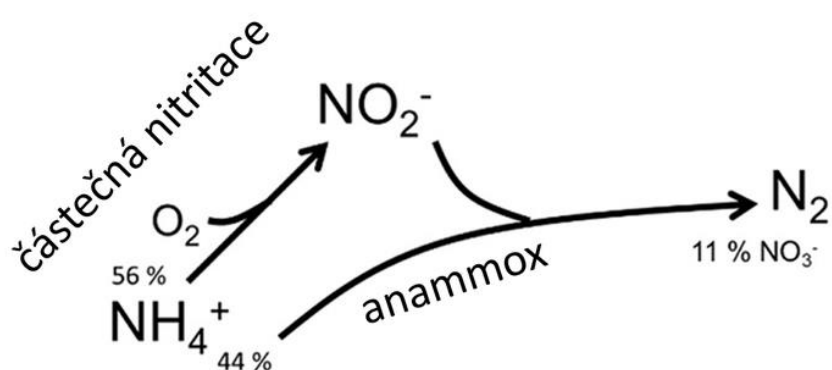
Do roku 2019 bylo známo celkem šest různých rodů anammox bakterií – těm byl přidělen status *Candidatus* (dočasné označení znamenající, že bakterie doposud nebylo možné izolovat pomocí běžných mikrobiologických postupů). Jedná se o rody „*Candidatus Brocadia*“ (zástupce „*Candidatus Brocadia anammoxidans*“), „*Candidatus Kuenenia*“, „*Candidatus Anammoxoglobus*“, „*Candidatus Jettenia*“, „*Candidatus Scalindua*“ a „*Candidatus Anammoximicrobium*“ [31, 32, 33]. Tyto bakterie jsou schopné přežít v rozmezí teplot od -2 do 43 °C, optimální pH pro jejich růst je neutrální až mírně zásadité (okolo hodnoty 8) [32].

Anaerobní oxidace amoniaku je složena ze tří navazujících reakcí (Rovnice 9 až 11). V prvním kroku dochází k redukci dusitanu na oxid dusnatý, ten následně reaguje s amoniakem za vzniku hydrazinu. Ve třetím kroku pak je vzniklý hydrazin oxidován na plynný dusík [32].



Metodu ANAMMOX podrobně rozebírá zdroj [34] a schéma reakcí je znázorněno na Obr. 4.5. Aby mohl celý proces správně proběhnout, je zapotřebí, aby do něj vstupoval dusík jak ve formě

amoniaku, tak i dusitanů – a to v ideálním poměru 1,3:1 (obecná Rovnice 12) [24]. Nejprve je tedy třeba, aby cca 56 % amoniaku zoxidovalo na dusitany. Toho lze dosáhnout předstupněm – užitím metody SHARON, kdy nitrifikační vzniknou dusitany, ale nitrifikační bakterie (NOB – nitrite oxidizing bacteria) jsou vyplaveny a vzniká tak ideální prostředí pro činnost anammox bakterií. U nich ovšem vzniká nárok na udržení jejich maximálního počtu v systému, jelikož oproti NOB mají pomalou růstovou rychlost. Další podmínkou je také udržení množství AOB (ammonia oxidizing bacteria) pro udržení poměru amoniaku a dusitanů. Toho lze jednoduše docílit zvýšenou teplotou (okolo 30 až 35 °C, nízkým poměrem CHSK/N, kontrolovaným a nízkým vnosem nerozpuštěných látek a sulfidů a vyšší koncentrací amoniaku (v řádu stovek až tisíců mg/l). Díky těmto podmínkám mají anammox bakterie ideální prostředí pro množení, jelikož nepřicházejí o „výživu“ ve formě dusitanů kvůli denitrifikačním bakteriím a zároveň AOB rostou rychleji, než-li NOB [34].



Obr. 4.5 – Schéma procesu anammox s využitím metody SHARON [34].

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že anammox bakterie jsou účinné při čištění teplých odpadních vod. V čistírnách odpadních vod (ČOV) je ovšem dusíkaté zatížení v teplých vodách zastoupeno pouze z 10 až 20 %. Zbýlých 80 až 90 % tvoří studené vody hlavního proudu splaškové odpadní vody [34].

Metodu ANAMMOX začínají do svého plného provozu implementovat ČOV po celém světě. K roku 2019 byl proces ANAMMOX využíván alespoň ve 150 ČOV. Vždy je ovšem používán pro čištění kalové vody, což je kapalný zbytek vzniklý odvodněním anaerobně stabilizovaného kalu. To je ovšem pouze 10 až 20 % z celkového dusíkatého zatížení ČOV [34]. Důvodem je fakt zmíněný výše – anammox bakteriím se daří lépe za vyšších teplot. Adaptace na chladnější prostředí (mezi 10 až 20 °C) je nyní předmětem výzkumu [34].

Metoda ANAMMOX má do budoucna potenciál plně nahradit nitrifikaci a denitrifikaci. Částečně se to děje již nyní. Hlavní výhodou této metody je úspora investičních a provozních nákladů a také vyšší ekologičnost z důvodu menší spotřeby elektřiny a produkce odpadního kalu. Spojením procesů SHARON a ANAMMOX, kdy nejprve AOB zoxidují přes 50 % vstupního NH_4^+ na NO_2^- , totiž lze ve srovnání s nitrifikací uspořit 50 až 60 % energie spotřebované na provzdušňování. Další výhodou je fakt, že anammox bakterie jsou chemolitotrofní organismy, díky čemuž při procesu přeměny dusíku na plyn bez nutnosti účasti organického substrátu v reakci, zároveň se při procesu vyprodukuje až o 80 % méně přebytečného kalu – ve srovnání s denitrifikačními organismy [34].

Celková účinnost ANAMMOX procesu může dosáhnout hodnot přes 90 % [35]. Zdaleka tomu tak ovšem není vždy. Do konečného výsledku vstupuje relativně mnoho faktorů a každá situace, proces a systém si vždy bude vyžadovat jiné optimální vstupní podmínky [35]. Každá skupina bakterií má odlišné parametry pro optimální účinnost. Jmenovitě se jedná především o teplotu, hodnotu pH, množství rozpuštěného kyslíku, koncentraci amoniaku, poměru dusitanů a amonných iontů, množství uhlíku a obsah dalších organických složek [35].

4.2.4 Fototrofní systémy

Předchozí dva biologické procesy byly uvedeny jako vhodné pro vody obsahující vyšší koncentrace amoniaku, k čemuž ovšem v hlavních proudech čistíren odpadních vod nemusí být příznivé podmínky, jelikož koncentrace amoniaku zde nedosahuje tak vysokých hodnot. Následující metoda se nabízí jako alternativa pro odpadní vody s menší koncentrací amoniaku [36].

Fototrofní organismy získávají energii ze sluneční energie a z velké části pozitivně využívají principu, na kterém pracuje nechtěná eutrofizace. Pro aplikaci v procesu čištění odpadních vod rozlišujeme dvě základní třídy fototrofních organismů – fototrofní purpurové bakterie (PPB, z anglického Phototrophic Purple Bacteria), z důvodu jejich flexibilního metabolismu (několika různých druhů výživy), a jednobuněčné řasy a sinice (hromadně nazývány mikrořasy) a to především z důvodu jejich schopnosti provádět oxygenní fotosyntézu [36].

4.2.4.1 Fototrofní purpurové bakterie

Purpurové bakterie jsou schopny několika různých typů metabolismů – fotolitotrofie, heterotrofie a chemoheterotrofie [37]. Během světlé fáze, kdy se chovají jako fotolitotrofní organismy [36], si jsou schopné živiny pro svůj růst vyrobit samostatně ze slunečního záření, jehož energie je při fotosyntéze přeměněna na energii chemickou, nejčastěji ve formě molekul ATP (adenosin-tri-fosfát) [36, 37]. Specifikem PPB, je schopnost anoxygenní fotosyntézy, tedy fotosyntézy bez přítomnosti kyslíku [37]. Zdrojem energie je tedy sluneční záření, zdrojem uhlíku je CO₂, donorem elektronu je H₂, vzniklý hydrolyzou z vody a elektronovým akceptorem je O₂ [39].

Většina druhů purpurových bakterií využívá při své fotosyntéze sírné sloučeniny jako donor elektronu, bezsírné PPB ovšem pro fotosyntézu síru nepotřebují, jelikož využívají vodík [39], a naopak pro výrobu živin využívají anorganické dusíkaté látky (někdy také označení PNSB – purple non-sulphur bacteria [37]) [40]. Do přeměny amoniaku vstupují elektrony, molekuly ATP vzniklé fotosyntézou a velmi důležitý prvek této reakce – katalyzující enzym nitrogenáza [41].

PPB rostou dobře ve vysoce znečištěných vodách, což jim přineslo uplatnění v čištění odpadních vod v zemědělství. I když v mnohém předčí činnost heterotrofních bakterií, jejich schopnosti nestačí na požadavky účinné sanace dusíkatých sloučenin z odpadních vod v ČOV. Pro zlepšení jejich účinku by bylo potřeba dodatečně přidat zdroj uhlíku a také upravit proces z hlediska více kroků. PPB jsou navíc limitovány svojí citlivostí na další látky obsažené v OV (organické kyseliny, alkoholy a další) [36].

4.2.4.2 Mikrořasy

Mikrořasy narozdíl od PPB mohou růst pomocí oxygenní fotosyntézy, kdy jim slouží voda jako donor elektronu, a vstřebávat tak dusík bez nutnosti vysoké úrovně organického uhlíku [42]. Mikrořasy mají v čištění odpadních vod hned několik výhod [42]. A sice:

- Při dostatku živin a světla rychle rostou
- Zachytávají CO₂ a snižují tak jeho množství v atmosféře – řasy využívají CO₂ jako zdroj uhlíku pro výživu
- Ke svému růstu využívají látky obsažené v odpadních vodách, především dusík ve formě amoniaku a fosfor – dusík a fosfor jsou základními živinami řas, při fotosyntéze pak jsou vedlejším produktem kyslík a biomasa
- Po extrakci lipidů lze zbytek biomasy z řas použít jako výživu pro zvířata, hnojivo nebo biopalivo

Výzkum v použití mikrořas pro čištění odpadních vod v posledních letech pokročil, nicméně největší výzvou stále zůstává sběr vyvinutých mikrořas z odpadní vody, jelikož nedosahují takové velikosti, aby na ně bylo možné uplatnit klasické metody, kterými se sbírají makrořasy – mechanicky nebo manuálně, navíc mají horší schopnost sedimentace [36, 43].

Účinnost odstranění amoniaku z odpadních vod se u mikrořas liší druh od druhu. Každý druh má zároveň jiné optimální podmínky. Prvním podstatným faktorem je počáteční množství a poměr dusíku a fosforu ve vodě – N/P – při dosažení ideálního poměru lze dosáhnout vysoké účinnosti. Dalším důležitým faktorem je intenzita světla, která ovlivňuje průběh fotosyntézy. Dále hraje důležitou roli pH a teplota. Za optimálních podmínek lze u některých druhů řas a sinic dosáhnout účinnosti přes 80 %. Z řas dle experimentu v průmyslových odpadních vodách lze zmínit *Chlorella vulgaris* s účinností 30-95 %, při množství amoniaku v intervalu od 3 do 36 mg/l za dobu 5-9 dní. Nebo *Scenedesmus obliquus* s účinností 79-100 % při množství 27 mg/l za 0,2 – 8 dní. Ze sinic je pak vhodné zmínit *Arthrospira platensis* s účinností 96-100 % při množství 2-3 mg/l za 15 dní [42].

Jako prozatím nejlepší způsob použití mikrořas v čištění OV se nabízí jejich užití v terciárním kroku, kde by docházelo ke snížení množství dusíkatých sloučenin místo přidávání uhlíku jako potravy pro bakterie. To by mohlo snížit náklady na celý proces [36].

4.3 Fyzikálně – chemické metody

Fyzikálně-chemické metody jsou metody založené na fyzikálních nebo chemických principech. Ve své základní formě nevyužívají činnosti mikroorganismů. Tyto metody mají mnohem větší uplatnění při čištění průmyslových odpadních vod. V této kapitole jsou rozebrány základní metody pro odstranění či recyklaci amoniaku. U vybraných metod jsou pak podrobněji rozebrány modernější přístupy a konfigurace. Z fyzikálních metod je hlouběji prozkoumán proces stripování a také membránové metody. U chemických metod jsou podrobněji rozebrány bioelektrochemické systémy. Ty sice bývají často uváděny jako biologická metoda, vzhledem ke struktuře práce a logické návaznosti jsou ovšem zařazeny do chemických metod.

4.3.1 Metody založené na fyzikálním principu

Jako konvenční fyzikální metody lze označit stripování vzduchem, membránovou filtraci (mikro- a ultrafiltrace) a reverzní osmózu. Jako progresivní metody lze uvažovat využití mikrovlnného záření, pokročilejší metody stripování a membránové procesy jako dopředná osmóza, membránová destilace, elektrodialýza a membránové kontaktoary.

Mikrovlnné záření a konvenční stripování slouží k pouhému odstranění amoniaku. Potenciál pro recyklaci amoniaku mají pokročilé stripovací metody a membránové procesy.

4.3.1.1 Mikrovlnné záření

Jednou z novějších metod je odstranění amoniaku z odpadní vody pomocí mikrovlnného záření [44]. Tuto metodu publikoval v roce 2009 Lin a kol. [45]. Celý princip je založen na narušení rovnováhy elektrolytů (iontů NH_4^+) a rozpadu amoniakálního dusíku na molekuly NH_3 za působení mikrovlnného záření a následném odpaření amoniaku z odpadní vody [44]. Mikrovlnné záření (MZ) přitom působí jak tepelným vlivem, tak i netepelným. Tepelné účinky jsou způsobeny především absorpcí energie z mikrovln vodou a dalšími polárními molekulami. To má za následek zvýšení teploty vody a její částečné odpaření. Netepelné účinky naopak změny chemické, biochemické a fyzikální chování a uspořádání systému, zatímco teplota zůstane nezměněna [45]. Byla porovnána také účinnost užití samotného zahřívání vody (bez mikrovlnného záření) a při mikrovlnném záření, aby bylo dokázáno, že důležitý faktor hraje i netepelné účinky záření. To se potvrdilo [44, 45].

Byly zkoumány různé konfigurace a kombinace vlivů, při kterých by použití MZ bylo nejúčinnější. Nakonec bylo experimentem provedeným na odpadních vodách v koksově zjištěno, že důležitou roli hraje pH systému a také čas působení MZ. Naopak vliv aerace potvrzen nebyl.

Mikrovlnné záření se ukázalo jako velice efektivní z hlediska eliminovaného množství amoniaku za daný čas. Původní množství amoniaku 5000 mg/l bylo za 10 minut působení MZ o výkonu 750 W při tomto experimentu zredukováno na 350 mg/l. Což znamená 93% účinnost za velice krátký časový úsek. Optimální pH se ukázalo jako 11 [44, 45].

Byť se metoda jeví jako výhodná z hlediska účinnosti a rychlosti při vysokých koncentracích amoniaku, je třeba zmínit i nevýhody. Výhodou a zároveň nevýhodou je odstranění mikroorganismů, jak těch užitečných, tak i nežádoucích, jako například patogenů. Dále je metoda vysoce nevýhodná z hlediska zvýšených nákladů na energii, což jde svou filosofií proti všem ostatním metodám, kterým se v posledních letech věnuje pozornost při výzkumu. V neposlední řadě je na zvážení, jaké technologie by bylo třeba pro zachycení a případné využití plynného amoniaku odpařeného tímto procesem.

4.3.1.2 Stripování

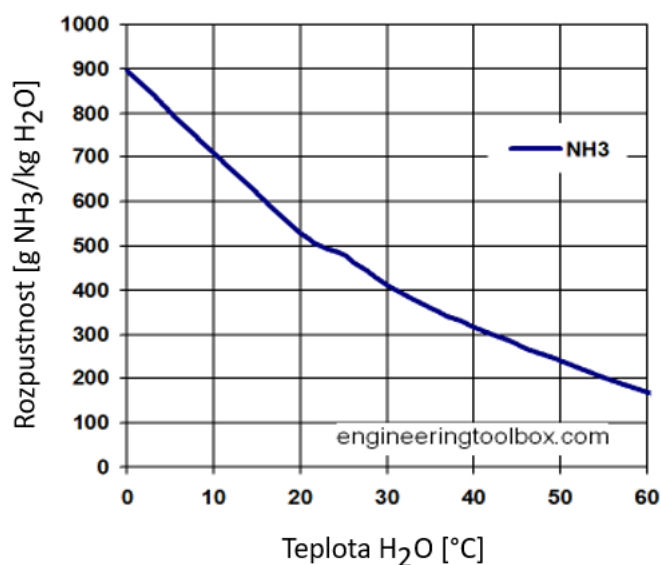
Stripování je proces, při kterém dochází k vhánění silného proudu plynné látky do znečištěné kapaliny, za účelem odstranění molekul znečišťujících těkavých látek, které přejdou z vodní fáze do plynné [46, 48]. Pro separaci amoniaku z odpadní vody se nejčastěji využívá stripování vzduchem nebo vodní párou [47].

Účinnost procesu závisí na několika faktorech a těmi jsou teplota, pH a poměr množství vody a vháněného plynu [49].

Teplota odpadní vody hraje při procesu zásadní roli [49]. To lze vyvodit z Henryho zákona, který popisuje rozpustnost plynů v kapalinách. Kapalina a plyn, který se v ní rozpouští, tvoří soustavu o dvou složkách a fázích [50]. Ta má podle Gibbsova zákona dva stupně volnosti – tlak a teplotu plynu [50]. Rozpustnost plynu, resp. složek v něm obsažených, je pak formulována Henryho rovnicí (13), která říká, že množství rozpuštěného plynu (x_2) je za dané teploty úměrné jeho parciálnímu tlaku nad roztokem [50].

$$p_2 = H \cdot x_2 \quad (13)$$

H v této rovnici je Henryho konstanta, která je funkcí vlastností rozpuštěné látky, tedy i teploty, a rozpouštědla [50].



Obr. 4.6 – Rozpustnost amoniaku ve vodě v závislosti na teplotě [51].

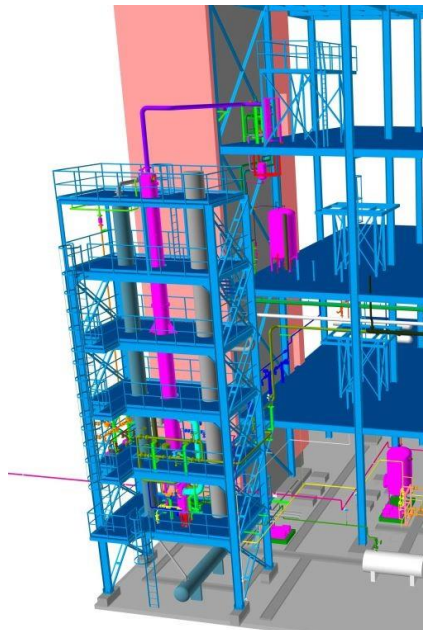
Jak lze vidět z grafu na Obr. 4.6, rozpustnost amoniaku ve vodě s teplotou klesá, což způsobuje, že amoniak mnohem více zůstává v plynné fázi, a díky tomu ho lze jednodušeji odstranit [52]. Například účinnost stripování při teplotě 80 °C je o více než polovinu vyšší, než účinnost při teplotě 40 °C. Vyšší teplota ovšem znamená vyšší nákladovost z hlediska spotřeby energie [49].

Dalším důležitým faktorem je i pH systému, jelikož se od něj odvíjí forma, ve které bude amoniak stripován. Ten se může nacházet v rovnováze v nedisociované formě molekuly NH₃ a zároveň v disociované formě amonných iontů. Pro stripování je výhodnější amoniak ve formě molekul NH₃, které tvoří plynnou fázi. To způsobuje vyšší pH. Nižší pH naopak zvyhodňuje tvorbu amonných iontů. Proto je potřeba udržovat vyšší pH. V jedné z provedených případových studií, která zkoumala vliv pH na efektivitu odstranění amoniaku při stripování, bylo pro zvyšování zásaditosti využíváno vápno. To se ovšem ukázalo jako neefektivní z hlediska vyšších nákladů na tuto surovinu. Bylo proto potřeba najít optimální poměr mezi účinností a nákladovostí. Jako nejideálnější byla označena hodnota pH 10,5, kdy při dalším zvyšování zásaditosti již nedochází k signifikantnímu nárůstu účinnosti [49, 53].

Efektivitu procesu ovlivňuje i rychlost vhněného plynu a zároveň poměr jeho množství ku množství odpadní vody [54]. Obecně lze říct, že čím větší je množství vhněného plynu, tím se zvyšuje také množství amoniaku odstraněného stripováním [54]. To se ovšem může jevit

jako nákladné z energetického hľadiska. Navíc bylo zjištěno, že při vyšších teplotách nehraje tento ukazatel takovou roli, jelikož účinnost je i přesto již dostatečně vysoká [49].

Klasická konstrukce se skládá ze zachytné nádrže na odpadní vodu, předčišťovací nádrže, kde se upraví pH, stripovací kolony (tělo procesu) a předehřívače nátoky [47]. Amoniak z procesu vychází ve formě plynu, pro jeho další využití je nutné, aby zkondenzoval [48]. Další nezbytnou částí zařízení je tedy i kondenzátor a také zařízení pro čištění plynů [47]. Reálný vzhled konstrukce s několikametrovou stripovací kolonou lze vidět na Obr. 4.7.



Obr. 4.7 – Návrh reálné konstrukce stripovací jednotky od společnosti Sultrade. Fialová barva vyznačuje stripovací mechanismus. Největším prvkem je stripovací kolona [46].

Stripování vzduchem či vodní párou již patří k osvědčeným a konvenčním metodám. Je možné při něm dosáhnout účinnosti přes 90 % [49]. Toho ovšem může být dosaženo za vyšších teplot nebo pH, což přináší vyšší provozní náklady. Další nevýhodou také může být únik amoniaku do ovzduší, což není dobré z ekologického hľadiska [49].

Do roku 2018 byl proces stripování k odstranění amoniaku využíván v pilotních projektech ČOV, které čistily vodu o vysokých koncentracích odpadního amoniaku. Jednalo se především o vodu v sekundárních výtocích komunálních ČOV, vodu ze zemědělství a průsakovou vodu ze skládek [49].

Druhy stripování

Proces stripování obecně má potenciál získávat amoniak ve formě, ve které by bylo možné s ním nakládat dále. Vzhledem k výše zmíněným nevýhodám se stripování jako proces stále vyvíjí a jsou zkoumány nové postupy, jak dosáhnout co nejefektivnějšího procesu. Nyní budou pro lepší představu čtenáře detailněji rozebrány jak základní druhy stripování, tak i jeho technologicky pokročilejší způsoby.

Konvenční způsoby [55]

Stripování vzduchem s absorpcí kyselinou

Dochází ke spojení stripování vzduchem a absorpci amoniaku kyselinou. Nejprve je v odpadní vodě zvýšeno pH, čímž se amoniak ve formě NH_4^+ přemění na plynný NH_3 rozpuštěný ve vodě. Ten je poté stripován vzduchem a vháněn do druhé nádoby, ve které ho ze směsi se vzduchem absorbuje kyselina za vzniku amonné soli. Výběr soli záleží především na dalším zamýšleném použití amoniaku. Klasicky se používají kyseliny sírová, fosforová, chlorovodíková, octová a další. Vznikne-li sůl dostatečné kvality, lze ji přímo použít např. jako hnojivo, jako odmrazovací prostředek nebo jako látku zpomalující hoření [55].

Tato metoda klade vyšší nároky na údržbu kvůli tvorbě vodního kamene, který musí být pravidelně odstraňován. Při nižších teplotách je navíc rychlost reakcí nižší. Tudíž je třeba udržovat teplotu stabilní a vyšší. Potřeba dodávek kyseliny zvyšuje náklady také. Účinnost je u této metody velmi podobná jako u standardního stripování [55]. Reálně je tento systém využíván v ČOV VES v norském Oslo, již od roku 1996, a jeho analýzu v roce 2006 zpracoval Sagberg a kol. [56]. Jako absorpční kyselina se používá kyselina dusičná, produktem je pak dusičnan amonný. Pro snížení provozních nákladů se dodavatel vybírá přes tender, ve kterém vítězí ten s nejnižší cenou – ten má následně právo na odběr dusičnanu amonného za sníženou cenu, který lze použít jako hnojivo. Účinnost odstranění amoniaku v této čističce je zhruba 88 % [56].

Stripování párou a horkým vzduchem

Amoniak lze stripovat plynem o vysoké teplotě, což může být vodní pára nebo horký vzduch. Ve stripovací věži, kterou dolů stéká kapalina obsahující odpadní látky, je v protisměru do kapaliny vháněn plyn o vysoké teplotě. To má za následek, že amoniak se z vody vypařuje. Plynný amoniak je pak následně díky horkému vzduchu vháněn do kondenzačního kotle, kde je zkapalněn na koncentrovaný roztok amoniaku [55]. Tato metoda je schopná dosáhnout účinnosti přes 90 %, je ovšem třeba uměle zvyšovat pH a velké náklady jsou spojené s vysokou energetickou náročností zařízení pro vhánění a ohřívání stripovacího média [57].

Tepelné stripování s absorpcí kyselinou

Jedním z modernějších způsobů stripování je tepelné stripování s následným využitím kyseliny pro tvorbu amonné soli. Tento proces nevyužívá stripovací věže s protichůdným vháněním kapaliny či plynu [55]. Odpadní voda se zahřeje na vysokou teplotu, kdy dochází k destilaci amoniaku [58]. Ten následně reaguje s kyselinou sírovou nasycenou síranem amonným, za vzniku krystalické formy vysoce kvalitního síranu amonného. Tao a Ukwuani ve své studii z roku 2015 [58] uvádějí účinnost odstranění amoniaku 96,5-99,5 % při optimální destilační teplotě 102 °C. Celkovou hospodárnost této metody velmi ovlivňují dva hlavní faktory – cena kyseliny sírové a také spotřeba energie [55]. Pro vyšší hospodárnost procesu lze energii využít pro podporu anaerobní digesce v ČOV nebo naopak teplo dodávané do systému by mohlo být generováno z bioplynu vzniklého při anaerobní digesti [55].

Moderní metody

V posledních letech se výzkum zaměřuje na několik oblastí, jejichž pokrok by mohl zvýšit účinnost celé metody.

Jedná se zejména o [49]:

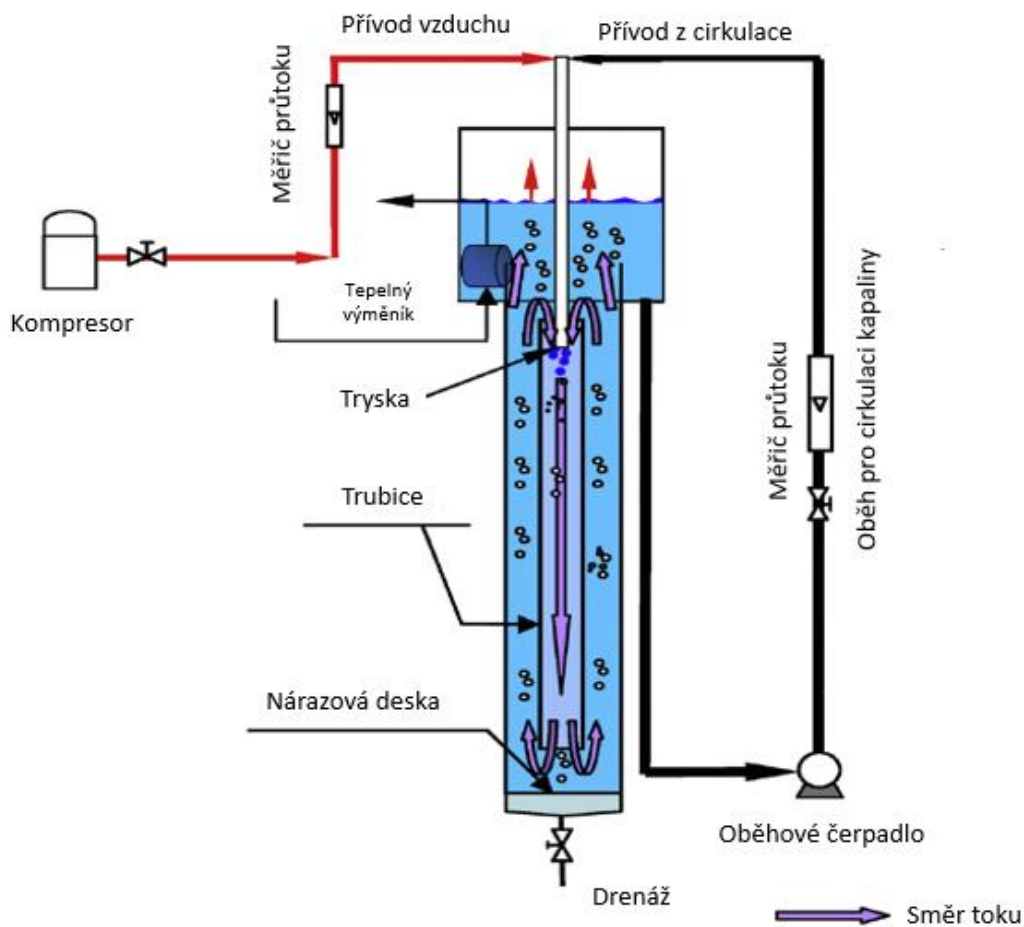
- Modifikace stripovacího reaktoru
- Využití membránových stykačů
- Využití iontové výměny
- Využití mikrovlnného záření

Modifikace stripovacího reaktoru

Klasický stripovací proces probíhá ve stripovací kolně, která je dělana přepážkami, síty nebo plnicími tělisky, která usnadňují styk mezi plynnou a kapalnou fází. Při klasickém procesu se ovšem na stěnách kolony a na výplňových těliskách tvoří vodní kámen, který postupně snižuje účinnost procesu. Konvenční kolony pro využití v reálných podmínkách jsou navíc náročné z hlediska potřebného prostoru, jelikož se jejich výška po pohybuje většinou v rozmezí od 6 do 7,6 metrů. V reakci na tyto nedostatky se uvažují tři úpravy reaktoru [49].

Reaktor se vstříkovací smyčkou

Anglicky Semi-batch Jet Loop Reactor, je typ reaktoru, který nepoužívá výplňová těliska [59]. Dochází k cirkulaci části kapaliny a jejímu opětovnému vhánění do systému společně se vzduchem [59]. Proud tekutiny je pak do reaktoru vháněn vysokou rychlostí. Princip spočívá ve využití vysoké kinetické energie této tekutiny k vytvoření bublin amoniaku. Ty vznikají v trubici napojené na trysku, kde jsou vysokou rychlostí rozptýleny do kapaliny na mikrobubliny, které následně koagulují na stěnách trubice a vytvářejí větší bublinky. Na konci trubice jsou vháněny na nárazovou desku, kde se spojují a tvoří velké útvary, které poté po vnějším obvodu stoupají vzhůru [60]. Schéma lze vidět na Obr. 4.8.

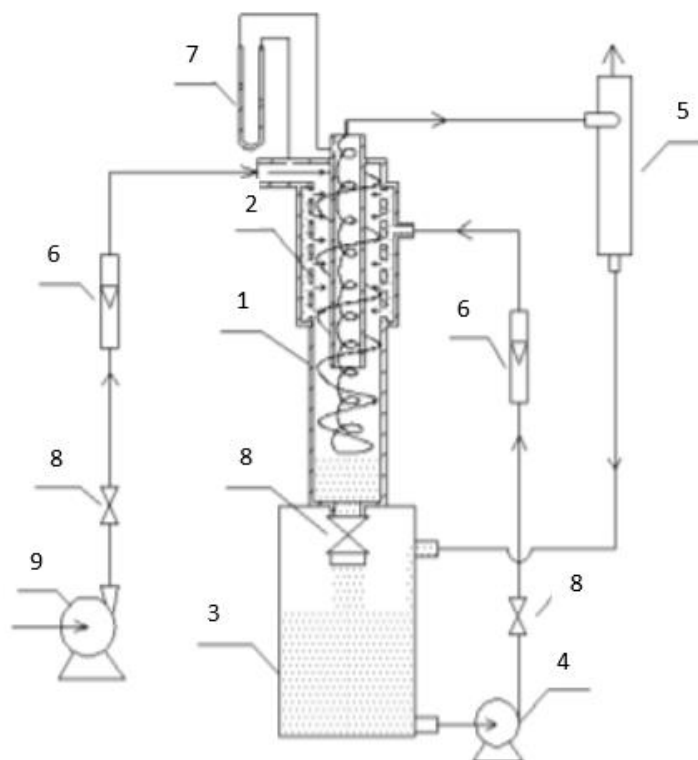


Obr. 4.8 – Experimentální schéma oběhového reaktoru s tryskou.
Převzato a přepracováno z [59].

Aerocyklónový reaktor (Water-sparged aerocyclone reactor)

Stlačený vzduch je do reaktoru vháněn v jeho horní části kolmo k jeho vertikální ose. Díky tomu v reaktoru vzniká silně turbulentní sloupec vířivého vzduchu. Odpadní voda obsahující amoniak je z nádrže pod reaktorem čerpána oběhovým čerpadlem do porézní části reaktoru, odkud je následně rozprašována do vzdušnému víru – proces je znázorněn na Obr. 4.9. Amoniak při tomto procesu přechází ve vzdušném víření do plynné fáze a z reaktoru odchází vnitřní trubicí [61].

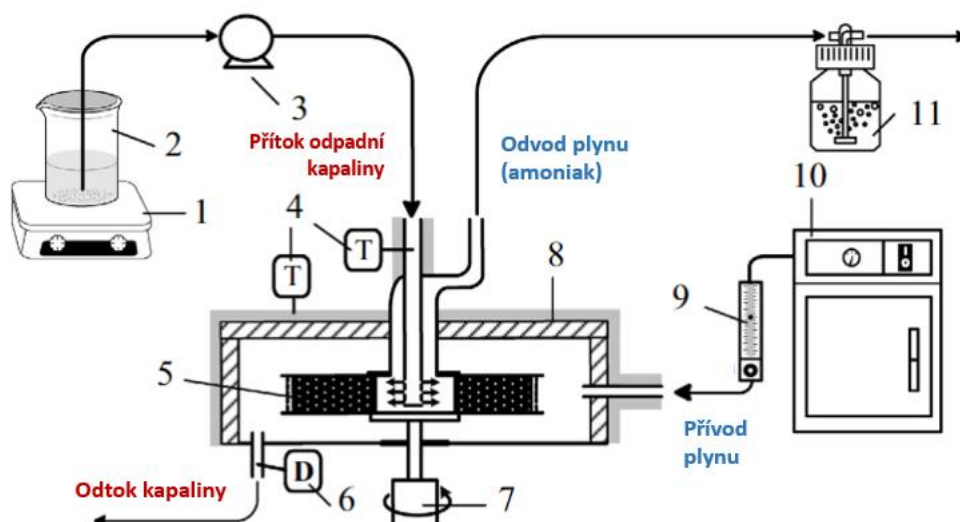
Tato metoda předchází jedné z hlavním nevýhod konvenčního stripování – vysoké poruchovosti při dlouhodobějším využívání. Je možné dosáhnout účinnosti 91 % [61].



Obr. 4.9 – Experimentální schéma aerocyklónového reaktoru s rozprašováním.
 1 – aerocyklona s rozprašovanou vodou; 2 – porézní část reaktoru; 3 – nádrž s vodou;
 4 – oběhové čerpadlo; 5 – oddělení plynu od kapaliny; 6 – plovákový průtokoměr;
 7 – manometr; 8 – ventil; 9 – vývěva [61].

Reaktor s rotující kolonou

Tato technologie dosahuje vysokých hodnot míry látkové výměny, malé poruchovosti, má menší požadavky na použité součásti a je i méně nákladný. Největší výhodou je velmi efektivní proces látkové výměny, čehož je při rotování reaktoru dosaženo díky vysoké hodnotě odstředivého zrychlení [62]. Amoniak je odstraňován ve formě plynu [63]. Obr. 4.10 znázorňuje experimentální schéma tohoto systému.

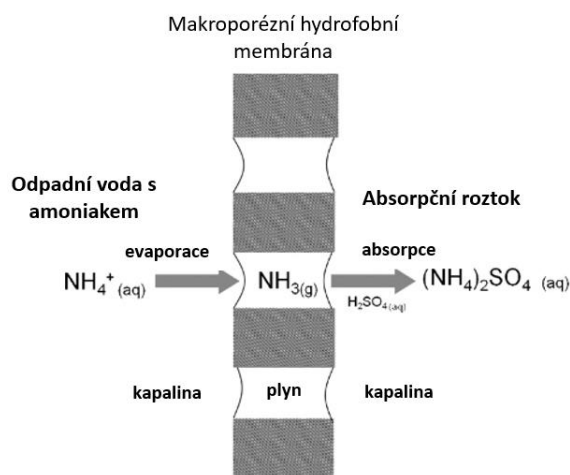


Obr. 4.10 – Experimentální schéma systému pro stripování s rotující kolonou. 1 – ohřev odpadní vody; 2 – nádrž s odpadní vodou; 3 – čerpadlo; 4 – teploměr; 5 – rotující kolona; 6 – měřič koncentrace amoniaku; 7 – motor; 8 – skříň; 9 – měřič průtoku plynu; 10 – kompresor; 11 – neutralizační nádrž [63].

Membránové kontakторы

Využití membránových kontaktorů při stripování je alternativou s malou poruchovostí a zároveň nevyžaduje žádné další ošetření vody po tomto procesu [49].

Princip je založen na využití makroporézních hydrofobních membrán z dutých vláken, které oddělují dvě cirkulující fáze – odpadní vodu s amoniakem, a absorpční roztok - zředěný roztok kyseliny sírové. Póry hydrofobní membrány jsou zaplněny vzduchem [64]. Amoniak tedy nejprve z odpadní vody difunduje na mezifázové rozhraní vody a membrány (Obr. 4.11), přes které se následně odpařuje a přes póry zaplněné vzduchem difunduje membránou, na jejímž druhém konci (rozhraní) okamžitě reaguje s kyselinou sírovou za vzniku síranu amonného $((NH_4)_2SO_4)$ [64].

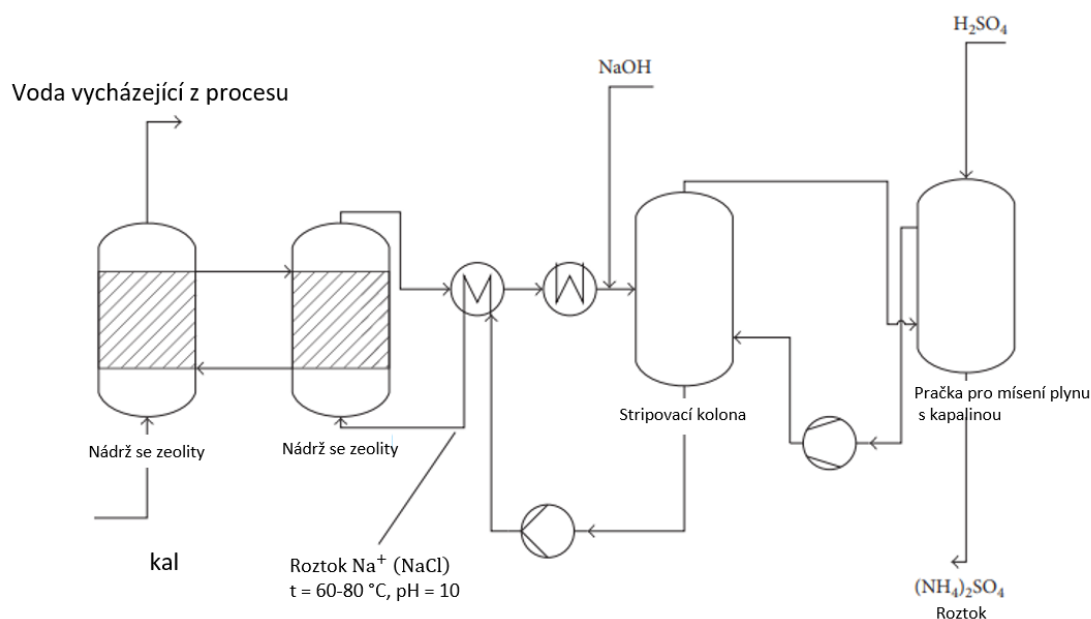


Obr. 4.11 – Schéma přechodu amoniaku přes makroporézní hydrofobní membránu [64].

Iontová výměna a stripování

Jednou z dalších variant je spojení iontové výměny ve formě zeolitů a stripování s následnou tvorbou amonných solí [49]. Schéma procesu lze vidět na Obr. 4.12. Iontová výměna je podrobněji popsána v podkapitole 4.3.2.9.

Tato metoda klade poměrně nízké nároky na vstupní a provozní náklady díky nižší spotřebě energie oproti klasickému stripování [65]. Dle Ellersdorfera [66] je metoda výhodná pro čištění vod s obsahem amoniaku vyšším než 900 mg/l.



Obr. 4.12 – Schéma stripovacího systému s využitím zeolitů [55].

Stripování s aplikací mikrovlnného záření

Další z možností, o které se uvažuje, je spojení mikrovlnného záření se stripováním [49]. Ata a kol. provedli případovou studii, kdy při počáteční koncentraci amoniaku 1800 mg/l, průtokové rychlosti vháněného vzduchu 7,5 l/min, teplotě 60 °C a síle záření 200 W bylo dosaženo míry odstranění amoniaku 94,2 % [67]. Spojení těchto metod nabízí vysokou účinnost za velmi krátký čas. Je ovšem nutné zmínit, že obě metody jsou poměrně dost energeticky náročné [49].

4.3.1.3 Membránové metody

Tyto metody jsou založené na principu membránové filtrace, což je druh separační techniky, která využívá tenké polo-propustné (semi-permeabilní) membrány, která zabrání průchodu pevných částic a látek rozpuštěných v odpadní vodě, která přes membránu protéká. Toho je dosaženo díky tlakovému gradientu (některé metody ovšem mohou využívat i chemický nebo elektrochemický potenciál) [68]. Dle velikostí částic (viz Obr. 4.13), které membrány filtrují a také dle velikosti tlakového gradientu dělíme základní membránové procesy na tyto [69]:

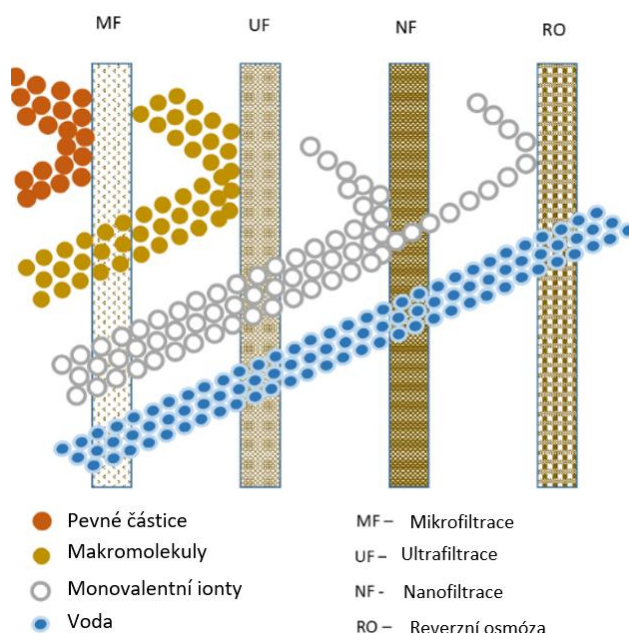
- Mikrofiltrace (MF) – velikost separovaných částic až do 0,1 μm při provozním tlaku od 30 do 200 kPa. Lze ji použít pro odstranění suspendovaných látek, jako například

řas a bakterií. Není možné použít k odstranění rozpuštěných látek, pouze takových, které jsou navázané na koloidy.

- Ultrafiltrace (UF) – separace makromolekul nebo částic o rozměrech až do 0,002 μm a větších, provozní tlak mírně vyšší, než u MF.
- Nanofiltrace (NF) – separace téměř většiny přirozených i syntetických organických látek s molekulovou hmotností vyšší než 400 D; provozní tlak 350 – 850 kPa (tj. 5-20 atm).
- Reverzní osmóza (RO) – separace všech suspendovaných částic a také naprosté většiny rozpuštěných látek; provozní tlak 700 až 8000 kPa [69].

Membránové procesy obecně lze označit za výhodné z hlediska nákladů [68]. Mezi výhody patří vysoká míra účinnosti – lze dosáhnout hodnot 95 % a více, nízká produkce vedlejších produktů a polutantů, a naopak možnost recyklace odfiltrovaného amoniaku a také široké spektrum použití pro různé koncentrace amoniaku [68]. Mezi nevýhody patří nižší spolehlivost membrán, jelikož se z důvodu různé velikosti filtrovaných částic postupně zanášejí a snižuje se tak efektivita, membrána navíc sama o sobě klade odpor pro rychlejší a větší průtok [68]. Životnost membrán se liší – při nižší životnosti je třeba membrány měnit častěji a tím rostou náklady na údržbu a provoz [64].

Nejklasičtějšími membránovými procesy jsou MF, UF, NF a reverzní osmóza [68]. V posledních několika letech se také objevily procesy jako membránová destilace (MD), elektrodialýza (ED), membránové kontakory a další [55].



Obr. 4.13 – k Znárodnění propustnosti jednotlivých základních membránových metod dle typu látek,
převzato a přeloženo z [68].

Pokročilé membránové procesy

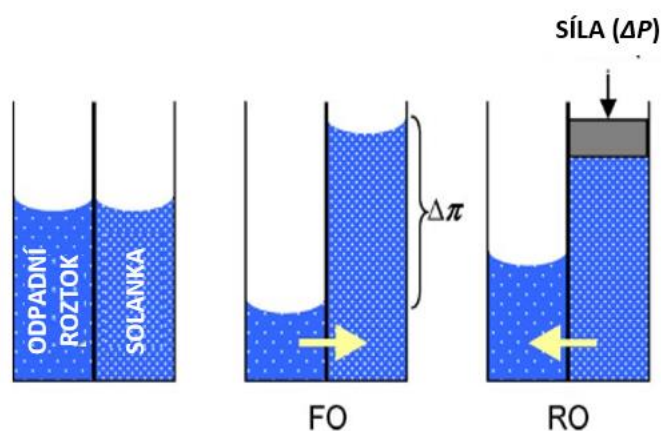
Filtrační metody MF, NF a UF nespĺňují požadavky pro efektivní zachytávání amoniaku z odpadní vody, jelikož se ve vodě vyskytuje ve formě molekul a iontů. Pro práci s nimi lze uvažovat reverzní osmózu, případně modernější technologie, které se v posledních letech jeví jako nejvhodnější z membránových procesů pro čištění odpadní vody za tímto účelem. Jedná

se o dopřednou osmózu (FO – Forward Osmosis), membránovou destilaci (MD – Membrane distillation), elektrodiálýzu (ED), membránu z dutých vláken (HFM - Hollow Fibre Membrane) a jejich vzájemné kombinace [55].

Dopředná osmóza

Dopředná osmóza je opakem reverzní osmózy. Její princip popisuje zdroj [71]. Reverzní osmóza využívá hydraulického tlaku ze strany napájecího roztoku (roztok s nečistotami = odpadní voda) k překonání přirozeného osmotického tlaku mezi jednotlivými stranami membrány, to způsobuje přechod molekul vody přes membránu, čímž se voda pročišťuje. Dopředná osmóza naopak využívá přirozeně působícího osmotického tlaku vzniklého kvůli gradientu koncentrací látek rozpuštěných v napájecím roztoku a osmotickým činidlem, nebo-li uměle vytvořeným „vyrovnávacím“ roztokem, s vyšší koncentrací rozpuštěných látek. Osmotické činidlo je mnohdy nazýváno jednoduše „solanka“, jelikož se velmi často jedná o solný roztok – NaCl. Jako výhodná osmotická činidla se jeví $MgCl_2$ a $CaCl_2$ [71]. Rozdíly v principech obou procesů lze vidět na Obr. 4.14.

Gradient osmotického tlaku mezi dvěma roztoky s rozdílnými koncentracemi rozpuštěných látek způsobuje, že molekuly rozpouštědla (vody) prochází přes membránu, aby došlo k vyrovnání koncentrací rozpuštěných látek na obou stranách. Rozpuštěné látky na straně s nižší koncentrací přes membránu neprocházejí a tím dochází k jejich koncentraci na straně napájecího roztoku. Díky menšímu využití hydraulického tlaku vykazuje dopředná osmóza ve srovnání s reverzní osmózou nižší náchylnost k zanášení membrány, a tím i vyšší míru propustnosti [71].

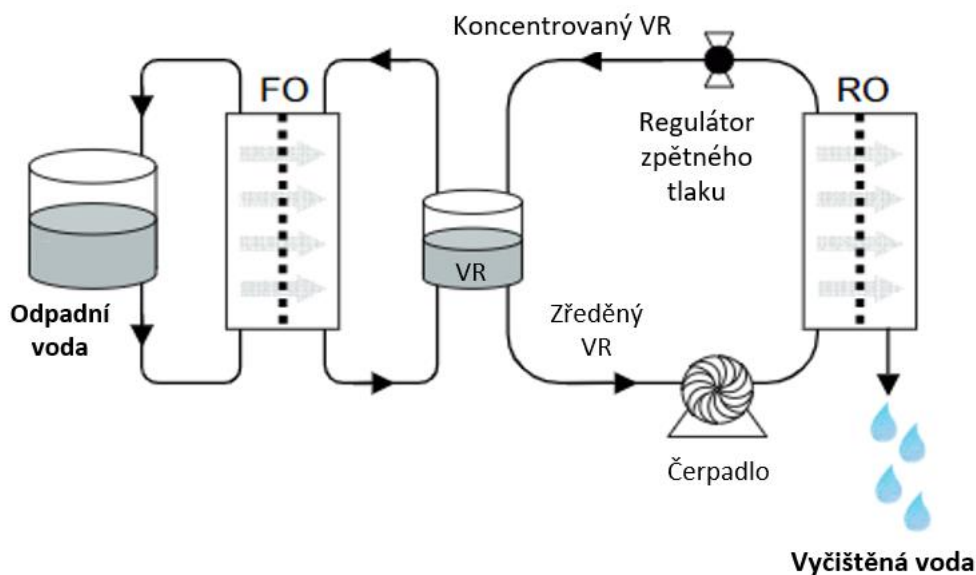


Obr. 4.14 – Porovnání principů FO (dopředná osmóza) a RO (reverzní osmóza). $\Delta\pi$ – rozdíl osmotických tlaků; ΔP – použitý hydraulický tlak, převzato a přepracováno z [71].

Metoda dopředné osmózy čelí jevu, který snižuje její účinnost a zpomaluje celý proces [55]. Tím je reverzní tok iontů obsažených v osmotickém činidle, které difundují přes membránu do napájecího roztoku [72]. Jako řešení pro zmírnění tohoto jevu nebo dokonce jeho využití, se jeví osmotické činidlo $MgCl_2$, které obsahuje hořčík, který při průchodu membránou do napájecího roztoku zvyšuje možnost vytvoření struvitů – sraženiny NH_3 , P a Mg [72]. Ty lze následně využít jako hnojivo [55]. Stejný jev může být pozorován i na druhé straně membrány, čímž lze využít i roztok vzniklý na straně osmotického činidla. Podmínkou je vhodné složení odpadní vody [55].

FO/RO systém

Jedním z nejvýhodnějších systémů využívajícím osmózu je spojení dopředné a reverzní osmózy, dle schématu na Obr. 4.15 [55]. Nejprve je využita dopředná osmóza, čímž se získávají odpadní látky z vody, která přechází do nádrže s osmotickým činidlem. Aby se v této nádrži udržela stále stejná koncentrace, je tato voda filtrována přes další membránu pomocí reverzní osmózy, a následně část z ní ze systému odtéká [73].



Obr. 4.15 – Schéma systému FO/RO. Prvním stupněm je systém FO, následuje RO, který koncentruje VR (vyrovnávací roztok) pro FO a zároveň z něj vychází vyčištěná voda. Převzato a přeloženo z [73].

Jako ideální poměr vody, která v systému při použití RO zůstane, byla určena míra 70 % [73]. Při této hodnotě byla spotřeba energie pro RO 4 kWh/m³ čištěné vody [73]. S počáteční koncentrací amoniaku v odpadní vodě předčištěné anaerobní digescí 1300 mg/l, se účinnost recyklace amoniaku pohybovala v intervalu 84–92 % [73]. Výhodou systému je možnost jeho využití při kontinuálním průtoku. Nevýhodou tohoto systému je vysoká energetická náročnost kvůli použití reverzní osmózy a také nároky na údržbu spojenou s častým čištěním membrán v obou procesech [74]. Další výzvou je fakt, že vyseparované látky jsou ve finálním roztoku obsaženy společně s organickými odpadními látkami a dalšími nutrienty, které mohou negativně ovlivňovat vlastnosti a využití konečného produktu [55].

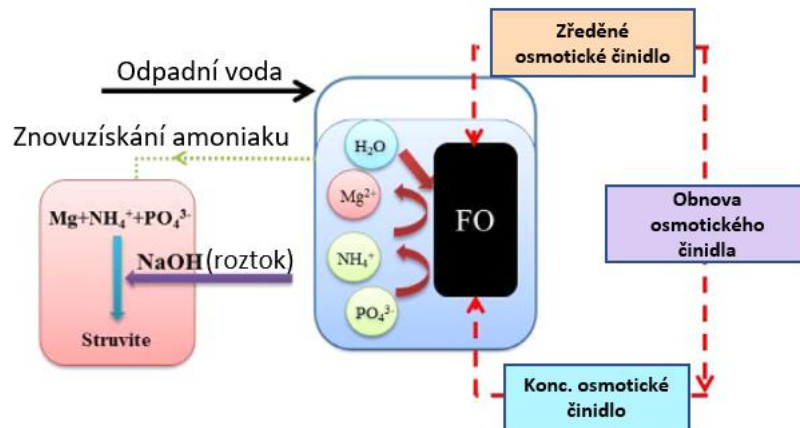
Osmotický bioreaktor

OMBR (osmotický bioreaktor) je metoda využívající přirozené osmózy a biologických procesů, schéma tohoto systému je zobrazeno na Obr. 4.16.

Výhody této metody jsou [70]:

- V bioreaktoru lze koncentrovat více amonných iontů a minerálních solí
- Nízká spotřeba energie
- Menší zanášení membrány
- Vyšší kvalita čištěné vody

Qiu a Ting [75] při svém experimentu dosáhli účinnosti membrány 97 %, tedy 97 % amonných iontů bylo zachyceno membránou a následně nashromážděno v bioreaktoru, kde většinou došlo k jejich vysrážení na struvity [75]. Výjimku tvořily amonné ionty spotřebované bioasimilací [75]. Do tohoto procesu není pro vznik struvitů potřeba přidávat Mg, jelikož je jako osmotické činidlo použit $MgCl_2$ [70]. Je ovšem potřeba uměle zvyšovat pH přidáním NaOH. Kombinací bioreaktoru s FO/RO systémem lze vytvořit efektivní řešení pro recyklaci odpadních látek a zároveň vysokou kvalitu vyčištěné vody [70].



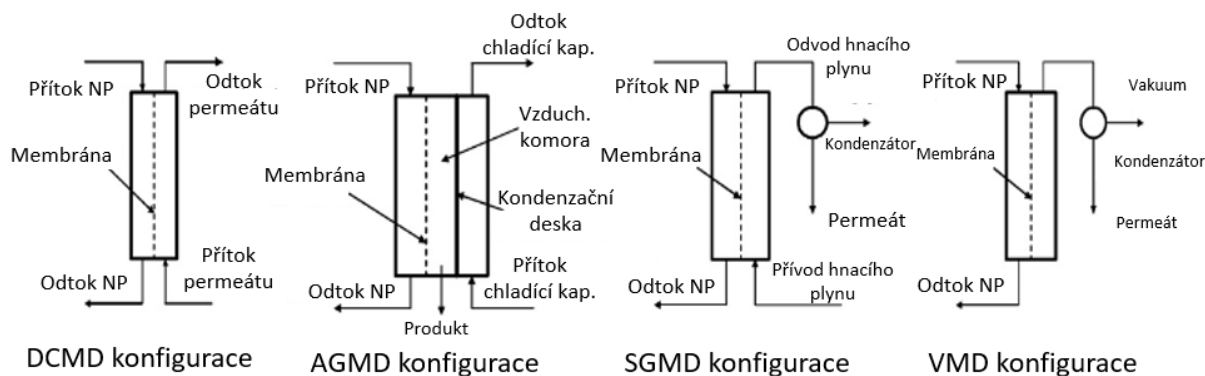
Obr. 4.16 – Schéma OMBR pro recyklaci amoniaku. FO - dopředná osmóza. Převzato a přeloženo z [70].

Membránová destilace

Při membránové destilaci (MD) dochází k ohřevu napájecího roztoku a teplotní gradient způsobuje, že se amoniak vypařuje a následně prochází přes mikroporézní hydrofobní membránu na stranu s nižší teplotou [76].

Existují čtyři základní konfigurace MD (Obr. 4.17) [76]:

- Vakuová membránová destilace (VMD) – vakuum vytlačuje plynný amoniak z membránové jednotky
- Membránová destilace se vzduchovou komorou (AGMD – Air Gap Membrane Destillation) – vypařený plyn prochází membránou do vzduchové komory umístěné mezi membránou a kondenzační deskou. Na této desce pak plyn kondenzuje a vytéká po ní ze systému
- Membránová destilace s přímým kontaktem (DCMD – Direct Contact Membrane Destillation) – amoniak se rozpustí ve studené vodě, která následně přechází přes membránu na stranu permeátu
- Membránová destilace s využitím hnacího plynu (SGMD – Sweeping gas membrane destillation) – studený inertní plyn vytlačuje plynný amoniak pryč z membránové jednotky



Obr. 4.17 – Schématické znázornění konfigurací membránové destilace, převzato a přepracováno ze zdroje [76].

Pro separaci amoniaku jsou nejvhodnější konfigurace VMD, DCMD a SGMD [55].

Mezi úskalí MD obecně patří [76]:

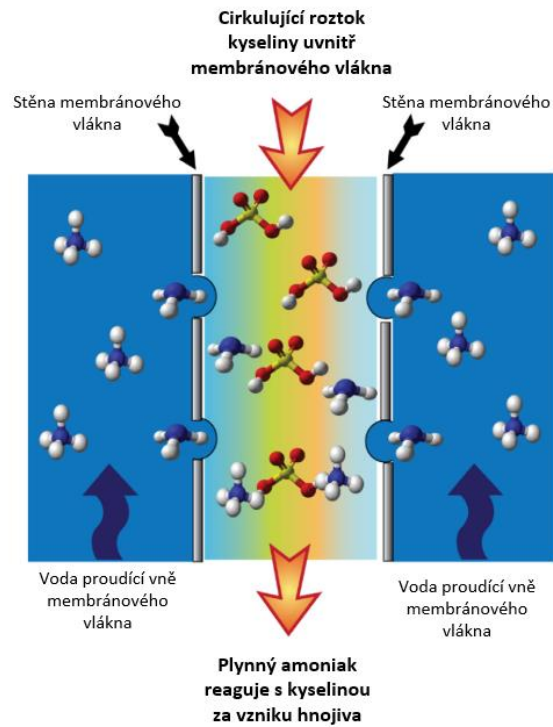
- Citlivost pórů membrány na styk s vodou – v momentě, kdy se zvlhčí póry, dochází ke snížení transferu plynů přes membránu a je třeba membránu vysušit.
- Energetická náročnost – cirkulace studených plynů a vody způsobuje značné tepelné ztráty na straně s vyšší teplotou. Je proto třeba ji konstantně zahřívat. Tento fakt lze vyřešit využitím obnovitelných zdrojů energie, jako jsou solární vytápění, fotovoltaické články nebo zdroj tepla v procesu anaerobní digesce.

MD byla zkoumána již v 60. letech 20. století, následně pozornost přešla k využití RO. Využití MD se stalo aktuální v posledních dvou desetiletích [76], kdy se uvažuje o spojení MD s dalšími metodami, což je příslibem pro vytvoření velmi účinné metody. Jedná se především o systémy FO-MD, UF-MD, MF-MD a termofilického anaerobního membránového bioreaktoru (TAnMBR) s využitím DCMD [55]. U těchto systémů lze dosáhnout míry získání amoniaku přes 90 % [77]. Prozatím se ovšem jedná o výsledky z laboratorních experimentů. Reálné použití je limitováno vysokým zanášením membrán organickými látkami. Zanesení membrány způsobuje její zvlhčení, což snižuje její průchodnost [77]. Řešením pro tento jev je membrána s vysokou hydrofobností, tím by se spolehlivost zvýšila, čímž by došlo ke snížení nákladů na provoz a energie [78]. Je potřeba také zmínit, že aby mohl být odpadní produkt z těchto systémů využit jako hnojivo, je třeba aplikovat další dočišťovací krok. Důvodem je stejně jako u osmotických procesů přítomnost dalších látek v koncentrátu [55].

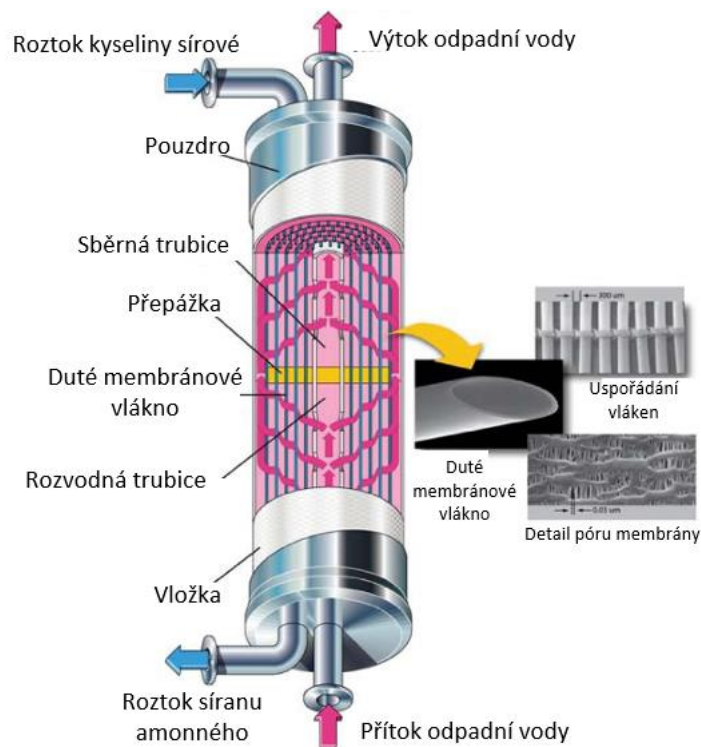
Membránové kontakory z mikroporézních dutých vláken

Metoda membránových kontaktorů vychází z využití mikroporézních hydrofobních dutých vláken, podrobně ji popisuje zdroj [79]. Tato dutá vlákna slouží jako membrány, přes které dochází k transferu plynného amoniaku z vnějšího průměru dovnitř vlákna (viz Obr. 4.18). Proces spočívá ve zvýšení pH napájecího roztoku na hodnotu vyšší než 9, což způsobí vytvoření molekul plynu NH_3 . Uvnitř dutých vláken proudí roztok kyseliny sírové o pH v rozmezí 2 až 5,4. Afinita amoniaku ke kyselině sírové a rozdíl chemických potenciálů (kvůli rozdílným koncentracím) způsobí transfer amoniaku přes membránu, která díky velikosti pórů a své hydrofobnosti nepropouští další látky, včetně vody. Uvnitř vlákna reaguje NH_3 s H_2SO_4 za vzniku síranu amonného, který lze využít přímo jako hnojivo [79]. Metoda užití membrány pro odstranění plynů z roztoku do kyseliny, kde dochází k chemické reakci, se nazývá

TransMembránováChemisorpce (TMCS) [80]. Celý transfer amoniaku závisí na pH roztoku, teplotě a salinitě [81].



Obr. 4.18 – Schéma vzniku síranu amonného přes membránové vlákno. Převzato a přeloženo z [79].



Obr. 4.19 – Ilustrace typického membránového kontaktoru. Převzato a přeloženo ze zdroje [79].

Vnitřní průměr vláken bývá menší než 1 mm, tloušťka stěny je také menší než 1 mm a velikost pórů menší než 0,3 μm . Vlákná jsou pro svoji konstrukci velmi křehká. Většinou jsou tedy umístěná v uzavřené trubici, která je chrání před vysokým namáháním [79].

Ulbricht a kol. V roce 2013 [80] provedli výzkum první komerční aplikace této technologie pro průmyslové využití v Německém Wuppertalu. Produkt nese název Liqui-Cel (Obr. 4.19) a byl použit pro čištění průmyslové vody s koncentrací amoniaku od 500 do 2000 mg/l při průtoku 5-10 m^3/h . Při hodnotách pH v rozmezí 9-10 bylo dosaženo až 95% účinnosti odstranění amoniaku. Potřebné množství dodané kyseliny sírové na separaci 1 kg amoniaku bylo v poměru 5:1 a spotřeba NaOH pro udržení zásaditého pH byla 1,5 kg/m^3 odpadní vody. Energie spotřebovaná na čerpání a cirkulaci odpadní vody v systému a energie spotřebovaná chemickými čerpadly byla průměrně 2,2 kWh.

Velkými výhodami tohoto systému je možnost membrány umístit do kompaktní průtokové trubice menších rozměrů a také získání amoniaku ve formě kvalitního hnojiva, které může být dále zpeněženo [55]. Uzavřenost systému umožňuje kontrolu škodlivých plynů, které se jinak při čištění odpadních vod uvolňují do ovzduší. Limity této metody spočívají v riziku zanášení membrán, které v takovém případě nelze vyčistit [79]. Nákladovost je navíc velice závislá na ceně chemikálií vstupujících do procesu v hojně míře, tedy H_2SO_4 a NaOH [80].

Elektrodialýza s ionto-výměnnou membránou

Elektrodialýza využívá elektrického proudu k transferu iontů z centrální nádoby s napájecím roztokem přes ionto-výměnnou membránu do komor s opačným nábojem [55]. Její princip popisuje zdroj [55]. Kladně nabitě ionty difundují přes kationtově výměnné membrány (CEM) směrem ke katodě, anionty přes membránu neprocházejí. Záporně nabitě ionty naopak difundují přes aniontově výměnnou membránu (AEM) směrem k anodě a kationty jsou v tomto směru zachyceny. V rámci čištění a prevence zanesení membrán dochází k obrácení polarizace elektrod nebo se využívají čistící roztoky [55].

Experiment [82], při kterém byla ED využita pro filtraci vody znečištěné hnojem z chovu prasat, ukázal, že maximální možná míra získání amoniaku je při této metodě limitována osmotickým tlakem působícím na membránu, což má za následek ředění koncentrovaného roztoku vodou. Dalšími limity této metody jsou vysoká míra vypařování amoniaku ze systému a také časté zanášení membrán [82]. Energie, kterou systém spotřebuje závisí na požadované konečné koncentraci amoniaku [82]. Song a kol. [83] ve svém experimentu dosáhl za 115 minut při napětí 12 V účinnosti odstranění amoniaku 79,29 %. Při delším časovém intervalu (180 min) a stejném napětí bylo dosaženo 97,24% účinnosti odstranění amoniaku. Náročnost metody je přímo závislá na míře zanesení membrán a tedy jejich funkčnosti. S vrstvením nánosů na membránách roste jejich elektrický odpor a snižuje se vodivost, což vede ke zvýšení spotřeby energie a zvýšení nákladů [84]. V roce 2016 bylo na trh uvedeno komerční zařízení Ammonia Splitter s technologií zvanou ElectroChem s IonFlux membránou od firmy SaltWorks Technologies Inc.©, které může být využito pro získání amoniaku z průmyslových a skládkových odpadních vod ve formě použitelného hnojiva [55].

4.3.2 Chemické metody

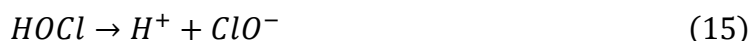
Chemické metody pro odstranění amoniaku dělíme na redoxní a neredoxní. Redoxní metody využívají oxidace amoniaku a patří k nim chlorování do bodu zlomu, elektrochemické metody, oxidace ozonem, fotokatalytická oxidace a extrakt z *Yucca Schidigera*. Neredoxní metody

naopak využívají jiných chemických principů. Jedná se o odstranění ultrazvukovým zářením, adsorpci a srážení.

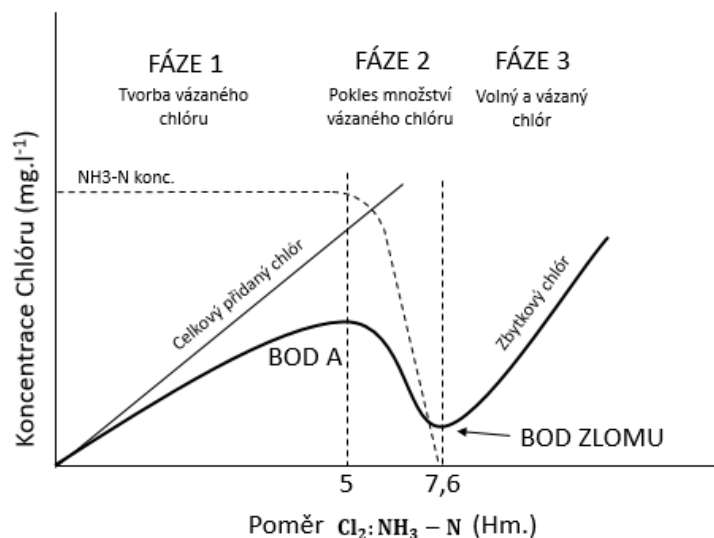
4.3.2.1 Chlorování do bodu zlomu

Chlorování do bodu zlomu (Break-point chlorination) je dnes již konvenční metoda, jejíž princip se využívá i v bazénové chemii. Tento způsob ošetření odpadní vody je znám od 20. let 20. století [85].

Chlór ve vodě reaguje za procesu zvaného hydrolyza (Rovnice 14), při kterém vzniká kyselina chlorná. Ta následně jako slabá kyselina disociuje (Rovnice 15) [86]:



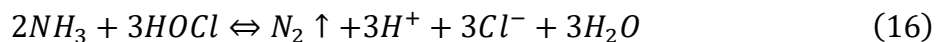
Základní princip procesu je založen na přidání chlóru do odpadní vody obsahující amoniak, který následně zoxiduje a odejde z odpadní vody jako plyn (Rovnice 16). Po přidání chlóru se nejprve zvyšuje koncentrace vázaného chlóru, poté dochází ke snižování jeho koncentrace společně se snižováním koncentrace amoniaku. To se děje až do bodu zlomu, kdy odpadní voda již neobsahuje téměř žádný amoniak a nelze již dosáhnout menšího množství vázaného chlóru [87]. Následně dochází ke zvýšení koncentrace volného chlóru a k téměř nulové koncentraci dusíku, který z procesu vystupuje v plynné formě [85], kromě toho se tvoří i další oxidační produkty dusíku – dusičnany [24]. Fáze procesu jsou ukázány na Obr. 4.20.



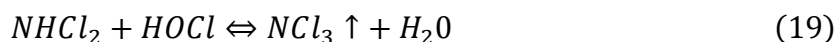
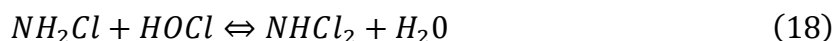
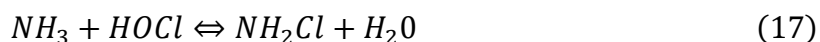
Obr. 4.20 – Diagram znázorňující proces chlorování do bodu zlomu jako závislost koncentrace chlóru a hmotnostního poměru chlóru s amoniakem, převzato a přepracováno [88].

Ve chvíli, kdy je molární poměr chlóru k amoniaku větší než 1, začíná docházet k oxidaci amoniaku a redukci chlóru. V ideálních podmínkách stačí pro odstranění celého množství amoniaku a vzniku volného chlóru poměr 2:1. V reálných podmínkách ovšem chlór nejprve reaguje s jinými složkami, které jsou k oxidaci náchylnější. Těmi jsou například železo, hydrogensulfidy nebo organické sloučeniny. Až poté reaguje chlór s amoniakem za vzniku chloraminů a organických sloučenin, než je dosaženo poměru $\text{Cl}_2:\text{NH}_4^+$ 5:1 (na obrázku bod A). Jakmile je dosaženo tohoto poměru, dochází k postupnému snižování obsahu amoniaku

i chloraminů a to až do poměru 7,6 [88]. Při poměru 7,6:1 je dosaženo bodu zlomu, ve kterém se koncentrace amoniaku blíží nule a je dosaženo velmi malé koncentrace vázaného chlóru. Po dosažení bodu zlomu při dalším přidávání chlóru do systému vzniká volný chlór, HOCl a OCl⁻, což je žádaný účinek [88], jelikož lze využít jeho dezinfekčních schopností pro další čištění odpadní vody [89].



Během chlorování mohou vznikat celkem 3 druhy chloraminů – monochloramin (NH₂Cl) – Rovnice 17 [89], dichloramin (NHCl₂) – rovnice 18 [89] – a chlorid dusnatý (NCl₃) (Rovnice 19 [89]) [24]. Produkce jednotlivých druhů těchto látek při reakci chlóru s amoniakem je závislá na pH. Při pH vyšším než 7,5 převažuje při reakci vznik monochloraminů. Při pH nižším, než 7,5 bude ve výsledném roztoku převažovat koncentrace dichloraminů. Chlorid dusnatý pak bude vznikat při pH nižším, než 7,4, v závislosti na poměru množství chlóru a dusíku. Se zvyšující se hodnotou poměru se zvyšuje i množství chloridu dusnatého jako produktu reakce. Při nízkém pH dochází ke zvýšení stability chloridu dusnatého, což znamená, že se znemožňuje úplné odstranění dusíku z odpadní vody [85].



Při procesu chlorování do bodu zlomu ovšem vzniká vysoké množství kyseliny chlorovodíkové, což má za následek okyselování odpadní vody, snižování pH a tedy snižování efektivity celého procesu. Vzniká tak potřeba udržovat pH stabilní za pomoci přidání zásady, většinou ve formě CaCO₃ a to v poměru 10,7 mg CaCO₃/1 mg NH₄-N [24, 87].

V praxi se tedy právě kvůli přítomnosti dalších organických i anorganických látek v odpadní vodě, které za přítomnosti chlóru oxidují, bod zlomu neobjevuje dříve, než po překročení hmotnostního poměru Cl₂:NH₄⁺ 10:1. Reálně je i kvůli přidávání CaCO₃ [24] nebo CaO [87] aplikováno množství chlóru v poměru vůči amoniaku 15:1 nebo 20:1 [88]. Při převedení těchto poměrů do podmínek ČOV, pak bude pro oxidaci proudu odpadní vody s koncentrací amoniaku 20 mg/l potřeba nejméně 152 mg Cl₂/l a 214 mg uhličitanu vápenatého na 1 litr OV pro vyrovnání pH [24].

Chlorování do bodu zlomu se řadí mezi metody s vysokou účinností odstranění amoniaku (téměř 100 %) a také s nízkými investicemi pro vznik zařízení potřebného pro tento proces [87]. Na druhou stranu nelze zpochybnit vysoké náklady na provoz – z hlediska nákupu a spotřeby surovin, ať už chlóru, tak alkalických sloučenin [87]. Do celkového hodnocení této metody také vstupují bezpečnostní, zdravotní a ekologická rizika [24]. Chlór je hořlavá a ve vyšších koncentracích jedovatá látka. Jsou tedy kladeny vysoké nároky na její uskladnění a manipulaci. Což je při úpravě ve velkých čistírnách odpadních vod značné riziko. Pro běžné účely se tak užívá chlornan sodný, u kterého jsou tato rizika snížena [24].

Plné využití této metody jako hlavního procesu k eliminaci amoniaku a dalších dusíkatých sloučenin v ČOV již v dnešní době není běžné. Postupně se od užití tohoto procesu ustupuje právě z důvodů zmíněných v předchozím odstavci. Některé čistírny ovšem udržují možnost této metody využít jako záložní či krizovou metodu [24].

Z hlediska potřeby užití vyššího množství chlóru pro vyšší koncentrace amoniaku je tato metoda vhodná pro odpadní vody s nižší koncentrací amoniaku [87].

4.3.2.2 Oxidace pomocí ozonu

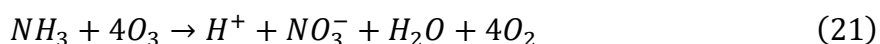
Ozon (O_3) je modrý nebo bezbarvý plyn specifického zápachu. Za normálních podmínek uvažovaných při procesu čištění odpadních vod je tento plyn vysoce nestálý a reaktivní. Je to velmi silné oxidační činidlo. Používá se pro dezinfekci vody a jako předstupeň pro biologické čištění [88]. Vzniká rozštěpením molekuly kyslíku $3O_2 = 2O_3$, a sice buď přirozenou cestou při bouřce nebo pod vlivem UV záření přicházejícího ze Slunce. Ozon lze vyrobit i uměle, například vysokonapěťovými elektrickými výboji ze vzduchu nebo UV zářivky [90]. Oxidaci ozonem lze vyjádřit Rovnicí 20 [90]:



Rozpuštěný ozon má tendenci se ve vodě samovolně rozkládat. Princip rozkladu a reakce ozonu s dalšími látkami je velmi komplexní a složitý proces. Ozon se může rozkládat a reagovat přímo, nebo nepřímo. Přímá reakce ozonu s organickými látkami probíhá velmi pomalu. Molekula ozonu je schopna reagovat s násobnou vazbou uhlíku a následně ji štěpit. Přímý mechanismus reakce byl původně navrhnout pro bezvodé roztoky a převážně se odehrává za kyselých podmínek. Nepřímá reakce naopak probíhá rychleji. Vychází z rozkladu ozonu ve vodě a následné tvorby radikálů. Rychlost rozkladu ozonu nejvíce ovlivňuje teplota a pH. Mezi další faktory patří látky, se kterými ozon reaguje. Ty mohou působit jako iniciátory, propagátory nebo inhibitory, které reakci zpomalují nebo dokonce znemožňují [90]. Poločas rozpadu O_3 za normálních podmínek je poměrně rychlý. Při teplotě 298 K a pH = 7 je tato doba 15 min [93].

Ozonizace je jedna z nejstarších metod pro dezinfekci vody. Před nástupem průmyslové výroby chlóru byla tato metoda dokonce pro dezinfekci vody užívanější. Díky svým vlastnostem s ním velice ochotně oxidují anorganické i organické látky. Mezi moderní metody výroby ozonu patří jeho produkce ze vzdušného nebo čistého kyslíku elektrickým výbojem za vysokého napětí [90]

U ozoninace je prokázán značný efekt při přeměně dusičnanů na dusitany. Efektivita při přeměně amoniaku a dusitanů ovšem není tak vysoká [91]. To lze pozorovat především v odpadní vodě, která obsahuje i dusičnany a jiné látky na bázi organických sloučenin. S těmi ozon reaguje dle provedených experimentů přednostně. Po vyčerpání těchto látek dochází k oxidaci amoniaku (Rovnice 21) [92]. Tato reakce ovšem obecně probíhá velmi pomalu a s malou účinností [93, 94].



Oxidaci amoniaku pomocí ozonu lze zefektivnit použitím bromidového aniontu (Br^-) jako katalyzátoru [94]. Dle zjištění Haaga a kol. také účinnost odstranění amoniaku pomocí ozonu nezávisí na pH nebo na počáteční koncentraci amoniaku ve vodě [94]. Proces odstranění amoniaku při stálé koncentraci amoniaku vykazoval téměř nulovou rychlost reakce, až právě na varianty, kdy byl přidán brom. Při experimentu také došlo k určitým ztrátám amoniaku, které byly způsobeny bodem zlomu – podobným principem, jako při chlorování do bodu zlomu. V tomto případě se ovšem jednalo o reakci amoniaku a bromu, která probíhá rychleji než

chlorování. Navíc také vznikají primárně sloučeniny, ve kterých je brom ve dvojitým nebo trojitým mocenství (NHBr_2 a NBr_3) [94]. Při použití bromidových solí jako katalyzátoru kromě rychlosti reakce také stoupá účinnost [93], která může dosáhnout 85 % [95], při specifických počátečních koncentracích amoniaku a dávkách ozonu pak lze experimentálně dosáhnout i hodnot přes 90 % poklesu koncentrace amoniaku. Na to je ovšem potřeba vyrobit vysoké množství ozonu, což je velmi nákladné a proto není možné tyto podmínky aplikovat na reálný proces čištění odpadních vod [90].

Dalším ze způsobů, jak zefektivnit celý proces je oxidace za použití mikrobublin ozonu (bubliny o velikosti $d < 50 \mu\text{m}$). Taková oxidace je účinná za mírně zásaditých podmínek ($\text{pH} > 7$). Se stoupajícím pH se zvyšuje i její účinnost. Tato forma ozonizace je efektivní i pro malé koncentrace amoniaku (1 mg/l) [93].

V posledních letech se také ozon objevuje v kombinaci s dalšími metodami, které mají za cíl zrychlit a zefektivnit oxidaci. Tyto metody jsou obecně nazývány jako „moderní oxidační procesy“ (AOP – Advance Oxidation Processes). Jsou to procesy, při kterých dochází k tvorbě volných hydroxylových radikálů $\text{OH}\cdot$, což jsou nejsilnější oxidační činidla. Nejvíce užívané a známé z těchto procesů je využití ozonu a peroxidu vodíku ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), ozonu s UV zářením (O_3/UV) a peroxidu vodíku s UV zářením ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). Využití těchto metod přináší schopnost degradovat a demineralizovat N_{amon} ve velmi krátkém čase [90].

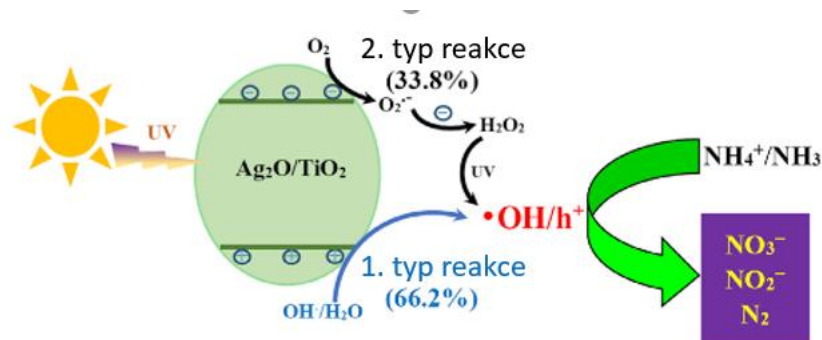
Ozonizace je díky své komplexnosti velmi výhodná pro čištění odpadních vod. Kromě amoniaku a dalších anorganických a organických látek má také vliv na odstranění těžce odbouratelných látek, jako např. tenzidů, fenolů, kyanidů, endokrynních látek. Největší výzvou, která stojí před aplikací této metody do reálných podmínek, je zvýšení efektivity procesu a udržení nízkých provozních nákladů a zároveň výzkum z pohledu vlivu dalších látek na charakter reakce. Tento proces může být vhodným doplněním pro biologické metody [90].

4.3.2.3 Fotokatalytická oxidace

Při fotokatalytické oxidaci dochází k aktivaci polovodičového fotokatalyzátoru pomocí UV záření, který způsobuje tvorbu hydroxylových radikálů a superoxidů, které následně oxidují amoniak na N_2O , plynný dusík, dusitany či dusičnany. Jako fotokatalyzátor je nejčastěji uvažován TiO_2 , a dále látky jako například ZnO , CdS , WO_3 , SrTiO_3 , Fe_2O_3 a další. Fotokatalyzátor obohacený o další ať už kovové či nekovové látky, má za následek rozšíření účinného intervalu slunečního a UV záření [96].

Detailním popisem procesu fotokatalytické oxidace se zabývá zdroj [97]. Fotokatalýza je poměrně dosti složitý proces. Pro potřeby této práce je postačí uvést pouze fakt, že polovodivé látky, které adsorbují amoniak na svém povrchu, tvoří při fotokatalýze hydroxylové radikály jednodušeji, než látky vodivé, proto se jich také využívá.

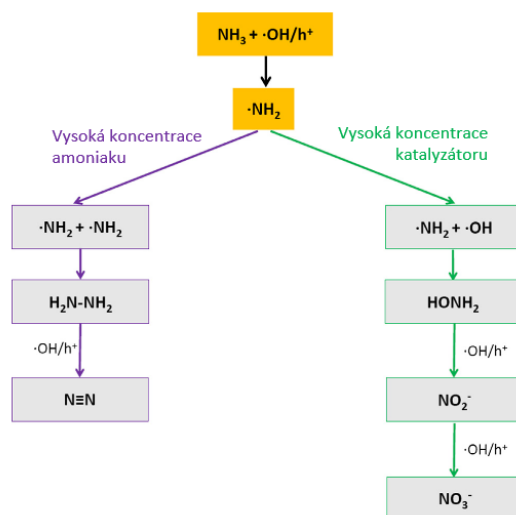
Ren a kol. ve své práci publikované v únoru 2020 [98] zkoumá fotokatalytickou oxidaci pomocí systému $\text{AgO}_2/\text{P25}$. P25 je v tomto případě komerční produkt, polovodič složený z anatasu (80 %) a rutilu (20 %), což jsou přírodní modifikace oxidu titaničitého. Kromě redukce díry pomocí vody a OH^- popisuje i další meziprodukty, které mají vliv na oxidaci amoniaku. Jedná se o vznik superoxidových radikálů O_2^- při ozáření polovodiče, které následně přijímají elektron z páru elektron – díra při reakci s vodou za vzniku H_2O_2 , který se po ozáření slunečním světlem rozpadá na hydroxylové radikály. Schéma celého procesu lze vidět na Obr. 4.21.



Obr. 4.21 – Znárodnění reakcí při fotokatalytické oxidaci podle Ren a kol. Z 66,2 % dochází k 1. typu reakce, tedy přímo ke vzniku hydroxlových radikálů. K druhé možnosti s mezistupněm dochází ze 33,8 %, kdy radikály vznikají ze superoxidů. Převzato a přeloženo ze zdroje [98].

Jak vychází ze zjištění [98] a zároveň lze vidět z Obr. 4.22, finální forma dusíku vzniklá redoxními procesy při fotokatalytické oxidaci amoniaku závisí na počáteční koncentraci amoniaku a katalyzátoru. Při vysoké koncentraci amoniaku vzniká jako finální produkt plynný dusík, při vysoké koncentraci katalyzátoru jsou finálním produktem dusičnany. Při tomto experimentu bylo zoxidováno 83,5 % počátečního množství amoniaku, pH hodnota byla 11,8.

Tato metoda patří k jedněm z nejefektivnějších chemických metod pro čištění odpadních vod od organických látek, je považována za ekonomickou a ekologickou [99]. Její účinnost závisí především na počátečních koncentracích amoniaku, fyzikálně-chemických vlastnostech materiálu katalyzátoru, typu záření, intenzitě světla, množství použitého katalyzátoru, vlivu iontů ostatních prvků obsažených v OV a dalších [99]. Její plné využití pro reálné podmínky pro odstranění amoniaku ovšem dle dostupných informací prozatím nebylo aplikováno, všechny prozkoumané zdroje pojednávají pouze o experimentálních podmínkách. Tuto metodu lze také považovat za metodu pro odstranění, a ne recyklaci amoniaku.



Obr. 4.22 – Tvorba dusíkatých produktů při fotokatalytické oxidaci v závislosti na koncentraci amoniaku a katalyzátoru; h^+ - díra. Převzato a přeloženo ze zdroje [98].

4.3.2.4 Extrakt z *Yucca Schidigera*

Yucca Schidigera je pouštní rostlina, která přirozeně roste na prériích v jihozápadní části USA, v Mexiku a severní části střední Ameriky [21]. Primárně se užívá jako výživový doplněk pro detoxikační účely. Bylo také zjištěno, že extrakt z této rostliny má antiprotozoální schopnost a může zachytávat amoniak, přičemž se zlepšuje kvalita vlákniny [100].

Přímé využití extraktu z této rostliny již bylo vyzkoušeno úspěšně na zařízeních pro chov hospodářských zvířat a drůbeže, při mírnění akumulace amoniaku a k redukci zápachu ze zvířecích výměšků [100].

Bylo dokázáno, že extrakt může způsobovat redukci amoniaku jak ve sladkovodním, tak v mořském prostředí. Míra snížení koncentrace amoniaku závisí na počáteční hodnotě koncentrace amoniaku a také na množství použitého extraktu [100].

Prozatím nebylo zjištěno, pomocí jakého mechanismu extrakt z *Yucca Schidigera* amoniak redukuje [21].

Ve velmi malých koncentracích amoniaku lze dosáhnout až 100 % míry jeho odstranění. To bylo potvrzeno při experimentu na menším řeckém jezeře Koumoundourou o objemu 150 mil. litrů. Pro úplné odstranění amoniaku z tohoto jezera bylo potřeba 450 kg extraktu *Y. Schidigera*, což odpovídá ceně menší než 1000 EUR. Použití extraktu s sebou přináší i vedlejší účinky. Snížení množství rozpuštěného kyslíku (DO), což je potřeba kompenzovat cirkulací vody nebo provzdušňováním. S vyšším množstvím použitého extraktu se také snižuje pH prostředí (až o 30 %) [101].

S přihlédnutím k aktuálnímu stavu výzkumu této metody a k dosud zjištěným možnostem lze konstatovat, že její užití lze v reálných podmínkách aplikovat na menší zemědělská zařízení, přírodní nádrže a akvária pro udržení biochemické rovnováhy prostředí [100]. Prozatím nebylo dosaženo takových pokroků, aby bylo možné tuto metodu aplikovat na reálný proces čištění odpadních vod s vyšší koncentrací amoniaku.

4.3.2.5 Ultrazvukové záření

Ultrazvuk je hojně využíván k čištění odpadních vod od organických sloučenin. Při působení na organický materiál dochází k jeho kavitaci díky rychlému tvoření bublin v kapalině. Protržení bublinek způsobuje okamžitý nárůst teploty a tlaku, což vede ke vzniku volných hydroxylových radikálů a následnému rozpadu částic [44].

Při odstranění amoniaku pomocí ultrazvuku, většina molekul amoniaku vstupuje do kavitačních bublinek, ve kterých jsou přeměněny na molekuly dusíku a vodíku díky ději zvanému pyrolýza za vysokého tlaku a teploty [44].

Míra účinnosti celé metody závisí na teplotě, vstupní koncentraci amoniaku, pH, délce působení a intenzitě ultrazvukového vlnění.

Z výzkumného experimentu této metody z roku 2015, který popisuje zdroj [102], vyplývá, že účinnost snížení koncentrace amoniaku se pohybuje v rozmezí 8-64 %. Největší účinnost byla dosažena při kratší době působení ultrazvuku ($T = 60 - 600$ s), při pH v rozmezí 8,2 – 11. Pozitivní vliv má také vyšší frekvence vln. Počáteční vysoká koncentrace amoniaku má naopak negativní vliv na konečné množství amoniaku v čištěné vodě. Náklady na přeměnu 1 g N_{amon} na N se pohybují v rozmezí 0,01 – 0,25 dolaru. Hospodárnosti procesu lze tedy dosáhnout

správnou hodnotou pH (>8,5), vyšší frekvencí vln, nízkou počáteční koncentrací amoniaku. Na základě empirických vzorců bylo vypočítáno, že pro dosažení míry účinnosti >90 % by bylo potřeba 144 – 216,6 kJ energie vyvinuté ultrazvukem. Pak by se cena pohybovala v rozmezí 1,1 – 2,4 \$/g NH₄-N [102].

Tato metoda podporuje proces solubilizace, čímž se zefektivňuje hydrolyza a zároveň snižuje množství amoniaku. Na druhou stranu účinnost celého procesu je závislá hned na několika faktorech. Zároveň může vysoká intenzita při užití ultrazvuku způsobit tvorbu a uvolňování toxických sloučenin a také zahubit všechny mikroorganismy ve vodě, jak patogenní, tak i ty prospěšné [44].

4.3.2.6 Elektrochemické metody

První zmínka o možnosti využití elektrochemických metod pro odstranění nečistot a odpadních látek z vody se objevila v 80. letech 20. století [103]. Hlavní princip vychází z chemicko-fyzikálního děje zvaného elektrolýza. Jednoduše se jedná o umístění elektrod, katody a anody, do odpadní vody a následné vytvoření elektrického pole prostřednictvím jejich připojení ke zdroji stejnosměrného elektrického napětí [103].

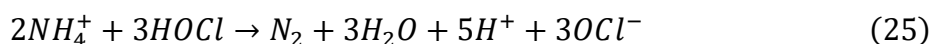
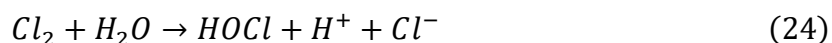
Anoda je připojena ke kladnému pólu a je tedy nabitá kladně. Na této elektrodě probíhá oxidace, jelikož se při oxidaci zvyšuje oxidační číslo částic v elektrolytu a to tím, že své elektrony odevzdávají elektrodě, která má opačný náboj – kladný, tedy anodě. K anodě tedy putují anionty (záporně nabitě částice), kde se oxidují. Katoda je připojena k zápornému pólu zdroje, je nabitá negativně a probíhá na ní redukce, to znamená, že částice v elektrolytu přijímají nadbytečné elektrony z katody a tím se snižuje jejich oxidační číslo. Ke katodě putují kationty (kladně nabitě částice), kde se redukují [1].

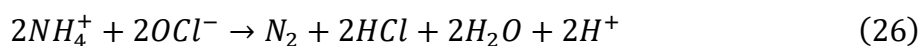
Oxidace amoniaku na anodě může probíhat dvěma způsoby. Častější je nepřímá oxidace, kdy k přeměně amoniaku na plynný dusík dochází přes reakční mezistupně, při kterých reaguje se sloučeninami obsahující aktivní chlór (HClO, OCl⁻, Cl⁻). Chlór je ve většině odpadních vod přítomen přirozeně. Druhým způsobem je přímá oxidace, při které amoniak oxiduje přímo na základě transferu elektronů na povrchu anody [104].

Oxidace amoniaku ve splaškových vodách probíhá díky přirozenému obsahu chlóru nepřímou cestou. Jakmile připojíme elektrody ke zdroji napětí, vznikne elektrické pole, pomyslný obvod se uzavře a začne docházet k oxidačně-redukčním dějům na elektrodách. Dochází k rozpadu molekul vody, přičemž se uvolňuje plynný kyslík. Zároveň se uvolňují chloridové ionty, jak lze vidět na reakcích níže (Rovnice 22 a 23) [103]:

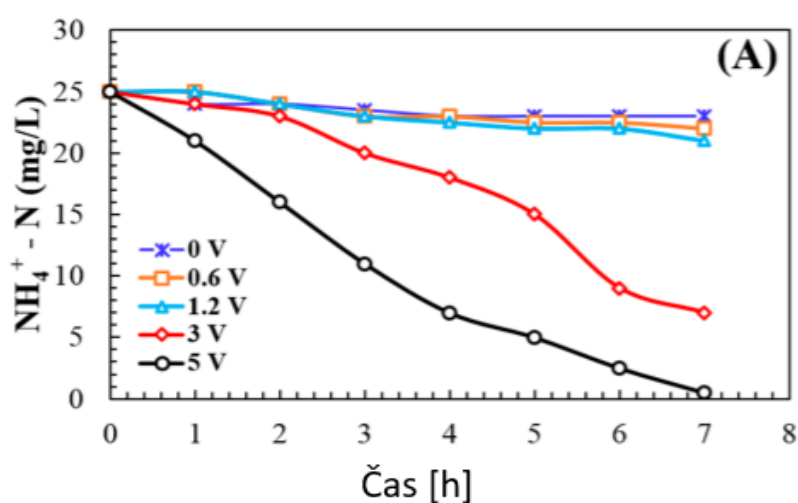


Vzniklá molekula chlóru hydrolyzuje za vzniku kyseliny chlorné (HClO) (rovnice 24), která následně reaguje s NH₄⁺ za vzniku chlornanového aniontu (OCl⁻) (Rovnice 25). Ten následně opět reaguje s NH₄⁺ a dusík z reakce vychází ve formě plynu (Rovnice 26). Zároveň vzniká kyselina chlorovodíková [103].





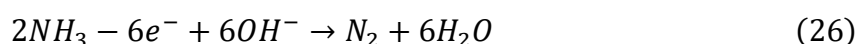
Koncentrace chlóru a zároveň velikost napětí mají velký vliv na účinnost nepřímé oxidace. Při nedostatečné hodnotě napětí nedochází ke vzniku chloridových aniontů a k dostatečnému rozpadu molekul vody na kyslík a vodík, což má za následek malé zvýšení koncentrace amoniaku. Naopak při vyšším napětí a vyšší koncentraci chlóru dochází k vytvoření více aniontů chlóru a tím i k oxidaci většího množství amonných kationtů. Na Obr. 4.23 lze vidět srovnání vývoje množství amoniaku v odpadní vodě při použití různých napětí. Největší účinnosti bylo po čase 7 hodin dosaženo při aplikaci napětí $U = 5 \text{ V}$, kdy bylo oxidováno 99 % $\text{NH}_4^+ - \text{N}$. Při nepřímé oxidaci ovšem mohou jako vedlejší produkty vznikat i dusičnany a dusitany, které pak oxidují dále na plynný dusík nebo zůstávají součástí odpadní vody a je třeba je nadále ošetřit. Míra snížení koncentrace $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ u nepřímé koncentrace nezávisí na počátečním množství $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ [103, 105].



Obr. 4.23 – Závislost koncentrace amoniakálního dusíku na čase pro různá napětí. Převzato a přeloženo z [103].

Bylo dokázáno, že při absenci chlóru, kdy dochází k přímé oxidaci, je míra oxidace amoniaku velmi malá. Při experimentu, kdy byl oxidován amoniak v koncentraci 1053 mg/l po dobu 24 hodin došlo za optimálních podmínek (zásadité prostředí – $\text{pH} = 9,2$) k dosažení maximální účinnosti 1,5 %. Z pokusu dále vyplývá, že na přímou oxidaci má pozitivní vliv vyšší hodnota pH a vyšší koncentrace amoniaku. Materiál anody byl RuO_2/Ti a katoda byla z nerezavějící oceli [105].

Rovnici přímé oxidace lze vyjádřit:



Ve většině případů dochází k nepřímé i přímé oxidaci. Podíl každé z nich se odvíjí na okolních podmínkách. Za přítomnosti chlóru převažuje nepřímá oxidace. Ohledně zvýšení účinnosti přímé i nepřímé oxidace v odpadní vodě, bylo v posledních letech provedeno několik výzkumů, které se zabývaly vlivem materiálu anody na oxidační proces. Byla například zjištěna vysoká rychlost a účinnost transformace amoniaku na dusík při užití systému $\text{SnO}_2\text{-CNT}$ (carbon nanotube – uhlíková membrána) jako materiálu anody a Pd-Cu/NF jako katody. Dále byla zkoumána oxidace na anodě z materiálu $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$ (niklová pěna), kdy bylo dosaženo snížení koncentrace $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ o 98,8 % při hustotě el. proudu $1,5 \text{ mA/cm}^2$

za $t = 7$ h. Další studie prokázaly účinnost materiálů Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ nebo systému Ti/PbO₂ jako anody a Ti jako katody [106], kdy byla ve srovnání s předchozími dvěma materiály míra snížení koncentrace amoniaku vyšší, dosáhla až 100 %, stejně tak byla u této sestavy nejvyšší účinnost elektrického proudu (účinnost el. proudu – poměr skutečné hmotnosti látky vystupující na elektrodě z elektrolýzy ku ideální hodnotě vycházející z Faradayova zákona) [107]. Je třeba zmínit, že všechny výše uvedené studie byly provedeny za uměle vytvořených podmínek a v nízkém objemu [106].

Jednou z netradičních cest je využití grafitu jako materiálu anody a blíže se jí zabývá ve své studii Zollig a kol. [104]. Tato technologie vychází z předpokladu, že při nepřímé oxidaci vznikají vedlejší produkty na bázi chlóru, jako např. chlorečnany, chloristany, organické sloučeniny a chloraminy, které jsou toxické. Jako řešení se uvažuje využití přímé oxidace na povrchu anody z grafitu. Tento proces vyžaduje velmi nízké napětí v rozmezí 1,1 až 1,6 V, aby nedošlo k rozpadu NaCl nebo jiných solí obsahujících chlór a k následné nepřímé oxidaci. Dále je potřeba vyšší pH (9). Výhodou této metody je absence toxických produktů, menší spotřeba energie oproti přímé oxidaci (42 Wh/g N_{amon}) a nižší náklady na materiál elektrody, vzhledem k nízké ceně grafitu. Účinnost použití grafitu je ovšem ve srovnání s jinými materiály elektrod nízká. Doposud také nebyl plně prozkoumán charakter přímé oxidace s ohledem na její limity, které může způsobovat kinetika transferu elektronů nebo difúze. Výše uvedená teorie vychází z experimentu provedeného při čištění moči hospodářských zvířat [104].

Pro reálnou aplikaci při průmyslovém čištění odpadních vod elektrochemickou metodou je potřeba zohlednit soubor těchto faktorů, které její průběh zásadně ovlivňují: materiál elektrody, hustota el. proudu, koncentrace NaCl, pH, rychlost průtoku a teplota [106].

Yao a kol. [106] provedl v roce 2019 experiment na vzorku reálné průmyslové odpadní vody z výroby barviv. Byl použit systém anody z materiálu Ti/PbO₂ a katody z Ti. Při experimentu byly zkoumány různé počáteční hodnoty pH, hustoty el. proudu, koncentrace NaCl a průtokové rychlosti. Počáteční množství amoniaku v odpadní vodě bylo 161,2 mg/l. Jako optimální podmínky se následně ukázaly tyto hodnoty zkoumaných parametrů: pH = 8,3, hustota el. proudu 20 mA/cm², koncentrace NaCl 1 g/l a průtoková rychlost 300 ml/min. Při těchto podmínkách bylo po 60 minutách elektrolýzy dosaženo 100% oxidace amoniaku. Účinnost el. proudu byla 18,5 %. Spotřeba energie na zpracování 1 g amoniaku dosáhla hodnoty 0,16 kWh/g [106].

Z tohoto výzkumu lze soudit, že užití elektrochemického systému odstranění amoniaku je možné i pro průmyslové odpadní vody. Byla dokázána účinnost odstranění amoniaku a lze ji označit jako vhodný doplněk či alternativu ke konvenčním biologickým metodám užívaným v ČOV, jejichž efektivita je v zimě v souvislosti s poklesem teploty nižší [103].

4.3.2.7 Bioelektrochemické systémy

Obecný úvod do bioelektrochemických systémů

Bioelektrochemické systémy (BES) pracují na velmi podobném principu jako elektrochemické metody [7]. Jedná se o poměrně nový druh čištění odpadních vod od určitých látek [70]. Oxidačně-redukční reakce v BES jsou na jedné nebo obou elektrodách katalyzovány elektrochemicky aktivními mikroorganismy, zatímco v ES jsou reakce katalyzovány přímo elektrodami z ušlechtilých kovů [7].

Na základě výzkumů z posledních let se ukazuje, že užití BES pro čištění odpadní vody může mít oproti standardně využívaným metodám mnoho výhod, díky kterým jsou vnímány jako atraktivní a udržitelná alternativa pro budoucnost [7, 55, 70].

V závislosti na zvolené konfiguraci se jedná se především o tyto benefity:

- Přímé generování elektrické energie [108].
- Produkce menšího množství kalu. Určité typy BES dokáží dle provedených experimentů snížit množství produkovaného kalu o 65 – 71 % oproti standardním biologickým metodám [109]. Jiný zdroj zase uvádí, že BES zredukuje 85 až 95 % všech pevných částic. To snižuje i spotřebu energie na další zpracování vzniklého kalu [110].
- Schopnost udržet si účinnost i při nižších teplotách [111].
- Schopnost autoregenerace mikroorganismů, díky kterým lze použít i elektrody z neušlechtilých kovů [111].
- Při správné konfiguraci možnost získávání (recyklace) nutrientů, např. fosforu nebo dusíku, nebo odsolování mořské vody [111].
- Přímé vyseparování amoniaku, ať již v plynné nebo kapalné formě (sůl kyseliny) [70, 110].

Existují čtyři základní konfigurace BES, od toho se pak odvíjí reálné možnosti využití. Základní BES je mikrobiální palivový článek (MFC – Microbial Fuel Cell), další varianty jsou mikrobiální elektrolytický článek (MEC – Microbial Electrolytic Cell), BES spojený s elektrodialýzou (ED) a mikrobiální odsolovací článek (MDC – Microbial Desalination Cell) [110]. ED a MDC se užívají k odsolování vody [110]. Vzhledem k zaměření této práce budou dále rozvedeny pouze systémy MFC a MEC.

Mikrobiální palivový a elektrolytický článek

MFC a MEC lze dle jejich energetické povahy rozdělit na takové, které elektrickou energii produkují (MFC), a na ty, do kterých je třeba energii dodávat (MEC) [112]. A dále dle charakteru biokatalyzátoru [108]. V závislosti na variantě se liší i látky vstupující do reakcí a jejich produkty. MEC je možné využít pro vyčištění odpadní vody od určité látky, kterou lze následně získat ve formě umožňující její recyklaci – např. amoniak [110]. Dále systémy dělíme na základě uspořádání – jednodukomorové a dvouukomorové. V jednodukomorových systémech nejsou anoda ani katoda odděleny. Ve dvouukomorových systémech jsou elektrody odděleny buď kationtově (CEM – Cation Exchange Membrane), nebo aniontově (AEM – Anion Exchange Membrane) výměnnou membránou [110].

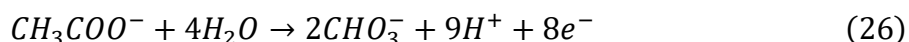
Princip MEC a MFC

Mikroorganismy, v tomto případě elektrochemicky aktivní bakterie (EAB – electrochemically active bacteria), slouží u BES jako spouštěč oxidace organických odpadních látek obsažených ve vodě. Produktem oxidace je kation oxidované látky, která svůj elektron předala anodě [110]. Elektrony následně putují z anody přes vnější okruh z vodivého materiálu ke katodě. Na okruhu je umístěn rezistor. Přesun elektronů od anody ke katodě se uskutečňuje na základě rozdílných potenciálů obou elektrod. To má za následek vznik elektrického proudu, který lze ze systému čerpat (u MFC) [113].

Kladně nabitě ionty vzniklé oxidací na anodě přitom prostupují přes CEM. To se děje proto, aby byl v systému zachován neutrální elektrický náboj. Kationty (zvláště amonné) prostupují

přes CEM na základě dvou principů – migračního, který je iniciován hustotou elektrického proudu a difuzního, který je závislý na koncentračním gradientu [113]. Čím je gradient koncentrace vyšší, tím rychleji dochází k prostupu iontů přes membránu [112]. Na katodě pak EAB katalyzují redukční reakci, při které kationty obsažené ve vodě elektrony přijímají [113].

Typickou oxidační reakcí, při které na anodě vznikají elektrony a zároveň kationty, je oxidace kyseliny octové (viz rovnice 26), při které vzniká vodíkový kation. Ten pak reaguje s amoniakem NH_3 za vzniku amonného kationtu, který prochází CEM [7].



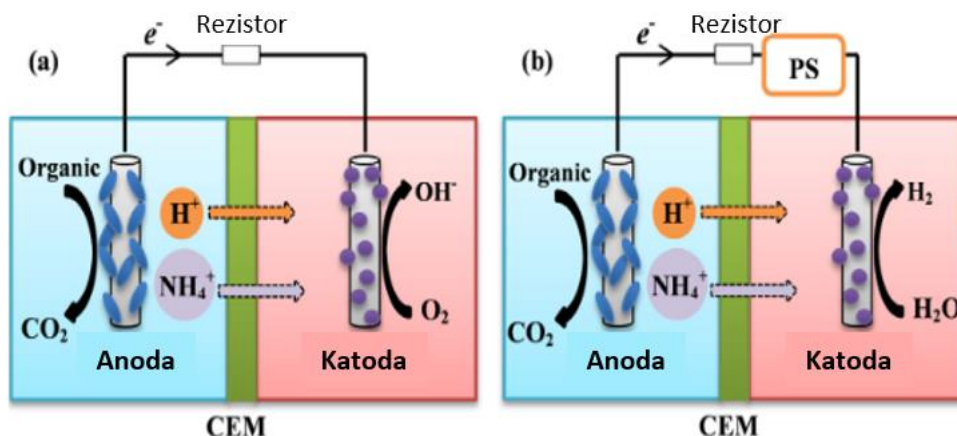
Pro MFC a MEC jsou redukční reakce na katodě rozdílné. V systému MFC dochází k redukcí kyslíku, který přijímá elektrony a dle rovnice 27 vzniká zásada OH^- [7]. Zatímco bakterie na anodě pracují v anaerobním prostředí, na katodě je kyslík do systému vháněn, díky tomu vzniká mezi elektrodami dostatečný rozdíl potenciálů (na jedné se elektrony tvoří, na druhé ne a proto k ní putují), který lze definovat jako napětí. Elektrony proudící od jedné elektrody k druhé tvoří elektrický proud, což v kombinaci s napětím dovoluje ze systému čerpat elektrickou energii [113].



V MEC dochází k redukcí vodíku, dle rovnice 28. Vzniká vodík v plynné formě a hydroxyl OH^- . Jelikož do systému není uměle dodáván kyslík, na elektrodách nedochází k rozdílu potenciálů. Je třeba rozdíl potenciálů na elektrodách podpořit zdrojem elektrické energie. Na druhou stranu lze ze systému získat plynný vodík, metan (v případě použití bakterií podporující vznik metanu, metanogenů) a jiné látky, jako například amoniak [114].

Velmi podstatným faktorem pro správnou funkci systému je udržování jeho pH [7]. Elektrolyt u anody má při vzniku kladně nabitých iontů, především vodíku, tendenci své pH snižovat [115]. Naopak na katodě dochází kvůli tvorbě zásaditých iontů ke zvyšování pH [115]. Při hodnocení BES se používá pojem TAN (Total Ammonia Nitrogen), což je výraz pro celkové množství amoniaku v systému. TAN je součtem množství NH_3 a NH_4^+ [7]. Na poměr NH_3 a NH_4^+ má zásadní vliv pH. V kyseljším prostředí dochází k většímu zastoupení NH_4^+ [7].

Na tom je také založen základní princip získání amoniaku pomocí BES [115]. Jak již bylo zmíněno, na anodě se tvoří vodíkové kationty, které reagují s NH_3 za vzniku NH_4^+ [116]. Tyto ionty pak prostupují membránou do zásaditého prostředí katody, ve kterém mají tendenci se přeměnit zpět na NH_3 , plynnou formu, nebo reagovat s OH^- za vzniku NH_3 a vody [116]. Rozdíl mezi metodami MFC a MEC lze vidět na Obr. 4.24.



Obr. 4.24 – Principiální schéma metod a) MFC a b) MEC; : anaerobní mikroorganismy; : plyn (pro MFC O_2 a pro MEC H_2); PS – zdroj el. energie; CEM – kationtově výměnná membrána; organic – organické látky obsažené ve vodě. Převzato a přeloženo z [70].

Jako jeden ze způsobů získání amoniaku z elektrolytu na katodě se uvádí aerace, což je energeticky nákladný proces [117]. Není-li využito aktivní aerace, dochází sice k vysoké míře nahromadění amoniaku v elektrolytu u katody, ale ten tam následně zůstává a v malé míře je vyseparován [117]. Energetickou náročnost procesu lze ovšem vykompenzovat získáváním plynného vodíku z reakce [114].

Účinnost BES

Při hodnocení BES se hodnotí nejen ekonomická výhodnost procesu a míra odstranění amoniaku (TAN removal efficiency) z odpadní vody, ale také další ukazatele, jako například [7]:

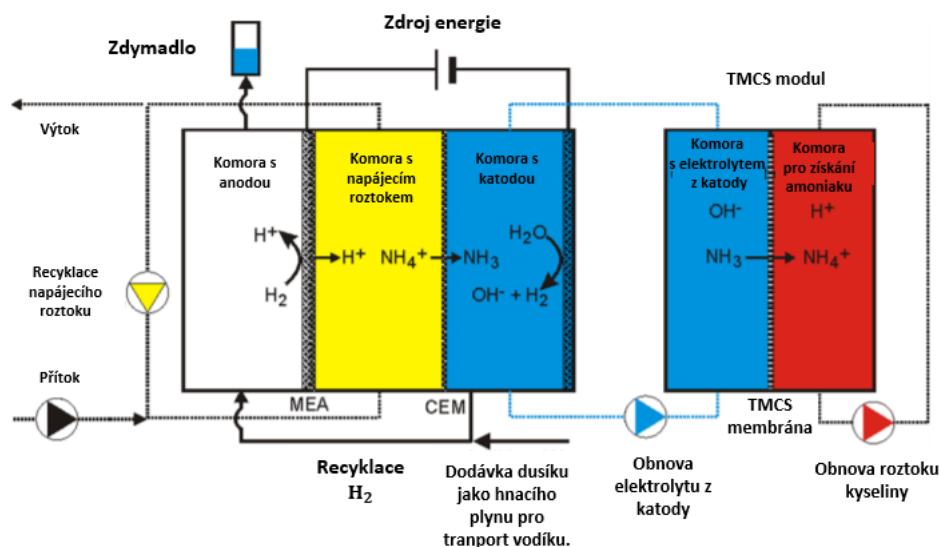
- Účinnost recyklace amoniaku (TAN recovery efficiency - %) – množství amoniaku získaného systémem zpět oproti původnímu množství odpadního amoniaku
- Míra využití proudu pro transfer amoniaku (TAN transport efficiency - %) – množství proudu použité pro transport amonických iontů přes membránu ve srovnání s proudem potřebným k transferu ostatních kationtů
- Průtok amoniaku přes membránu (TAN flux over the membrane - $gTAN\ m^{-2}\ d^{-1}$) – množství amoniaku, které prošlo přes membránu z jedné komory do druhé
- Dodaná energie ($kWh\ kgN^{-1}$) – energie potřebná k odstranění nebo zrecyklování amoniaku

Účinnost odstranění amoniaku ze systému mají vliv především vnější odpor systému (tedy rezistor) a poměr C/N, jelikož organické substráty slouží jako hlavní zdroj elektronů [7].

Konečné množství amoniaku, které z odpadní vody lze získat, závisí na několika faktorech, které jsou společně provázány [118]. Jedná se o hustotu elektrického proudu, pH, typ membrány, koncentraci amoniaku v odpadní vodě a typ a intenzitu provdušňování [118]. Jako hlavní vodítko k účinnému systému se v posledních letech jeví tzv. load ratio, poměr mezi TAN a použitým množstvím elektrické energie. Ukazuje se, že čím vyšších hodnot load ratio dosahuje, tím vyšší je míra odstranění amoniaku ze systému [119].

Obecně lze konstatovat, že vyšší účinnosti recyklace amoniaku lze dosáhnout u systému MEC [70], kdy při správně zvolené konfiguraci, nastavení systému a vhodně zvolené metodě pro vyseparování amoniaku, lze dosáhnout účinnosti až 97 % [120], obecně se účinnost MEC dle zdroje [110] může pohybovat přes 90 %. U MFC systému prozatím bylo sice prokázána účinnost odstranění amoniaku přes 90 % [121], ovšem recyklace amoniaku bylo dosaženo ve stejné míře, jako u klasického stripování [122], která je ve srovnání s MEC poměrně nízká.

Kuntke a kol. ve své studii [119] z roku 2019 provedené na systému, kdy elektrolyt z katody prochází TMCS (trans-membránová chemisorpce) a následně je amoniak získáván pomocí reakce s kyselinou sírovou za vzniku $(NH_4)_2SO_4$, uvádí dosažení účinnosti recyklace amoniaku pouze 47 %. Amoniak byl získáván z lidské moči a byl použit systém MEC. Nízká účinnost je v tomto případě dána sníženou schopností kontrolovat hustotu proudu a to kvůli mikrobiálním procesům, které jsou v BES zahrnuty [123].



Obr. 4.25 – Experimentální schéma procesu využívajícího elektrolýzu a TMCS. MEA – sestava membránové elektrody (anoda); CEM – kationtově výměnná membrána; TMCS – transmembránová chemisorpce. Převzato a přeloženo z [123].

Hustota proudu je přitom podstatná pro hodnotu ukazatele „load ratio“. Vyšší hustota proudu je závislá na množství organické hmoty, která je oxidována na anodě [123]. Z toho následně vychází 3 základní aspekty, které účinnost celého systému ovlivňují [7]:

- Poměr množství biodegradabilních organických látek vůči celkovému množství amoniaku (nebo také CHSK/TAN)
- Účinnost odstranění (oxidace) organických složek (nebo tak účinnost odstranění CHSK), ta je určována na základě schopnosti látek biodegradovat a také jejich toxicitou vůči oxidačním mikroorganismům
- Faradayova účinnost – určuje, jaké množství rozložených organických látek přispívá k tvorbě el. proudu

Výzvami pro výzkum, který by přiblížil aplikaci BES do reálných podmínek, jsou mimo jiné vliv toxicity na katalyzační mikroorganismy a také zvýšení faradayovy účinnosti [7].

Systémy BES ukazují vysoký potenciál z hlediska ekonomické průchodnosti a vysokých úspor oproti konvenčním metodám [7]. Na začátku této podkapitoly bylo zmíněno hned několik možných výhod, ze kterých to lze usuzovat. Hospodárnost lze demonstrovat i na tabulce níže.

Dle srovnání energetické náročnosti a také míry odstranění amoniaku ze systému z Tab. 4.1 lze soudit, že poměrově výhodněji vychází oproti MFC a klasickému stripování použití systému MEC, kde sice vzniká vyšší spotřeba el. energie, ale je při tom dosaženo odstranění většího množství amoniaku a také je produkován H_2 [70].

Tab. 4.1 – Srovnání energetických bilancí BES a klasického stripování, převzato a přepracováno z [70].

	MFC	MEC	Klasické stripování
Spotřeba energie [kJ/g N]	10,93	18,36	26,3
Celková energetická bilance [kJ/g N]	3,46	-18,36	-32,5
Míra recyklace amoniaku [g⁻¹N.d⁻¹.m²]*	3,29	7,59	N/A

*Míra recyklace amoniaku vyjadřuje denní množství N získaného z jednotky plochy ionto-výměnné membrány. MFC – mikrobiální palivový článek; MEC – mikrobiální elektrolytický článek.

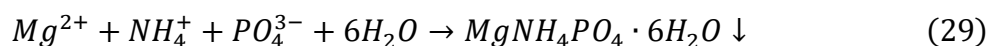
BES jsou tedy příslibem do budoucna, než ovšem bude možné je uvést do reálného provozu a aplikovat v ČOV nebo při čištění průmyslových vod, je nutné se kromě již zmíněných, dále zaměřit především na tyto témata [7]:

- Materiál elektrod, levnější materiál membrán
- Poměr amonných iontů a iontů jiných odpadních látek
- Vhodná předúprava vody, při které bude očištěna od pevných částic a dalších sloučenin, které by mohl způsobovat srážení struvitů nebo oxidovat přednostně a zaměřovat tak odstranění amoniaku (především se jedná o fosfor, hořčík a vápník).

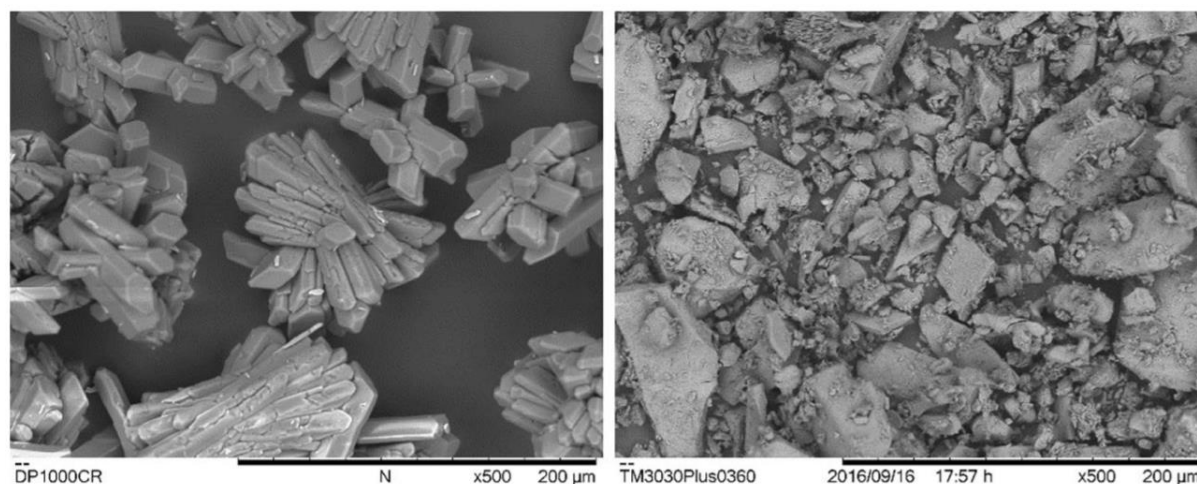
4.3.2.8 Precipitace

Precipitace, nebo-li srážení, je dnes již hojně užívaná metoda pro recyklaci amoniaku z odpadních vod [70]. Při srážení dochází k chemické reakci amoniaku s dalšími látkami a vznikají pevné částice, které následně sedimentují a lze je mechanicky z odpadní vody odebrat. Tento odpad pak lze dále využít [124].

Jako nejvýhodnější produkt při využití chemického srážení se jeví struvity, jelikož nedochází ke vzniku nežádoucího kalu [68]. Vysrážení amoniaku ve formě struvitu je běžně používanou praxí [44]. Struvit (nebo také MAP – magnesium ammonia phosphate), s chemickým vzorcem $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, je bílá minerální krystalická látka složená z hořčíku, amoniaku a fosforu [85, 124]. Pro vznik struvitů hraje zásadní roli zásaditost prostředí. Bylo dokázáno, že struvity vznikají při hodnotě pH vyšší než 7,5 a ideální pro jejich vznik je prostředí s hodnotou pH 9,2 [68, 124]. Pro uskutečnění reakce je také důležité, aby ionty jednotlivých látek byly ve vodě přítomny ve stejném stochiometrickém poměru, tedy aby Mg^{2+} , NH_4^+ a PO_4^{3-} byly v poměru 1:1:1, jak lze vidět na rovnici reakce (Rovnice 29) [68, 70, 85].



Vzniklé krystaly (Obr. 4.26) mají velmi nízkou rozpustnost (0,023 g/100 ml H₂O) a lze je po sedimentaci z vody odstranit [85, 125]. Díky přítomnosti látek, které jsou hojně užívané v zemědělství pro podporu růstu rostlin, lze tyto krystaly přímo použít jako hnojivo ve formě granulátu. Nízká rozpustnost minerálu způsobuje žádoucí vlastnost hnojiva uvolňovat užitečné látky postupně [44].



Obr. 4.26 – Různé druhy krystalů vysrážených struvitů [124].

Aby mohlo dojít ke srážecímu procesu, je třeba, aby látky byly v roztoku v koncentracích potřebných k překonání meze rozpustnosti struvitů. Při překročení této hranice se látka začne srážet. To je možné v případech, kdy je amoniak v odpadní vodě ve vyšších koncentracích [68]. Přírodní složení odpadních vod ve většině případů neodpovídá ideálnímu stechiometrickému poměru. Např. odpadní vody bohaté na amoniak mohou být bohaté i na fosfor, hořčík ovšem velmi často v potřebném množství chybí. Je třeba ho tedy dodávat do reakce uměle ve formě různých anorganických sloučenin, např. solí. Povaha těchto látek má následně velký vliv na konečnou efektivitu celého procesu, ta se navíc odvíjí i od dalšího složení odpadní vody, pH, teploty [44, 85, 124].

Z dalších teoretických výpočtů vyplynulo, že vyšší účinnosti procesu lze dosáhnout při menší odchylce od uvedeného poměru 1:1:1. Efektivita procesu se zvýší při mírném navýšení množství Mg a P. Ovšem nejideálnější poměr se jeví 1,15:1:1 (Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻), který kromě vysoké výtěžnosti amoniaku zohledňuje i výtěžnost fosforu. Vyšší koncentrace hořčíku by měla za následek přítomnost fosforečnanových aniontů v odpadní vodě vycházející z procesu. To je nežádoucí [85]. Zároveň, vysoká koncentrace fluoridů, konkrétně nad 600 mg/l, snižuje výtěžnost látek z reakce [126].

Kromě hořčíku a NaOH (pro zvýšení pH) se do vody přidává i srážedlo, díky kterému se efektivita odstranění amoniaku zvyšuje. Mezi srážedla s nejvyšší efektivitou patří MgCl₂·6H₂O, Na₂HPO₄·12H₂O, MgNH₄PO₄·6H₂O, Ca(OH)₂. S těmito látkami byly prováděny experimenty na odpadních vodách různého typu (odpadní voda ze zemědělských chovů prasat a skotu, průsaková voda ze skládky, odpadní voda z výroby hnojiva). Při použití těchto látek bylo dosaženo snížení koncentrace amoniaku v odpadní vodě o 90 %. Ve všech případech se jednalo o odpadní vody s vyšší koncentrací amoniaku (řády stovek až tisíců mg/l) [44, 68].

Nejčastější užívaná srážedla (a zároveň zdroje aditivního Mg) jsou $MgCl_2$, při použití NaOH jako zásadotvorné látky, nebo MgO , příp $Mg(OH)_2$, které mají menší cenu a zároveň snižují množství potřebného NaOH. Na druhou stranu tyto látky zpomalují proces srážení [44].

V dřívějších dobách bylo spontánní srážení odpadních látek v odpadní vodě způsobující nánosy na stěnách nádrží a potrubí při anaerobních biologických procesech vnímáno velmi negativně, jelikož zvyšovaly nároky na údržbu [55]. Na základě několika výzkumů týkajících se jak mechaniky reakce a užitnosti celého procesu, tak i mechanického vybrání sraženiny z odpadní vody, bylo vnímání této metody přehodnoceno [55, 124]. Dnes je tato metoda vnímána jako výhodná a je využívána jako stupeň předčištění v ČOV, tak i jako dočištění odpadní vody před vypuštěním z ČOV. Je možné ji využít jak ve stojatých nádržích, tak i při průtokovém čištění. Zároveň je aplikovatelná na malé i větší nádrže. Vzniká malé množství kalu a výsledný produkt může být recyklován nebo zpeněžen jako hnojivo. Rychlost vysrážení struvitů je poměrně vysoká – v řádu hodin a tudíž je proces efektivní i z hlediska času a úspory energie. Velká výhoda spočívá v přítomnosti fosforu ve struvitech. Získávání a obnova fosforu z odpadních látek jsou téměř nemožné nebo velice limitované [68].

Zavedení procesu vyžaduje malé vstupní náklady. To ovšem kompenzují vysoké náklady na provoz, jelikož je třeba umělého dodání látek, které zajistí uskutečnění reakce a vyšší efektivitu [68, 70]. V konečném důsledku se jeví tato metoda jako velmi úsporná. To lze tvrdit na základě studie provedené v Holandsku, kde byla metoda založená na srážení struvitů aplikována v čistírně odpadních vod (ČOV Amsterdam West) zavedena v roce 2017. Roční úspora na provozních nákladech činila 500 000 EUR, navíc lze struvity dále prodat jako hnojivo, kdy se jejich cena pohybuje od 50 do 100 EUR/1 t [70]. Zdroj [124] ovšem zmiňuje poměrně nízkou cenu struvitů a také jejich kontaminaci těžkými kovy a jinými látkami, kvůli kterým je třeba struvity dále upravovat, aby mohly být použity jako hnojivo.

Výzvou zůstává také vysoká spotřeba látek na zvýšení pH a také hořčík, který musí být do reakce uměle dodáván [70, 124]. Nejnovější studie se zabývají možností recyklace hořčíku pomocí rozkladu struvitů a jeho následným použitím ve stejném procesu [124]. To by mohlo náklady razantně snížit. Zároveň by tento proces posloužil i k vyseparování samotného amoniaku [124]. Separace samotného amoniaku je totiž oblast, která prozatím nebyla plně prozkoumána [124]. Jako jeden ze způsobů se uvádí tepelný rozklad struvitů za přidání vápníku. To má za následek oddělení molekul vody a amoniaku a snížení hmotnosti struvitu o 50 % [124]. Znalosti těchto procesů a konkrétní aplikace ovšem ještě nebyly plně prozkoumány [124].

4.3.2.9 Adsorpce a iontová výměna

Iontová výměna

Obecný princip iontové výměny vychází z elektrostatické interakce, při které dochází k výměně iontů stejného náboje navázaných na funkční skupinu ionexu (Ion Exchanger – měnič iontů; krystalická látka). Funkční skupina je fixně navázána na strukturu ionexu a nemůže být oddělena. Na funkční skupinu je navázán ion s opačným nábojem (protiion), aby byla zachována neutralita a stabilita ionexu. Na funkční skupinu se následně vážou ionty z roztoku a „protiionty“ se naopak uvolňují do roztoku (jsou vytlačovány). Tento jev se nazývá iontová výměna. Vždy dojde k výměně iontů s ekvivalentním množstvím náboje, aby zůstala zachována elektrická neutralita [127]. Důvodem „vytlačení“ jednoho iontu druhým iontem je afinita funkční skupiny vázat ionty určitých prvků více, než jiné. Jeden z nejčastějších příkladů je iontová výměna při změkčování vody [128]. Funkční skupinou je SO_3^- a protiiontem je Na^+ .

Při změkčování tvrdé vody obsahující Ca^{2+} následně dochází k iontové výměně mezi kationtem sodíku a vápníku, jelikož daná funkční skupina má vyšší afinitu vázat vápník, než-li sodík. Sodíkové kationty se pak tedy uvolňují do vody [127].

Ionexy jsou makromolekulární sloučeniny. Jejich matrice je většinou tvořena kopolymerem styrenu nebo akrylátu s divinylbenzenem, na který jsou pevně navázány funkční skupiny. Ty disociují a poskytují tak fixované ionty, které se pak účastní iontové výměny. Tyto ionty mohou mít kladný nebo záporný náboj. Měníče kationtů nazýváme katexy, ty mají záporně nabitou funkční skupinu. Anexy jsou měniče aniontů a funkční skupina má kladný náboj. Na základě toho pak na sebe vážou ionty s opačným nábojem [128].

Ionexy se nejčastěji používají ve formě syntetických pryskyřic [21, 55, 127]. Rozeznáváme gelové a makroporézní měniče iontů [128]. Makroporézní ionexy jsou minerály s vysokou porézností a tudíž s velkou plochou povrchu. U měničů iontů se zohledňuje afinita funkční skupiny dané pryskyřice vázat na sebe z roztoku ionty nežádoucí látky [127].

Funkční skupiny na bázi kyseliny sulfonové ($-\text{SO}_3\text{H}$) jsou uváděny jako silně kyselé katexy schopné na sebe vázat NH_4^+ a Ca^{2+} [21].

Adsorpce

Adsorpce je jev, při kterém dochází k hromadění částic určité látky (adsorbátu) na povrchu adsorbentu. Rozlišujeme několik druhů adsorpce – fyzikální a chemickou, molekulární a iontovou. Při fyzikální adsorpci dochází k hromadění látky na povrchu adsorbentu působením povrchových přitažlivých sil, podobných Van der Waalsovým silám. Při fyzikální adsorpci se na sebe může hromadit více vrstev naráz. Při chemické adsorpci naopak dochází k vytvoření chemických vazeb mezi adsorbentem a adsorbátem. Při tomto procesu může vzniknout pouze jedna vrstva. Další se adsorbují pouze fyzikálně. Při iontové adsorpci dochází k iontové výměně [129].

K adsorpci se kromě výše zmíněných syntetických pryskyřic používá pro odstranění nečistot a organických látek z odpadní vody především aktivní uhlí a zeolity [68]. U adsorbentů je kladen nárok na makroporéznost, velkou četnost pórů na povrchu, díky které se několikanásobně zvýší plocha pro adsorpci látek z roztoku [44, 130].

Zeolity a další adsorbenty

Amoniak se velmi často vyskytuje v odpadních vodách ve formě kationtu NH_4^+ (v případech, kdy je pH menší než 8). Vykazuje-li povrch adsorbentu polární charakter, dochází k rychlé atrakci amonného kationtu a jeho navázání na povrch adsorbentu, čímž se celý proces zefektivňuje a zrychluje. Nevýhodou využití aktivního uhlí při odstranění amoniaku z odpadních vod je fakt, že jeho povrch polární charakter nevykazuje [68].

Naopak přírodní zeolity tuto vlastnost vykazují a proto bylo jejich využití při čištění odpadních vod zkoumáno a aplikováno [68, 85]. Zeolity se využívají v přirozené formě nebo upravené jinou látkou, např. NaCl. Toho se využívá ke zvýšení adsorpční kapacity, díky které se zvýší i účinnost odstranění amoniaku [44, 68].

Zeolity jsou minerály na bázi aluminosilikátů s trojrozměrnou vazbu tetraedrů SiO_4 a AlO_4 – ty jsou na sebe navázány přes kyslíky na jejich vrcholech. Zeolity mají negativní náboj, který je vyrovnáván slabým navázáním kationtů prvků jako například Na^+ , K^+ , Ca^{2+} nebo Mg^{2+} . Tetraedry jsou uspořádány v mřížkách, mezi kterými jsou dutiny, které jsou navzájem

propojené kanálky. Tyto kanálky obsahují vázanou vodu a kationty, které mohou být jednoduše vyměněny beze změny uspořádání mřížky. Díky tomu jsou zeolity vhodným materiálem pro odstranění amonných kationtů iontovou výměnou. [21, 131].

Za poslední dvě desetiletí bylo prozkoumáno mnoho variant zeolitů. Jedním z nejznámějších a nejvíce používaných je Klinoptilolit – přírodní zeolit bohatý na křemík, který má díky své přírodní povaze menší adsorpční kapacitu, na druhou stranu má vysokou afinitu k NH_4^+ [128]. Při experimentu v roce 2012 [131] bylo při použití tohoto zeolitu dosaženo účinnosti odstranění amoniaku 98,8 %, počáteční koncentrace N_{amon} byla 18,5 mg/l [131].

Gupta a kol. (2015) [132] ve svém srovnání účinků různých adsorbentů ukazují, že zeolity se momentálně jeví jako jedny z nejúčinnějších a nejvhodnějších materiálů pro adsorpci. Za různých podmínek a většinou při menších koncentracích amoniaku v odpadní vodě lze dosáhnout odstranění více než 85 % množství amoniaku. U některých druhů je to za vhodných podmínek (pH = 7-8,2) dokonce až 95 % [132].

Využití zeolitů obecně má hned hned několik výhod. Díky krátké počáteční fázi iontové výměny jde o poměrně rychlou metodu – v řádu hodin. Zeolity jsou ve srovnání s ostatními metodami levný prostředek, který je nenáročný na manipulaci a zacházení. Jsou také velice přirozenou cestou pro čištění odpadní vody, což snižuje ekologickou stopu. Mají vysokou afinitu k amoniaku, a tudíž i vysokou účinnost jeho odstranění. Zároveň jich lze využít pro kombinaci s metodou vysrážení struvitů. Když uvolněnými ionty mohou být ionty hořčíku, které následně reagují s fosforem a amoniakem. Nevýhodou je naopak nestabilita při prováděných experimentech, kdy v některých studiích byla naměřena velmi malá adsorpční kapacita a nebylo dosaženo téměř žádného odstranění amoniaku z odpadní vody. Po vyčerpání adsorpční kapacity se navíc musí zeolity zregenerovat pomocí vysokých dávek chemických látek, které jsou poměrně nákladné. V neposlední řadě závisí efektivita zeolitů na složení odpadní vody, jelikož za přítomnosti iontů s vyšší afinitou k zeolitům mohou být přednostně navázány právě tyto ionty [44, 85, 132].

Jako další adsorbenty lze využít například polymerní hydrogely, které byly zkoumány ve spojitosti s adsorpcí amoniaku z odpadní vody zejména v posledních 10 letech. Maximální účinnost, které bylo dosaženo, je 80 %. Selektivita amoniaku není tak vysoká ve srovnání se zeolity. Hydrogely vykazují potenciál do budoucna, ale ve srovnání se zeolity nedosáhl jejich výzkum takových výsledků [133].

Moderním způsobem adsorpce je tzv. biosorpce, tedy využití adsorbentů biologického původu, většinou odpadního charakteru, jako například neživá biomasa (schránky vodních živočichů), řasy, mikrobi nebo bakterie. Některé z těchto materiálů dosahují účinnosti odstranění amoniaku i přes 90 %, jedná se ovšem většinou o výsledky z čištění odpadní vody s malou koncentrací N_{amon} . Výhodou jsou nízké náklady na potřebný materiál [132].

Adsorpce je dnes velmi často užívaná v rámci terciálního procesu v ČOV, jako předstupeň biologického čištění odpadních vod nebo naopak pro dočištění před vypuštěním vody z ČOV [68]. Jedná se o přirozenou a efektivní metodu s nízkými náklady a malou zátěží pro životní prostředí, která je ideální pro čištění odpadních vod s menší koncentrací amoniaku [44, 85, 130].

5 Porovnání metod

Předchozí kapitola popisuje metody na odstranění a recyklaci amoniaku. Tato kapitola přináší srovnání těchto metod v Tab. 5.1. V tabulce jsou zmíněny základní, dnes hojně používané metody jako nitrifikace/denitrifikace, srážení, adsorpce, stripování, chlorinace, dále pak progresivní metody a to takové, které se posledních letech objevují v souvislosti s budoucím použitím v literatuře nejhojněji. Jedná se o metody BES, elektrochemické, anammox, SHARON, tepelné stripování s adsorpcí kyselinou a pokročilé membránové metody.

Práce také mnohokrát zmiňuje využití systému nebo kombinace dvou a více metod, do tabulky jsou proto zahrnuty i kombinace popsaných metod, jedná se o MEC-FO, EC-TMCS, MEC-TMCS a další.

Tab. 5.1 – Porovnání účinnosti metod pro separaci amoniaku.

Metoda	Odpadní voda	Vstupní koncentrace NH ₄ -N (mg/l)	Odstranění N (%)	Recyklace N (%)	Produkt recyklace	Zdroj
Nitrifikace/denitrifikace	Splašková	2 000-8 000	95	-	-	[30]
Anammox	Syntetická	10 000-20 000	90	-	-	[30]
SHARON	Syntetická	500-1500	90	-	-	[30]
Stripování vzduchem	Zemědělská	2200	92,8	-	-	[134]
Tepelné stripování a adsorpce kyselinou	Zemědělská	1100	96,5-99	-	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[135]
Tepelné stripování a adsorpce kyselinou ve vakuu	Splašková	5673	68,72	100	Krystaly (NH ₄) ₂ SO ₄	[136]
Semi-permeabilní membrána	Zemědělská	1465-2097	92-98	76-93	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[137]
ED/RO	Zemědělská	4215	75	66,6	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[138]
ED + stripování	Zemědělská	2500	59	6,2	Roztok amoniaku a HNO ₃	[139]
Vakuová membránová destilace	Průmyslová	167	96	100	Roztok NH ₄ OH	[140]
EC a stripování	Splašková	5490	87,1	-	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[141]
MEC	Splašková	1000	72,2	100	(NH ₄) ₂ Cl ₂	[142]
MEC+FO	Syntetická	1000	99,7	100	Struvity a (NH ₄) ₂ SO ₄	[143]
EC-TMCS	Přírodní (moč)	4250	63	56	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[144]
MEC-TMCS	Přírodní (moč)	700	42-51	49	Roztok (NH ₄) ₂ SO ₄	[118]
Chlorinace do bodu zlomu	Splašková	20	95-99	-	-	[145]
Precipitace	Průmyslová	2651.5	98.65	-	Struvit (MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O)	[30]
Adsorpce (adsorbent kompozitní materiál)	Průsaková OV ze skládky	1640	90	-	amoniak v adsorbentu	[146]

Pro srovnání byly záměrně vybrány metody ze zdrojů, které zkoumaly vody s koncentrací amoniaku nad 1000 mg/l, což jsou již poměrně vysoké koncentrace znečištění. Je potřeba ovšem zmínit fakt, že výsledky experimentů srovnaných v Tab. 5.1. nevychází z optimálních počátečních koncentrací amoniaku. Naopak díky tomu toto srovnání může být výhodné s ohledem na koncentrace amoniaku v některých silně znečištěných průmyslových vodách. Pouze dvě metody – membránová destilace a chlorování do bodu zlomu, jsou zmíněny s nižší koncentrací. Studie zkoumající účinky MD a chlorování na OV s vyšší koncentrací amoniaku nebyla autorem práce nalezena.

Z pohledu míry odstranění amoniaku, lze dojít k závěru, že dnes již existuje mnoho metod, které přesahují účinnost 95 %. A to jak konvenční – např. chlorování, nitrifikace/denitrifikace, precipitace, tepelné stripování, tak i mnoho progresivních – vakuová membránová destilace, MEC + FO, a také další, které nebyly zahrnuty do Tab. 5.1 – například ozonizace, mikrovlnné záření či Yucca Schidigera. U těchto metod jsou určité limity zmíněné dříve v této práci, kvůli kterým se prozatím zdá jejich reálné využití jako méně pravděpodobné..

Je-li do hodnocení zahrnuta i míra recyklace odstraněného amoniaku a následné využití produktu, jako velmi výhodné metody se jeví pouze vakuová membránová destilace, systém MEC s dopřednou osmózou, precipitace na struvity a adsorpce kompozitem.

Metody je třeba srovnat i z nákladového hlediska. Největším nákladem u čištění vody jsou suroviny a energie na provoz. Beckinghausen a kol. [147] provedli energetické srovnání různých metod. V Tab. 5.2 jsou srovnány metody, které uvádí Tab. 5.1. U některých metod nebylo možné energetickou bilanci provést – například u srážení a adsorpce, kde největší podíl nákladů tvoří suroviny.

Tab. 5.2 Porovnání metod pro separaci amoniaku z energetického hlediska. Převzato a přepracováno z [147].

Metoda	Potřebná E (kWh/kgN)	Vyprodukovaná E (kWh/kgN)	Delta E (kWh/kgN)
Nitrifikace/denitrifikace	13		-13
SHARON - Anammox	5		-5
Stripování vzduchem	9		-9
Stripování s absorpcí kyselinou	61,1		-61,1
Tepelné stripování s absorpcí kyselinou	168	61	-107,25
Tepelné stripování s absorpcí kyselinou ve vakuu	59,7	26,84	-32,88
Semi-permeabilní membrána	1		-1
ED + stripování	6		-5,95
Vakuová membránová destilace	1,5		-1,5
EC a stripování	19,4	5,5	-13,9
MEC+FO	1,2	0,34	-0,83
EC-TMCS	13,6		-13,59
MEC-TMCS	2,5		-2,49

Z Tab. 5.2 vyplývá, že velmi výhodnými metodami z hlediska energetických nároků jsou obecně všechny zmíněné membránové metody.

Při zhodnocení všech aspektů, jako je nákladovost, údržba, míra odstranění amoniaku, recyklace amoniaku a ekologická stopa, je z konvenčních metod nutné zmínit adsorpci a precipitaci, především kvůli nízkým nárokům na spotřebu energie a schopnosti amoniak recyklovat. Vysoké účinnosti dosahuje metoda tepelného stripování s absorpcí kyselinou, je ovšem ve srovnání s ostatními metodami poměrně dost energeticky náročná. Je třeba také zmínit proces ANAMMOX s předstupněm SHARON, který dosahuje vysoké efektivity odstranění amoniaku a je poměrně málo energeticky náročný. Další konvenční metody jako nitrifikace, chlorování a stripování vzduchem sice dosahují vysokých účinností odstranění amoniaku, jsou ovšem nákladné buď z hlediska spotřeby energie nebo nákladů na provozní suroviny.

Oproti konvenčním metodám stojí některé metody progresivní, které již teď ukazují velký potenciál v budoucnu v mnohých charakteristikách předčít dnes běžně užívané procesy. Zejména z hlediska nákladů na provoz a také z pohledu ekologie. Na základě srovnání

v tabulkách a také informací zjištěných v práci, je třeba zmínit kombinaci membránových metod ve spojení s BES. Konkrétně se jedná o konfiguraci MEC-FO. Tyto systémy vykazují vysokou míru efektivity jak při odstranění, tak při recyklaci amoniaku, který se dá přímo využít. Některé systémy navíc produkují energii, ať už přímo anebo skrz schopnost produkovat H_2 , ze kterého lze pak energii vyrobit.

Jediné, co může tyto metody limitovat ve srovnání např. se srážením a adsorpcí, je většinou kapalný charakter výsledného produktu, což může zvyšovat náklady na jeho uchování a transport [147].

Výsledky experimentů konfigurací membrán s BES jsou laboratorního charakteru, do budoucna proto bude potřeba zkoumat jejich aplikaci do reálných podmínek, stejně tak jako zmírnění největšího rizika této metody – zanášení membrán a tím značné snižování funkčnosti systému.

6 ZÁVĚR

Tato práce se zabývala průzkumem metod pro separaci amoniaku z odpadních vod. Zvýšené koncentrace amoniaku v odpadních vodách, respektive jeho únik do povrchových i podzemních vod mají negativní dopad na životní prostředí, například ve formě eutrofizace.

Výběr vhodné metody pro separaci amoniaku z odpadní vody je potřebný proto, aby tento proces dosahoval dobré účinnosti a hospodárnosti. Mnohdy se ovšem může jednat o složitý výběrový proces, jelikož každá odpadní voda má specifické vlastnosti a podmínky. Konvenční metody, používané dnes, především nitrifikace a denitrifikace, stripování vzduchem a chlorování i přes svoji efektivitu mnohdy nevyhovují nárokům 21. století, kdy se stále více klade důraz na udržitelnost procesů v průmyslu.

Negativní vliv na životní prostředí má totiž i průmyslová syntéza amoniaku Haber-Boschovým procesem. A proto je z hlediska udržitelnosti potřebné hledat takové metody, které budou amoniak nejen odstraňovat, ale zároveň i recyklovat a také budou spotřebovávat méně energie a surovin.

Hlavním cílem této práce bylo přinést přehled dosud známých metod a principů pro odstranění amoniaku. V kapitole 4 byly představeny jak metody konvenční, tedy běžně používané, tak i metody progresivní, které jsou prozatím v experimentální fázi. A to i takové, u kterých nakonec výzkum nepokračuje dále.

U většiny metod byla zkoumána pokročilost metody směrem k uvedení do praxe, ekonomická i ekologická hospodárnost a také účinnost odstranění amoniaku, potažmo možnost jeho recyklace. Stejně tak se práce zabývala i vhodností metody směrem k počáteční koncentraci amoniaku v odpadní vodě.

Z počtu metod a zároveň aktuálnosti některých informací se dá usuzovat, že se jedná o velice dynamicky se rozvíjející problematiku. Některé z progresivních metod jsou stále předmětem intenzivního výzkumu se záměrem vylepšit jejich nedostatky a přiblížit je tak uvedení do praxe. Z progresivních metod byly v posledních letech shledány jako velmi výhodné pro budoucí použití především elektro- a bioelektro- chemické systémy a membránové metody, z nichž nejvíce membránová destilace a dopředná osmóza, a také membránové kontakory, které jsou již uvedeny i do komerční sféry.

V kapitole 5 byly srovnány metody konvenční s metodami progresivními. Z progresivních metod byly vybrány takové, které vykazují vyšší potenciál do budoucna z hlediska jejich uvedení do praxe, než další, v práci zmiňované. Metody byly srovnány na základě jejich účinnosti odstranění a recyklace amoniaku a zároveň i z pohledu energetické náročnosti. Většina studií, které sloužily jako zdroj k porovnání metod, byla provedena na čištění odpadních vod s vysokou koncentrací amoniaku, což může být přínosné při hledání vhodné metody pro čištění průmyslových odpadních vod.

Při porovnání metod a zvážení všech vyhledaných informací, se autorovi jeví jako nejvhodnější z pohledu budoucího využití a udržitelnosti membránové metody ve spojení s elektrochemickými systémy. Konkrétně u systému spojujícího mikrobiální elektrolytický článek s membránovou metodou dopředné osmózy byla zjištěna vysoká efektivita recyklace amoniaku (tudíž i jeho odstranění) a zároveň i velmi nízká energetická náročnost. Největší výzvou, pro tento proces je, stejně jako u většiny membránových metod, potřeba eliminovat zanášení membrány, což způsobuje snižování funkčnosti celé technologie.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. Anorganická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [2] ATKINS, P. W. Shriver & Atkins' inorganic chemistry. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-923617-6.
- [3] BERNHARD, Anne. The Nitrogen Cycle : Processes , Players , and Human Impact. *Nature Education Knowledge* [online]. 2010, **10**(25) [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-nitrogen-cycle-processes-players-and-human-15644632/>
- [4] *Gases & Applications: firemní katalog* [online]. Linde, 2015 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: https://www.linde-gas.com/en/products_and_supply/gases_atmospheric/gases_ebook.html
- [5] BÜCHNER, Werner. Průmyslová anorganická chemie: důležité suroviny a meziprodukty. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-03-00638-4.
- [6] BICER, Yusuf, Ibrahim DINCER, Greg VEZINA a Frank RASO. Impact Assessment and Environmental Evaluation of Various Ammonia Production Processes. *Environmental Management* [online]. 2017, **59**(5), 842-855 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1007/s00267-017-0831-6. ISSN 0364-152X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00267-017-08316>
- [7] RODRÍGUEZ ARREDONDO, María. *(Bio)electrochemical recovery of ammonia from urine* [online]. Wageningen, 2019 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://library.wur.nl/WebQuery/wurpubs/fulltext/497889>. Disertační práce. Wageningen University.
- [8] ERISMAN, Jan Willem, Mark A. SUTTON, James GALLOWAY, Zbigniew KLIMONT a Wilfried WINIWARTER. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience* [online]. 2008, **1**(10), 636-639 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1038/ngeo325. ISSN 1752-0894. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/ngeo325>
- [9] GlobalData. (2019). Production capacity of ammonia worldwide in 2018 and 2030 (in million metric tons) . Statista. Statista Inc.. [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1065865/ammonia-production-capacity-globally/>
- [10] WANG, Lu, Meikun XIA, Hong WANG, Kefeng HUANG, Chenxi QIAN, Christos T. MARAVELIAS a Geoffrey A. OZIN. Greening Ammonia toward the Solar Ammonia Refinery. *Joule* [online]. 2018, **2**(6), 1055-1074 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1016/j.joule.2018.04.017. ISSN 25424351. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2542435118301788>
- [11] GIDDEY, S., S. P. S. BADWAL, C. MUNNINGS a M. DOLAN. Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2017, **5**(11), 10231-10239 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02219. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.7b02219>

- [12] BOERNER KRIETSCH, Leigh. Industrial ammonia production emits more CO₂ than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that. *Chemical & Engineering News* [online]. 2019, 15.6.2019, (97) [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24>
- [13] LU, Chaoqun & TIAN, Hanqin. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: Shifted hot spots and nutrient imbalance. *Earth System Science Data Discussions* [online]. 2016. 1-33 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.5194/essd-2016-35.
- [14] CHISLOCK, Michael F., Enrique DOSTER, Rachel ZITOMER a Alan WILSON. Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems. *Nature Education Knowledge* [online]. 2013, 4(10) [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/eutrophication-causes-consequences-and-controls-in-aquatic-102364466/>
- [15] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [16] Vodohospodářská zařízení: Odpadní vody. *Hornicko-geologická fakulta, VŠB – Technická univerzita Ostrava* [online]. 2014 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: http://hgf10.vsb.cz/546/VHZ2/3_odpadni_vody.html
- [17] ŠMEJKALOVÁ, Pavla a Aleš PÍCHA. *Odpadní vody* [online]. In: . Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~pichaa/04-Odpadni%20vody/04-Odpadni%20vody-S6.pdf>
- [18] YI, Quian. *POINT SOURCES OF POLLUTION: LOCAL EFFECTS AND CONTROL: Volume I* [online]. [cit. 2020-06-25]. ISBN 978-1-84826-167-9.
- [19] Ammonia Wastewater Treatment: Case study. In: <https://www.saltworkstech.com> [online]. 2016 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.saltworkstech.com/wp-content/uploads/2017/08/Ammonia-Wastewater-Treatment-Case-Study-Saltworks-Technologies.pdf>
- [20] CHANDRA, Ram. *Environmental Waste Management* [online]. CRC Press, 2016 [cit. 2020-06-25]. ISBN 9780429083488.
- [21] BOCK, Gregory, *Removal of High and Low Levels of Ammonium from Industrial Wastewaters*, 2016. UNLV Theses, Dissertations, Professional Papers, and Capstones. 2642. Dostupné z: <https://digitalscholarship.unlv.edu/thesesdissertations/2642>
- [22] ŠVEHLA, Pavel, Pavel Jeníček, Jan Habart, Aleš Hanč a Jiří Balík. Testování vlivu vybraných faktorů na průběh nitrifikace kalové vody. *Chemické listy*. 2010, 2010(104), 343-348. ISSN 1213-7103. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_05_343-348.pdf
- [23] What is denitrification? *Maryland Biochemical* [online]. 2020 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.marylandbiochemical.com/applications/municipal/denitrification/>

- [24] WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Nutrient removal: WEF MoP No. 34. Principles of Biological Nitrogen Removal*. Alexandria, Va.: WEF Press, 2011. Manual of practice, no. 34. ISBN 9780071737098.
- [25] BLACKBURNE, Richard, Vel M. VADIVELU, Zhiguo YUAN a Jürg KELLER. Kinetic characterisation of an enriched Nitrospira culture with comparison to Nitrobacter. *Water Research* [online]. 2007, **41**(14), 3033-3042 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.043. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407000826>
- [26] MEHRANI, Mohamad-Javad, Dominika SOBOTKA, Przemyslaw KOWAL, Sławomir CIESIELSKI a Jacek MAKINIA. The occurrence and role of Nitrospira in nitrogen removal systems. *Bioresource Technology* [online]. 2020, 303 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122936. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420302054>
- [27] MULDER, J. W., M. C. M. VAN LOOSDRECHT, C. HELLINGA a R. VAN KEMPEN. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering. *Water Science and Technology* [online]. 2001, **43**(11), 127-134 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.2166/wst.2001.0675. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/43/11/127/8904/Fullscale-application-of-the-SHARON-process-for>
- [28] VAN KEMPEN, R., C.C.R. TEN HAVE, S.C.F. MEIJER, J.W. MULDER, J.O.J. DUIN, C.A. UIJTERLINDE a M.C.M. VAN LOOSDRECHT. SHARON process evaluated for improved wastewater treatment plant nitrogen effluent quality. *Water Science and Technology* [online]. 2005, **52**(4), 55-62 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.2166/wst.2005.0087. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/52/4/55/11782/SHARON-process-evaluated-for-improved-wastewater>
- [29] HELLINGA, C., A. A. J. C. SCHELLEN, J. W. MULDER, M. C. M. VAN LOOSDRECHT a J. J. HEIJNEN. The sharon process: an innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich waste water. *Water Science and Technology* [online]. 1998, **37**(9), 135-142 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.2166/wst.1998.0350. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/37/9/135/7473/The-sharon-process-an-innovative-method-for>
- [30] SCHMIDT, Ingo, Olav SLIEKERS, Markus SCHMID, Eberhard BOCK, John FUERST, J. Gijs KUENEN, Mike S.M. JETTEN a Marc STROUS. New concepts of microbial treatment processes for the nitrogen removal in wastewater. *FEMS Microbiology Reviews* [online]. 2003, **27**(4), 481-492 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1016/S0168-6445(03)00039-1. ISSN 1574-6976. Dostupné z: [https://academic.oup.com/femsre/article-lookup/doi/10.1016/S0168-6445\(03\)00039-1](https://academic.oup.com/femsre/article-lookup/doi/10.1016/S0168-6445(03)00039-1)
- [31] KUENEN, J. Gijs. Anammox bacteria: from discovery to application. *Nature Reviews Microbiology* [online]. 2008, **6**(4), 320-326 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1038/nrmicro1857. ISSN 1740-1526. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/nrmicro1857>

- [32] VODIČKOVÁ, Patricie. Anammox bakterie a jejich unikátní charakteristiky. *Chemické listy* [online]. 2019, **113**(6), 350-356 [cit. 2020-05-02]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3378/3335>
- [33] JETTEN, Mike S. M., Laura van NIFTRIK, Marc STROUS, Boran KARTAL, Jan T. KELTJENS a Huub J. M. OP DEN CAMP. Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* [online]. 2009, **44**(2-3), 65-84 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.1080/10409230902722783. ISSN 1040-9238. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10409230902722783>
- [34] KOUBA, Vojtěch a Jan BARTÁČEK. Úsporné odstraňování dusíku procesem anammox z kalových a splaškových odpadních vod. *Entechno* [online]. 2019, **2**(1), 1-5 [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.35933/entechno.2019.04.001. ISSN 2571-1040. Dostupné z: <https://www.entechno.cz/cs-cz/db/10-3260-entechno-2019-04.001/uspornе-odstranovani-dusiku-procesem-anammox-z-kalovych-a-splaskovych-odpadnich-vod>
- [35] CHO, Sunja, Cicilia KAMBEY a Van NGUYEN. Performance of Anammox Processes for Wastewater Treatment: A Critical Review on Effects of Operational Conditions and Environmental Stresses. *Water* [online]. 2020, **12**(1) [cit. 2020-05-02]. DOI: 10.3390/w12010020. ISSN 2073-4441. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2073-4441/12/1/20>
- [36] WINKLER, Mari KH a Levi STRAKA. New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2019, **57**, 50-55 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.copbio.2018.12.007. ISSN 09581669. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166918300879>
- [37] HÜLSEN, Tim, Damien J. BATSTONE a Jürg KELLER. Phototrophic bacteria for nutrient recovery from domestic wastewater. *Water Research* [online]. 2014, **50**, 18-26 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.051. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413008579>
- [38] BERG, Jeremy M., John L. TYMOCZKO a L. STRYER. *Biochemistry* [online]. 5th edition. New York: W. H. Freeman, 2002 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK21154/>
- [39] KOKU, H. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides*. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2002, **27**(11-12), 1315-1329 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00127-1. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319902001271>
- [40] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Mikrobiologie v technologii vod*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 9788070806760.
- [41] KOKU, H. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides*. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2002, **27**(11-12), 1315-1329 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00127-1. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319902001271>

- [42] CAI, Ting, Stephen Y. PARK a Yebo LI. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2013, **19**, 360-369 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.rser.2012.11.030. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032112006429>
- [43] BARROS, Ana I., Ana L. GONÇALVES, Manuel SIMÕES a José C.M. PIRES. Harvesting techniques applied to microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, **41**, 1489-1500 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.rser.2014.09.037. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114008107>
- [44] KRAKAT, Niclas, Burak DEMIREL, Reshma ANJUM a Donna DIETZ. Methods of ammonia removal in anaerobic digestion: a review. *Water Science and Technology* [online]. 2017, **76**(8), 1925-1938 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.2166/wst.2017.406. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/76/8/1925/19195/Methods-of-ammonia-removal-in-anaerobic-digestion>
- [45] LIN, Li, Songhu YUAN, Jing CHEN, Zuqun XU a Xiaohua LU. Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **161**(2-3), 1063-1068 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.053. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408005992>
- [46] JEDNOTKA NA VYPÍRÁNÍ AMONIAKU Z ODPADNÍCH VOD. *Sultrade* [online]. Praha [cit. 2020-05-03]. Dostupné z: <https://www.sultrade.cz/jednotka-na-vypirani-amoniaku-z-odpadnich-vod/>
- [47] VENSKÁ, P. *Dusík a jeho sloučeniny v odpadních vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D..
- [48] HUANG, Ju-Chang a Chii SHANG. Air Stripping. WANG, Lawrence K., Yung-Tse HUNG a Nazih K. SHAMMAS, ed. *Advanced Physicochemical Treatment Processes* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2006, 2006, s. 47-79 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1007/978-1-59745-029-4_2. ISBN 978-1-58829-361-9. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-59745-029-4_2
- [49] KINIDI, Lennevey, Ivy Ai Wei TAN, Noraziah Binti ABDUL WAHAB, Khairul Fikri Bin TAMRIN, Cirilo Nolasco HIPOLITO a Shanti Faridah SALLEH. Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment. *International Journal of Chemical Engineering* [online]. 2018, 2018, 1-14 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1155/2018/3181087. ISSN 1687-806X. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/ijce/2018/3181087/>
- [50] KUBÍČEK, Vladimír a Alice LÁZNIČKOVÁ. *Základy fyzikální chemie: Vybrané kapitoly pro posluchače farmaceutické fakulty*. Praha: Karolinum, 2014.
- [51] Solubility of Gases in Water: Solubility of Ammonia - NH₃ - in Water. In: www.engineeringtoolbox.com [online]. [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: https://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html
- [52] HORAN, Nigel J. *Nutrient Removal from Wastewaters*. CRC Press, 1994. ISBN 978-1566760997.

- [53] HIDALGO, Dolores, Francisco CORONA, Jesús M. MARTÍN-MARROQUÍN, Josué DEL ÁLAMO a Alicia AGUADO. Resource recovery from anaerobic digestate: struvite crystallisation versus ammonia stripping. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2015, 57(6), 2626-2632 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1080/19443994.2014.1001794. ISSN 1944-3994. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2014.1001794>
- [54] LEI, X, N SUGIURA, C FENG a T MAEKAWA. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, 145(3), 391-397 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.027. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389406013951>
- [55] ESKICIOGLU, Cigdem, Giampiero GALVAGNO a Caroline CIMON. Approaches and processes for ammonia removal from side-streams of municipal effluent treatment plants. *Bioresource Technology* [online]. 2018, 268, 797-810 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.020. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852418309179>
- [56] SAGBERG, P., P. RYRFORS a K.G. BERG. 10 years of operation of an integrated nutrient removal treatment plant: ups and downs. Background and water treatment. *Water Science and Technology* [online]. 2006, 53(12), 83-90 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.2166/wst.2006.409. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/53/12/83/12364/10-years-of-operation-of-an-integrated-nutrient>
- [57] KATEHIS, Dimitrios, Vasil DIYAMANDOGLU a John FILLOS. Stripping and Recovery of Ammonia from Centrate of Anaerobically Digested Biosolids at Elevated Temperatures. *Water Environment Research* [online]. Wiley, 1998, 70(2), 231-240 [cit. 2020-06-25]. ISSN 10614303. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/25045031?seq=1>
- [58] TAO, Wendong a Anayo T. UKWUANI. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: Ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, 280, 188-196 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.119. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715008281>
- [59] DEĞERMENCI, Nejdet, Osman Nuri ATA a Ergun YILDIZ. Ammonia removal by air stripping in a semi-batch jet loop reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2012, 18(1), 399-404 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.098. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X1100284X>
- [60] WARMELING, Helge, Arno BEHR a Andreas J. VORHOLT. Jet loop reactors as a versatile reactor set up - Intensifying catalytic reactions: A review. *Chemical Engineering Science* [online]. 2016, 149, 229-248 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.ces.2016.04.032. ISSN 00092509. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250916301956>

- [61] QUAN, Xuejun, Qinghua ZHAO, Jinxin XIANG, Zhiliang CHENG a Fuping WANG. Mass Transfer Performance of a Water-Sparged Aerocyclone Reactor and Its Application in Wastewater Treatment. SCHULZ, Harry Edmar, ed. *Hydrodynamics - Optimizing Methods and Tools* [online]. InTech, 2011, 2011-10-26 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.5772/23184. ISBN 978-953-307-712-3. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/hydrodynamics-optimizing-methods-and-tools/mass-transfer-performance-of-a-water-sparged-aerocyclone-reactor-and-its-application-in-wastewater-t>
- [62] RAO, D. P., A. BHOWAL a P. S. GOSWAMI. Process Intensification in Rotating Packed Beds (HIGEE): An Appraisal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2004, **43**(4), 1150-1162 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/ie030630k. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie030630k>
- [63] YUAN, Min-Hao, Yi-Hung CHEN, Jih-Ying TSAI a Ching-Yuan CHANG. Ammonia removal from ammonia-rich wastewater by air stripping using a rotating packed bed. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2016, **102**, 777-785 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.021. ISSN 09575820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582016301070>
- [64] HASANOĞLU, A., J. ROMERO, B. PÉREZ a A. PLAZA. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors: Experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **160**(2), 530-537 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.cej.2010.03.064. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710003001>
- [65] ELLERSDORFER, Markus, Jan LUBENSKY a Kristina STOCKER. *Recovery of ammonium from liquid digestates for industrial NOx-removal.: Conference paper* [online]. In: . 2017 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/316432676_Recovery_of_ammonium_from_liquid_digestates_for_industrial_NOx-removal
- [66] ELLERSDORFER, Markus. The ion-exchanger-loop-stripping process: ammonium recovery from sludge liquor using NaCl-treated clinoptilolite and simultaneous air stripping. *Water Science and Technology* [online]. 2018, **77**(3), 695-705 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.2166/wst.2017.561. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/77/3/695/38522/The-ionexchangerloopstripping-process-ammonium>
- [67] ATA, Osman Nuri, Arzu KANCA, Zeynep DEMIR a Vecihi YIGIT. Optimization of Ammonia Removal from Aqueous Solution by Microwave-Assisted Air Stripping. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. 2017, **228**(11) [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1007/s11270-017-3629-5. ISSN 0049-6979. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-017-3629-5>
- [68] KARRI, Rama Rao, Jaya Narayan SAHU a Venkateswarlu CHIMMIRI. Critical review of abatement of ammonia from wastewater. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2018, **261**, 21-31 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.120. ISSN 01677322. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732217361147>
- [69] DOLEJŠ, Petr, Nataša KALOUSKOVÁ a Zuzana NOGOVÁ. *Využití membránových procesů při úpravě pitné vody* [online]. Brno [cit. 2020-05-03]. Dostupné z: <https://www.smv.cz/res/archive/014/001646.pdf>. Vysoké učení technické Brno.

- [70] YE, Yuanyao, Huu Hao NGO, Wenshan GUO, Yiwen LIU, Soon Woong CHANG, Dinh Duc NGUYEN, Heng LIANG a Jie WANG. A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. *Bioresource Technology* [online]. 2018, **268**, 749-758 [cit. 2020-05-03]. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.111. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241831040X>
- [71] CATH, T, A CHILDRESS a M ELIMELECH. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. *Journal of Membrane Science* [online]. 2006, **281**(1-2), 70-87 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.05.048. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806003838>
- [72] HOLLOWAY, Ryan W., Rudy MALTOS, Johan VANNESTE a Tzahi Y. CATH. Mixed draw solutions for improved forward osmosis performance. *Journal of Membrane Science* [online]. 2015, **491**, 121-131 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.05.016. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738815004366>
- [73] HOLLOWAY, R, A CHILDRESS, K DENNETT a T CATH. Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate. *Water Research* [online]. 2007, **41**(17), 4005-4014 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2007.05.054. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407003454>
- [74] LOTFI, Fezeh, Laura CHEKLI, Sherub PHUNTSHO, Seungkwan HONG, Joon Young CHOI a Ho Kyong SHON. Understanding the possible underlying mechanisms for low fouling tendency of the forward osmosis and pressure assisted osmosis processes. *Desalination* [online]. 2017, **421**, 89-98 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.desal.2017.01.037. ISSN 00119164. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916416310426>
- [75] QIU, Guanglei a Yen-Peng TING. Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **170**, 221-229 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.07.103. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241401092X>
- [76] EL-BOURAWI, M.S., Z. DING, R. MA a M. KHAYET. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science* [online]. 2006, **285**(1-2), 4-29 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.08.002. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806005230>
- [77] ZAREBSKA, Agata, Ángel Cid AMOR, Klaudia CIURKOT, et al. Fouling mitigation in membrane distillation processes during ammonia stripping from pig manure. *Journal of Membrane Science* [online]. 2015, **484**, 119-132 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.010. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738815001866>

- [78] XIE, Ming, Ho Kyong SHON, Stephen R. GRAY a Menachem ELIMELECH. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction. *Water Research* [online]. 2016, **89**, 210-221 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.045. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135415303717>
- [79] DARESTANI, Mariam, Victoria HAIGH, Sara J. COUPERTHWAITE, Graeme J. MILLAR a Long D. NGHIEM. Hollow fibre membrane contactors for ammonia recovery: Current status and future developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, **5**(2), 1349-1359 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.02.016. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717300672>
- [80] ULBRICHT, Martin, Jürgen SCHNEIDER, Maria STASIAK a Amit SENGUPTA. Ammonia Recovery from Industrial Wastewater by TransMembraneChemiSorption. *Chemie Ingenieur Technik* [online]. 2013, **85**(8), 1259-1262 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1002/cite.201200237. ISSN 0009286X. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/cite.201200237>
- [81] AGRAHARI, Gunjan K., Sajal K. SHUKLA, Nishith VERMA a Prashant K. BHATTACHARYA. Model prediction and experimental studies on the removal of dissolved NH₃ from water applying hollow fiber membrane contactor. *Journal of Membrane Science* [online]. 2012, **390-391**, 164-174 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.11.033. ISSN 03767388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881100860X>
- [82] MONDOR, M., L. MASSE, D. IPPERSIEL, F. LAMARCHE a D.I. MASSÉ. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(15), 7363-7368 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.12.039. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407000624>
- [83] SONG, Hui Ping, Ying Ying JIANG a Fang Qin CHENG. Treatment of Ammonia-Nitrogen Wastewater by Electrodialysis. *Advanced Materials Research* [online]. 2011, **391-392**, 1346-1349 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.391-392.1346. ISSN 1662-8985. Dostupné z: <https://www.scientific.net/AMR.391-392.1346>
- [84] MONDOR, M., D. IPPERSIEL, F. LAMARCHE a L. MASSE. Fouling characterization of electrodialysis membranes used for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource Technology* [online]. 2009, **100**(2), 566-571 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.072. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852408006536>
- [85] ADAM, Mohd Ridhwan, Mohd Hafiz Dzarfan OTHMAN, Rozaimi ABU SAMAH, Mohd Hafiz PUTEH, A.F. ISMAIL, Azeman MUSTAFA, Mukhlis A. RAHMAN a Juhana JAAFAR. Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, **213**, 114-132 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.12.030. ISSN 13835866. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586618331964>

- [86] DUŠEK, Libor, Barbora VYSTRČILOVÁ a Ladislav NOVOTNÝ. OXIDOVADLA NA BÁZI CHLORU PŘI ÚPRAVĚ ODPADNÍCH VOD NEPŘÍMOU ELEKTROOXIDACÍ. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2012, (106), 1054-1060 [cit. 2020-06-25]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1054-1060.pdf
- [87] QI, Dezhi. Treatment of Wastewater, Off-Gas, and Waste Solid. *Hydrometallurgy of Rare Earths* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 743-777 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/B978-0-12-813920-2.00008-8. ISBN 9780128139202. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128139202000088>
- [88] LEE, C. C. a SHUN DAR LIN. *Handbook of Environmental Engineering Calculations*. 2. vydání. McGraw-Hill, 2007. ISBN 9780071475839.
- [89] BRANDT, Malcolm J., K. Michael JOHNSON, Andrew J. ELPHINSTON a Don D. RATNAYAKA. Disinfection of Water. *Twort's Water Supply* [online]. Elsevier, 2017, 2017, s. 475-511 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/B978-0-08-100025-0.00011-9. ISBN 9780081000250. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081000250000119>
- [90] JABLONKOVÁ, Martina. *Využití ozonizace k intenzifikaci nitrifikačních a denitrifikačních procesů*. Ostrava, 2017. Disertační práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
- [91] LIN, Sheng H. a Chang L. WU. Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. *Water Research* [online]. 1996, **30**(8), 1851-1857 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/0043-1354(95)00329-0. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135495003290>
- [92] SCHROEDER, J.P., P.L. CROOT, B. VON DEWITZ, U. WALLER a R. HANEL. Potential and limitations of ozone for the removal of ammonia, nitrite, and yellow substances in marine recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering* [online]. 2011, **45**(1), 35-41 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2011.06.001. ISSN 01448609. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144860911000318>
- [93] KHUNTIA, Snigdha, Subrata Kumar MAJUMDER a Pallab GHOSH. Removal of Ammonia from Water by Ozone Microbubbles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2013, **52**(1), 318-326 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1021/ie302212p. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie302212p>
- [94] HAAG, W. Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment. *Water Research* [online]. 1984, **18**(9), 1125-1128 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/0043-1354(84)90227-6. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0043135484902276>
- [95] TANAKA, Junko a Masatoshi MATSUMURA. Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine. *Advances in Environmental Research* [online]. 2003, **7**(4), 835-845 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00079-5. ISSN 10930191. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1093019102000795>

- [96] LIN, Xiajing, Aili YANG, Guohe HUANG, Xiong ZHOU, Yuanyuan ZHAI, Xiujuan CHEN a Ed MCBEAN. Treatment of Aquaculture Wastewater through Chitin/ZnO Composite Photocatalyst. *Water* [online]. 2019, **11**(2) [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.3390/w11020310. ISSN 2073-4441. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4441/11/2/310>
- [97] OHAMA, Yoshihiko a Dionys VAN GEMERT, ed. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1007/978-94-007-1297-3. ISBN 978-94-007-1296-6.
- [98] REN, Hai-Tao, Yu LIANG, Xu HAN, Yong LIU, Song-Hai WU, He BAI a Shao-Yi JIA. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia by Ag₂O/TiO₂ (P25): New insights into selectivity and contributions of different oxidative species. *Applied Surface Science* [online]. 2020, **504** [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144433. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433219332490>
- [99] MURCIA MESA, Julie J., Lizeth G ARIAS BOLIVAR, Hugo Alfonso Rojas SARMIENTO, Elsa Giovanna Ávila MARTÍNEZ, César Jaramillo PÁEZ, Mayra Anabel LARA, José Antonio Navío SANTOS a María DEL CARMEN HIDALGO LÓPEZ. Urban wastewater treatment by using Ag/ZnO and Pt/TiO₂ photocatalysts. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, **26**(5), 4171-4179 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1007/s11356-018-1592-3. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-1592-3>
- [100] FAYED, Walied M.A., Riad H. KHALIL, Ghada R. SALLAM, Abdallah T. MANSOUR, Basem K. ELKHAYAT a Eglal A. OMAR. Estimating the effective level of Yucca schidigera extract for improvement of the survival, haematological parameters, immunological responses and Water quality of European seabass juveniles (*dicentrarchus labrax*). *Aquaculture Reports* [online]. 2019, **15** [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.aqrep.2019.100208. ISSN 23525134. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352513419300110>
- [101] YU, Xiaoxi, Elias DIMITRIOU, Sarantakos KONSTANTINOS, Vasiliki MARKOGIANNI a Dorita POLITI. EFFECTS OF YUCCA SHIDIGERA EXTRACT ON THE REDUCTION OF AMMONIA CONCENTRATION IN LAKE KOUMOUNDOUROU. *Journal of Ecological Engineering* [online]. 2015, **16**, 1-7 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.12911/22998993/59338. ISSN 2299-8993. Dostupné z: <http://www.journalssystem.com/jeeng/EFFECTS-OF-YUCCA-SHIDIGERA-EXTRACT-ON-THE-REDUCTION-OF-AMMONIA-CONCENTRATION-IN-LAKE-KOUMOUNDOUROU.59338.0.2.html>
- [102] OZTURK, Emrah a Nazire BAL. Evaluation of ammonia–nitrogen removal efficiency from aqueous solutions by ultrasonic irradiation in short sonication periods. *Ultrasonics Sonochemistry* [online]. 2015, **26**, 422-427 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.02.012. ISSN 13504177. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417715000449>

- [103] GHIMIRE, Umesh, Min JANG, Sokhee JUNG, Daeryong PARK, Se PARK, Hanchao YU a Sang-Eun OH. Electrochemical Removal of Ammonium Nitrogen and COD of Domestic Wastewater using Platinum Coated Titanium as an Anode Electrode. *Energies* [online]. 2019, **12**(5) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.3390/en12050883. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/5/883>
- [104] ZÖLLIG, Hanspeter, Cristina FRITZSCHE, Eberhard MORGENROTH a Kai M. UDERT. Direct electrochemical oxidation of ammonia on graphite as a treatment option for stored source-separated urine. *Water Research* [online]. 2015, **69**, 284-294 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.watres.2014.11.031. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004313541400801X>
- [105] LI, Liang a Yan LIU. Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **161**(2-3), 1010-1016 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.047. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408005918>
- [106] YAO, Jiachao, Yu MEI, Guanghua XIA, Yin LU, Dongmei XU, Nabo SUN, Jiade WANG a Jun CHEN. Process Optimization of Electrochemical Oxidation of Ammonia to Nitrogen for Actual Dyeing Wastewater Treatment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2019, **16**(16) [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.3390/ijerph16162931. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/16/2931>
- [107] YAO, Jiachao, Bingjun PAN, Ruxue SHEN, Tongbin YUAN a Jiade WANG. Differential control of anode/cathode potentials of paired electrolysis for simultaneous removal of chemical oxygen demand and total nitrogen. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **687**, 198-205 [cit. 2020-05-10]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.106. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719326749>
- [108] SRIKANTH, Sandipam, Manoj KUMAR, M.P. SINGH a B.P. DAS. Bioelectro Chemical Systems: A Sustainable and Potential Platform for Treating Waste. *Procedia Environmental Sciences* [online]. 2016, **35**, 853-859 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.102. ISSN 18780296. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878029616301918>
- [109] BROWN, Robert Keith, Falk HARNISCH, Thomas DOCKHORN a Uwe SCHRÖDER. Examining sludge production in bioelectrochemical systems treating domestic wastewater. *Bioresource Technology* [online]. 2015, **198**, 913-917 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.09.081. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415013607>
- [110] *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/C2017-0-03670-4. ISBN 9780128162040.

- [111] ROZENDAL, René A., Hubertus V.M. HAMELERS, Korneel RABAEY, Jurg KELLER a Cees J.N. BUISMAN. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* [online]. 2008, **26**(8), 450-459 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.tibtech.2008.04.008. ISSN 01677799. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167779908001595>
- [112] KUNTKE, P., T. H. J. A. SLEUTELS, M. RODRÍGUEZ ARREDONDO, S. GEORG, S. G. BARBOSA, A. TER HEIJNE, Hubertus V. M. HAMELERS a C. J. N. BUISMAN. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. 2018, **102**(9), 3865-3878 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1007/s00253-018-8888-6. ISSN 0175-7598. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00253-018-8888-6>
- [113] LOGAN, Bruce E., Bert HAMELERS, René ROZENDAL, et al. Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology †. *Environmental Science & Technology* [online]. 2006, **40**(17), 5181-5192 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/es0605016. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0605016>
- [114] LOGAN, Bruce E., Douglas CALL, Shaoan CHENG, Hubertus V. M. HAMELERS, Tom H. J. A. SLEUTELS, Adriaan W. JEREMIASSE a René A. ROZENDAL. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. *Environmental Science & Technology* [online]. 2008, **42**(23), 8630-8640 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/es801553z. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es801553z>
- [115] RODRÍGUEZ ARREDONDO, M., P. KUNTKE, A. W. JEREMIASSE, T. H. J. A. SLEUTELS, C. J. N. BUISMAN a A. TER HEIJNE. Bioelectrochemical systems for nitrogen removal and recovery from wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology* [online]. 2015, **1**(1), 22-33 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1039/C4EW00066H. ISSN 2053-1400. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EW00066H>
- [116] LIU, Ying, Mohan QIN, Shuai LUO, Zhen HE a Rui QIAO. Understanding Ammonium Transport in Bioelectrochemical Systems towards its Recovery. *Scientific Reports* [online]. 2016, **6**(1) [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1038/srep22547. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/srep22547>
- [117] QIN, Mohan, Hannah MOLITOR, Brian BRAZIL, John T. NOVAK a Zhen HE. Recovery of nitrogen and water from landfill leachate by a microbial electrolysis cell–forward osmosis system. *Bioresour. Technol.* [online]. 2016, **200**, 485-492 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.10.066. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415014698>
- [118] KUNTKE, P., P. ZAMORA, M. SAAKES, C. J. N. BUISMAN a H. V. M. HAMELERS. Gas-permeable hydrophobic tubular membranes for ammonia recovery in bioelectrochemical systems. *Environmental Science: Water Research & Technology* [online]. 2016, **2**(2), 261-265 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1039/C5EW00299K. ISSN 2053-1400. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5EW00299K>

- [119] RODRÍGUEZ ARREDONDO, Mariana, Philipp KUNTKE, Annemiek TER HEIJNE a Cees JN BUISMAN. The concept of load ratio applied to bioelectrochemical systems for ammonia recovery. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2019, **94**(6), 2055-2061 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1002/jctb.5992. ISSN 0268-2575. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5992>
- [120] WU, Xue a Oskar MODIN. Ammonium recovery from reject water combined with hydrogen production in a bioelectrochemical reactor. *Bioresource Technology* [online]. 2013, **146**, 530-536 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.130. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241301198X>
- [121] Microbial Electrochemical Technology [online]. Elsevier, 2019 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/C2017-0-00856-X. ISBN 9780444640529.
- [122] ZOU, Shiqiang a Zhen HE. Efficiently “pumping out” value-added resources from wastewater by bioelectrochemical systems: A review from energy perspectives. *Water Research* [online]. 2018, 131, 62-73 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.026. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135417310217>
- [123] KUNTKE, Philipp, Mariana RODRÍGUEZ ARREDONDO, Lakshminarastri WIDYAKRISTI, Annemiek TER HEIJNE, Tom H. J. A. SLEUTELS, Hubertus V. M. HAMELERS a Cees J. N. BUISMAN. Hydrogen Gas Recycling for Energy Efficient Ammonia Recovery in Electrochemical Systems. *Environmental Science & Technology* [online]. 2017, **51**(5), 3110-3116 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/acs.est.6b06097. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b06097>
- [124] BIANCHI, Lavinia, Kerry KIRWAN, Luca ALIBARDI, Marc PIDOU a Stuart R. COLES. Recovery of ammonia from wastewater through chemical precipitation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2019 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1007/s10973-019-09108-5. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-019-09108-5>
- [125] LI, X.Z., Q.L. ZHAO a X.D. HAO. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management* [online]. 1999, **19**(6), 409-415 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1016/S0956-053X(99)00148-8. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X99001488>
- [126] RYU, Hong-Duck, Daekeun KIM a Sang-Il LEE. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **156**(1-3), 163-169 [cit. 2020-05-13]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.010. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407017542>
- [127] *Ion exchange for dummies* [online]. In: . 2008, s. 1-9 [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Ion-Exchange-for-Dummies-RH.pdf>

- [128] PARŠCHOVÁ, Helena, Luděk JELÍNEK, Eva MIŠTOVÁ a Václav JANDA. Iontové a sorpční technologie v úpravě vody. *Sborník konference Pitná voda 2016* [online]. České Budějovice: W&ET Team, 2016, s. 111-119 [cit. 2020-05-14]. ISBN 978-80-905238-2-1. Dostupné z: <http://www.wet-team.cz/files/konference/2016/PV%20Tabor%20sbornik/27-Parschov%C3%A11.pdf>
- [129] PIVOKONSKÝ, Martin. *Úprava podzemních a povrchových vod - cyklus přednášek: 8. přednáška - Adsorpce při úpravě vody* [online]. In: . [cit. 2020-05-14]. Dostupné z: http://www.pivokonsky.wz.cz/UV/uprava_vod_8.pdf
- [130] JORGENSEN, Tony C a Laurence R WEATHERLEY. Continuous removal of ammonium ion by ion exchange in the presence of organic compounds in packed columns. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [online]. 2006, **81**(7), 1151-1158 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1002/jctb.1481. ISSN 0268-2575. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.1481>
- [131] HUO, Hanxin, Hai LIN, Yingbo DONG, Huang CHENG, Han WANG a Lixia CAO. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, **229-230**, 292-297 [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.001. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412006218>
- [132] GUPTA, V. K., H. SADEGH, M. YARI, R. Shahryari GHOSHEKANDI, B. MAAZINEJAD a M. CHAHARDORI. Removal of ammonium ions from wastewater: A short review in development of efficient methods. *Global Journal of Environmental Science and Management; Tehran* [online]. 2015, 1(2), 149–158. ISSN 23833572. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.7508/gjesm.2015.02.007>
- [133] CRUZ, Heidy, Paul LUCKMAN, Thomas SEVIOUR, Willy VERSTRAETE, Bronwyn LAYCOCK a Ilje PIKAAR. Rapid removal of ammonium from domestic wastewater using polymer hydrogels. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1) [cit. 2020-05-14]. DOI: 10.1038/s41598-018-21204-4. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-21204-4>
- [134] GUŠTIN, Simon a Romana MARINŠEK-LOGAR. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2011, **89**(1), 61-66 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.psep.2010.11.001. ISSN 09575820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582010001102>
- [135] TAO, Wendong a Anayo T. UKWUANI. Coupling thermal stripping and acid absorption for ammonia recovery from dairy manure: Ammonia volatilization kinetics and effects of temperature, pH and dissolved solids content. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **280**, 188-196 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.119. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715008281>

- [136] UKWUANI, Anayo T. a Wendong TAO. Developing a vacuum thermal stripping – acid absorption process for ammonia recovery from anaerobic digester effluent. *Water Research* [online]. 2016, **106**, 108-115 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.054. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416307308>
- [137] DUBE, P.J., M.B. VANOTTI, A.A. SZOGI a M.C. GARCÍA-GONZÁLEZ. Enhancing recovery of ammonia from swine manure anaerobic digester effluent using gas-permeable membrane technology. *Waste Management* [online]. 2016, **49**, 372-377 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.12.011. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X15302452>
- [138] MONDOR, M., L. MASSE, D. IPPERSIEL, F. LAMARCHE a D.I. MASSÉ. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(15), 7363-7368 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.12.039. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407000624>
- [139] IPPERSIEL, D., M. MONDOR, F. LAMARCHE, F. TREMBLAY, J. DUBREUIL a L. MASSE. Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping. *Journal of Environmental Management* [online]. 2012, **95**, S165-S169 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.026. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479711001812>
- [140] YANG, Xing, Hongjiao PANG, Jianhua ZHANG, Audra LIUBINAS a Mikel DUKE. Sustainable waste water deammonification by vacuum membrane distillation without pH adjustment: Role of water chemistry. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **328**, 884-893 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.104. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717312536>
- [141] CHRISTIAENS, Marlies E.R., Sylvia GILDEMYN, Silvio MATASSA, Tess YSEBAERT, Jo DE VRIEZE a Korneel RABAEY. Electrochemical Ammonia Recovery from Source-Separated Urine for Microbial Protein Production. *Environmental Science & Technology* [online]. 2017, **51**(22), 13143-13150 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/acs.est.7b02819. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b02819>
- [142] WU, Xue a Oskar MODIN. Ammonium recovery from reject water combined with hydrogen production in a bioelectrochemical reactor. *Bioresource Technology* [online]. 2013, **146**, 530-536 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.130. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241301198X>
- [143] ZOU, Shiqiang, Mohan QIN, Yann MOREAU a Zhen HE. Nutrient-energy-water recovery from synthetic sidestream centrate using a microbial electrolysis cell - forward osmosis hybrid system. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, **154**, 16-25 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.03.199. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617306662>

- [144] RODRÍGUEZ ARREDONDO, Mariana, Philipp KUNTKE, Annemiek TER HEIJNE, Hubertus V.M. HAMELERS a Cees J.N. BUISMAN. Load ratio determines the ammonia recovery and energy input of an electrochemical system. *Water Research* [online]. 2017, **111**, 330-337 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2016.12.051. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135416309952>
- [145] PRESSLEY, Thomas A., Dolloff F. BISHOP a Stephanie G. ROAN. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination. *Environmental Science & Technology* [online]. 1972, **6**(7), 622-628 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1021/es60066a006. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60066a006>
- [146] HALIM, Azhar Abdul, Hamidi Abdul AZIZ, Megat Azmi Megat JOHARI a Kamar Shah ARIFFIN. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. *Desalination* [online]. 2010, **262**(1-3), 31-35 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.036. ISSN 00119164. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916410003516>
- [147] BECKINGHAUSEN, Aubrey, Monica ODLARE, Eva THORIN a Sebastian SCHWEDE. From removal to recovery: An evaluation of nitrogen recovery techniques from wastewater. *Applied Energy* [online]. 2020, **263** [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114616. ISSN 03062619. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261920301288>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Význam	Jednotka
AEM	Aniontově výměnná membrána	
AGM	membránová destilace se vzduchovou komorou	
ANA	anaerobní oxidace amoniaku	
anorg.	anorganický	
AOA	ammonia oxidizing archea	
AOB	ammonia oxidizing bacteria	
atm	atmosféra (1 atm = 101 325 Pa)	
ATP	adenosin-tri-fosfát	
BES	bioelektrochemický systém	
BSK	biochemická spotřeba kyslíku	[mg O ₂ /l]
CEM	kationtově výměnná membrána	
CNT	carbon nanotube – uhlíková membrána	
ČOV	čistírna odpadních vod	
DCMD	membránová destilace s přímým kontaktem	
DNA	dioxyribonukleová kyselina	
DO	disociovaný kyslík	
ED	elektrodialýza	
FO	dopředná osmóza	
HFM	membrána z dutého vlákna	
CHS	chemická spotřeba kyslíku	[mg O ₂ /l]
CHS	chemická spotřeba kyslíku na jednotku dusíku	
MAP	magnesium ammonia phosphate	
MD	membránová destilace	
MDC	mikrobiální desalinační článek	
MEC	mikrobiální elektrolytický článek	
MFC	mikrobiální palivový článek	
MZ	mikrovlonné záření	
N _{amon}	amoniakální dusík	
NOB	bakterie oxidující dusitany	
OMBR	bioreaktor s osmotickou membránou	
org.	organický	
OV	odpadní voda	
pH	potenciál vodíku	[-]
PNS	purpurové fosforové bezsírné bakterie	
PPB	purpurové fosforové bakterie	
SGMD	membránová destilace s vhněcím plynem	
SHARON	Single reactor system for High Ammonium	
TAN	celkové množství amoniakálního dusíku	[mg/l]
TAnMBr	termofilického anaerobního membránového bioreaktoru	
TMCS	trans-membránová chemisorpce	
UV	ultrafialové záření	
VMD	vakuová membránová destilace	

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 – Vzorec molekuly amoniaku. Úhel mezi atomy vodíku je $107,8^\circ$ [2].	10
Obr. 2.2 – Množství vyrobeného amoniaku celosvětově [9].	11
Obr. 2.3 – Znázornění reakcí v koloběhu dusíku [3].	13
Obr. 3.1 – Podíl nedisociovaného a disociovaného amoniaku ve vodě v závislosti na pH [7].	14
Obr. 4.1 – Schéma rozdělení metod dle jejich technologického principu.	17
Obr. 4.2 – Rozdělení metod pro separaci amoniaku na konvenční a progresivní.	18
Obr. 4.3 – Rozdělení metod dle schopnosti odstranit nebo recyklovat amoniak.	18
Obr. 4.4 – Schéma reakcí při konvenční nitrifikaci a denitrifikaci [23].	19
Obr. 4.5 – Schéma procesu anammox s využitím metody SHARON [34].	22
Obr. 4.6 – Rozpustnost amoniaku ve vodě v závislosti na teplotě [51].	26
Obr. 4.7 – Návrh reálné konstrukce stripovací jednotky od společnosti Sultrade [46].	27
Obr. 4.8 – Experimentální schéma oběhového reaktoru s tryskou [59].	30
Obr. 4.9 – Experimentální schéma aerocyklónového reaktoru s rozprašováním [61].	31
Obr. 4.10 – Experimentální schéma systému pro stripování s rotující kolonou [63].	32
Obr. 4.11 – Schéma přechodu amoniaku přes makroporézní hydrofobní membránu [64].	32
Obr. 4.12 – Schéma stripovacího systému s využitím zeolitů [55].	33
Obr. 4.13 – Znázornění propustnosti jednotlivých základních membránových metod [68].	34
Obr. 4.14 – Porovnání principů FO (dopředná osmóza) a RO (reverzní osmóza) [71].	35
Obr. 4.15: Schéma systému FO/RO [73].	36
Obr. 4.16 – Schéma OMBR pro recyklaci amoniaku [70].	37
Obr. 4.17 – Schématické znázornění konfigurací membránové destilace [76].	38
Obr. 4.18 – Schéma vzniku síranu amonného přes membránové vlákno [79].	39
Obr. 4.19 – Ilustrace typického membránového kontaktoru [79].	39
Obr. 4.20 – Proces chlorování do bodu zlomu jako závislost koncentrace chlóru a hmotnostního poměru chlóru s amoniakem [88].	41
Obr. 4.21 – Znázornění reakcí při fotokatalytické oxidaci podle Ren a kol. [98].	45
Obr. 4.22 – Tvorba dusíkatých produktů při fotokalytické oxidaci [98].	45
Obr. 4.23 – Závislost koncentrace amoniakálního dusíku na čase pro různá napětí [103].	48
Obr. 4.24 – Principiální schéma metod a) MFC a b) MEC [70].	52
Obr. 4.25 – Experimentální schéma procesu využívajícího elektrolýzu a TMCS [123].	53
Obr. 4.26 – Různé druhy krystalů vysrážených struvitů [124].	55