



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

## RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

RECYCLING OF PHOSPHORUS FROM WASTE WATER

### BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Matěj Szotkowski

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.

BRNO 2019



# Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	<b>Matěj Szotkowski</b>
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	<b>Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2018/19

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:

## **Recyklace fosforu z odpadních vod**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

S rostoucí populací roste poptávka po surovinách včetně hnojiv, čímž je zvyšována spotřeba přírodních zásob fosforu. Odhaduje se, že při současné spotřebě fosforu, můžou být jeho přírodní zdroje do 100 let kompletně vyčerpány. Je tedy důležité zaměřit se na možnost jeho recyklace a opětovného využití. Jedním ze zdrojů pro znovuzískávání fosforu jsou odpadní vody. Práce je zaměřena na seznámení se s problematikou v oblasti recyklace fosforu z odpadních vod. Důraz je kladen na prozkoumání možností znovuzískání fosforu z odpadních vod, jeho koncentrování a proměnu ve využitelnou formu, např. hnojivo ve formě struvitu. Bylo by vhodné se zamyslet i nad ekonomickou stránkou, zda je a budoucnosti bude ekonomicky přijatelné investovat do dané technologie.

### **Cíle bakalářské práce:**

- Seznámit se obecně s metodami znovuzískávání fosforu z odpadních surovin, zejména z odpadních vod.
- Udělat rešerši metod znovuzískávání fosforu a posoudit jejich využitelnost. Posouzení výhod a nevýhod jednotlivých metod a dohledání realizací těchto technologií.
- Zhodnocení ekonomické stránky procesu (např. využití iontové výměny a následného srážení ve formě struvitu) nebo jiného zvoleného procesu recyklace fosforu z odpadních vod.
- Zhodnocení rešeršně získaných poznatků.

**Seznam doporučené literatury:**

MELIA, Patrick M., Andrew B. CUNDY, Saran P. SOHI, Peter S. HOODA a Rosa BUSQUETS. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. Chemosphere. 2017, 186, 381-395. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.089. ISSN 00456535.

PENG, Lihong, Hongliang DAI, Yifeng WU, Yonghong PENG a Xiwu LU. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. Chemosphere. 2018, 197, 768-781. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.098. ISSN 00456535.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

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

---

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

## **ABSTRAKT**

Cílem předložené bakalářské práce je zpracovat přehled metod sloužících k recyklaci fosforu z odpadních surovin, primárně pak z odpadních vod. Úvod práce je věnován problematice spojené se zdroji fosforu, jejich využitím a legislativní stránce recyklace fosforu. Dále jsou rozebrány fyzikálně-chemické a biologické metody recyklace fosforu z odpadních vod a produktů jejich dalšího zpracování v ČOV. Tato část obsahuje popis metod znovuzískávání fosforu, výsledných produktů a realizovaných technologií. Dále je proveden i stručný souhrn k recyklaci fosforu z dalších odpadních surovin obsahujících fosfor a metodám používaným k jeho recyklaci. Následuje vypracovaná ekonomická analýza vybrané metody (PASCH), a to včetně popisu legislativy, zpracovatelského závodu a jednotlivých nákladů spojených s touto metodou. Poznatky získané a shromážděné při tvorbě práce jsou dále diskutovány a shrnuty v závěru.

## **ABSTRACT**

The focus of this thesis is to create an overview of methods that are used to recycle phosphorus from waste products, primarily from wastewater. The first section of the thesis is dedicated to problems stemming from the limitations of phosphorus resources, their usage and legislative background of phosphorus recycling. Next the physicochemical and biological methods of phosphorus recycling from wastewater and products of its further processing in WWTP are addressed. This part of the thesis contains description of phosphorus recycling methods, their final products and implemented technologies. Brief review regarding the recycling of phosphorus from other waste products including the description of implemented methods follows. In the subsequent part the economic analysis of a chosen phosphorus recycling method (PASCH) is conducted. In the analysis the legislation, processing plant and individual expenditures connected with the method are described. Findings obtained and gathered during the process of the thesis creation are discussed and summarized in the conclusion.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fosfor, odpadní vody, odpadní materiály, recyklace, hnojiva, biodostupnost

## **KEYWORDS**

Phosphorus, wastewater, waste product, recycling, fertilizers, bioavailability

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

SZOTKOWSKI, M. Recyklace fosforu z odpadních vod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 71 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Vladimír Brummer, Ph. D.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci „Recyklace fosforu z odpadních vod“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Brummera, Ph. D. a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne 23. května 2019

.....  
Matěj Szotkowski

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych zde poděkoval panu Ing. Vladimíru Brummerovi Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, za jeho konzultace, čas, přínosné rady, zpětnou vazbu a veškerou jeho vynaloženou trpělivost.



# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
1.1 RECYKLACE .....	12
1.2 ODPADNÍ VODY.....	12
1.3 HNOJIVO .....	12
1.4 BIODOSTUPNOST.....	12
<b>2 FOSFOR A JEHO ZDROJE</b> .....	<b>13</b>
2.1 ROLE FOSFORU V ORGANISMECH.....	13
2.2 OBLASTI VYUŽITÍ FOSFORU .....	13
2.2.1 Hnojiva obsahující fosfor .....	14
2.2.2 Další využití fosforu.....	14
2.3 ZDROJE FOSFORU .....	15
2.4 ZTRÁTY FOSFORU BĚHEM BIOGEOCHEMICKÉHO CYKLU .....	17
2.5 ANTROPOGENNÍ EUTROFIZACE .....	18
<b>3 ODPADNÍ VODY</b> .....	<b>19</b>
3.1 ZDROJE A FORMY FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH .....	19
3.2 KONCENTRACE FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH.....	19
3.2.1 Metody snižování koncentrace fosforu v dnešních ČOV .....	20
3.3 DUSÍK V ODPADNÍCH VODÁCH.....	20
3.4 TĚŽKÉ KOVY V ODPADNÍCH VODÁCH .....	21
<b>4 LEGISLATIVNÍ STRÁNKA RECYKLACE FOSFORU</b> .....	<b>22</b>
4.1 LEGISLATIVNÍ REGULACE KONCENTRACE FOSFORU VE VÝSTUPU Z ČOV .....	22
4.2 REGULACE POUŽITÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ .....	23
4.3 REGULACE V OBLASTI PRODEJE A MARKETINGU RECYKLOVANÉHO PRODUKTU .....	24
4.3.1 Hnojivo nebo odpad .....	24
4.3.2 Organické zemědělství .....	24
4.4 DŮSLEDKY LEGISLATIVNÍCH OPATŘENÍ .....	25
<b>5 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD</b> .....	<b>26</b>
5.1 CHEMICKÉ SRÁŽENÍ SLOUČENIN FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD .....	26
5.2 PRODUKTY CHEMICKÉHO SRÁŽENÍ PŘI RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD .....	26
5.2.1 Struvit.....	26
5.2.2 Hydroxylapatit (HA) .....	27
5.3 ADSORPCE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD .....	28
5.3.1 Adsorbenty zkoumané pro adsorpci fosforu z odpadních vod .....	29
5.4 REALIZOVANÉ TECHNOLOGIE RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD .....	30
5.4.1 Technologie využívající separace moči od dalších metabolických odpadů .....	30
5.4.2 Recyklace fosforu ze supernatantu.....	31
<b>6 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD</b> .....	<b>33</b>
6.1 METODA LOUŽENÍ FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD POMOCÍ KYSELIN .....	33
6.1.1 Realizované technologie z oblasti loužení fosforu z čistírenských kalů pomocí kyselin .....	34
6.1.2 Realizované technologie z oblasti loužení fosforu z kalového popela pomocí kyselin ..	35
6.2 METODA LOUŽENÍ FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD POMOCÍ ZÁSAD .....	36

6.3	TERMO-CHEMICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD .....	36
6.3.1	Realizované technologie z oblasti recyklace fosforu z kalového popela pomocí termo- chemických metod .....	37
6.4	TERMO-ELEKTRICKÝ PROCES RECYKLACE FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD .....	38
<b>7</b>	<b>BIOLOGICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD A PRODUKTŮ JEJICH DALŠÍHO ZPRACOVÁNÍ .....</b>	<b>39</b>
7.1	ENHANCED BIOLOGICAL PHOSPHORUS REMOVAL (EBPR) .....	39
7.1.1	Realizované technologie z oblasti termického zpracování kalů z ČOV využívajících EBPR .....	40
7.2	VYUŽITÍ ŘAS A VODNÍCH MIKROORGANISMŮ K RECYKLACI FOSFORU .....	40
7.2.1	Současný stav využití řas a mikroorganismů k recyklaci fosforu .....	40
7.2.2	Aplikace mělkých oxidačních nádrží při recyklaci fosforu pomocí řas a mikroorganismů .....	41
7.2.3	Využití ukotvených řas k recyklaci fosforu .....	41
7.3	BIOLOGICKÉ LOUŽENÍ FOSFORU .....	41
7.4	VYUŽITÍ MAKROFYT K RECYKLACI FOSFORU .....	42
7.5	BIOLOGICKÁ PRECIPITACE STRUVITU .....	42
<b>8</b>	<b>DALŠÍ ODPADNÍ SUROVINY VHODNÉ K RECYKLACI FOSFORU .....</b>	<b>43</b>
8.1	KONCENTRACE FOSFORU V DALŠÍCH ODPADNÍCH SUROVINÁCH .....	43
<b>9</b>	<b>METODY RECYKLACE FOSFORU Z DALŠÍCH ODPADNÍCH SUROVIN .....</b>	<b>44</b>
9.1	METODA FYTOEXTRAKCE FOSFORU Z ODPADNÍCH SUROVIN .....	44
9.2	METODA ADSORPCE FOSFORU Z ODPADNÍCH SUROVIN NA BIOCHAR .....	44
9.3	VYUŽITÍ UKOTVENÝCH ŘAS K RECYKLACI FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD VYPOUŠTĚNÝCH DO MOŘÍ A OCEÁNŮ .....	45
9.4	KOMPOSTOVÁNÍ ODPADNÍCH SUROVIN .....	45
9.4.1	Kompostování odpadních surovin s využitím žížal .....	45
<b>10</b>	<b>ZHODNOCENÍ EKONOMICKÉ STRÁNKY VYBRANÉHO PROCESU RECYKLACE FOSFORU .....</b>	<b>47</b>
10.1	VYBRANÝ PROCES RECYKLACE FOSFORU – PASCH .....	47
10.1.1	Zdůvodnění výběru procesu PASCH .....	47
10.1.2	Mechanismus recyklace fosforu využívaný v procesu PASCH .....	48
10.2	UVAŽOVANÝ ZPRACOVATELSKÝ ZÁVOD VYUŽÍVAJÍCÍ PROCES PASCH .....	49
10.3	NÁKLADY NA VÝSTAVBU A PROVOZ ZÁVODU VYUŽÍVAJÍCÍHO PROCES PASCH .....	50
10.4	EXTERNALITY RECYKLACE FOSFORU .....	52
10.5	SPECIFICKÉ LEGISLATIVNÍ OMEZENÍ .....	53
10.5.1	Přeprava odpadního materiálu .....	53
10.6	SHRNUTÍ EKONOMICKÉHO ZHODNOCENÍ PROCESU PASCH .....	53
<b>11</b>	<b>DISKUZE .....</b>	<b>55</b>
<b>12</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>58</b>
<b>13</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>59</b>
<b>14</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>67</b>
<b>15</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>70</b>
<b>16</b>	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>71</b>

## ÚVOD

Pro velké množství živých organismů je fosfor důležitý například při přechovávání genetických informací, díky své roli v energetickém metabolismu nebo při tvorbě kostí [37]. Člověk potřebuje ke svému přežití vcelku malé množství, které odpovídá ~1,2 g P/os. za období jednoho dne [9].

Během růstu rostlin je výskyt dostupného fosforu limitujícím faktorem a při jeho nedostatku rostlina nedosahuje optimálního vzrůstu. Přirozený výskyt fosforu v půdách by nebyl pro dnešní zemědělský průmysl zdaleka dostačující. Jeho koncentrace v půdách je proto uměle zvyšován hnojivy, která fosfor obsahují. Hnojiva jsou v současné době vyráběna hlavně z fosforu, který se získává z vytěžených hornin [61]. Ročně se ve světě odhadem použije téměř  $20 \times 10^6$  t P ve formě hnojiv [56].

Pro země Evropské unie (EU) vyvstávají ve spojitosti se získáváním fosforu tři hlavní problémy. Těmi jsou eventuální vyčerpání nerostných zásob obsahujících diskutovaný prvek, znečištění těženého nerostu těžkými kovy a riziko plynoucí z geografického umístění těchto ložisek.

Odhady délky období, po které bude možno získávat dostatečné množství fosforu pomocí těžby hornin obsahujících tento prvek, se liší. Absence shody je způsobena velkým množstvím neznámých parametrů potřebných k provedení odhadu. Příkladem jsou zmíněné nejasnosti v budoucím vývoji spotřeby fosforu, nedostatečné informace o velikosti a kvalitě momentálně využívaných ložisek nebo možnost nalezení nových lokalit bohatých na horniny obsahující fosfor. Konkrétně se pak odhady časového intervalu do vyčerpání zásob pohybují v rozmezí od 30 po 400 let [9]. Samotné vyčerpání zásob fosfor obsahujících hornin je jeden z hlavních důvodů, proč je třeba v krátkodobém až střednědobém horizontu hledat a najít alternativní zdroje fosforu.

Významným problémem pro EU je geografické umístění nalezišť hornin obsahujících fosfor. Hlavní oblasti těžby se totiž nacházejí buď v zemích s vysokou domácí poptávkou (USA, Čína) nebo v potenciálně politicky nestabilních oblastech (Maroko, Západní Sahara) [44].

Dále je třeba zmínit znečištění těžených hornin těžkými kovy jako jsou U, Cd a Th. Například německé Spolkové ministerstvo životního prostředí, ochrany přírody a bezpečnosti reaktorů odhaduje, že díky hnojivům využívajícím minerální fosfor se ročně dostane pouze v Německu do půd na 160 t uranu [37]. Z tohoto a dalších dříve zmíněných důvodů se v poslední době objevuje poptávka po alternativních zdrojích fosforu vhodných k výrobě hnojiv.

Výskyt značného množství fosforu v komunálních a průmyslových odpadních vodách je dlouhodobě znám. Odhaduje se, že světová populace ročně vyloučí okolo  $3 \times 10^6$  t P [61]. V rámci ČOV je z těchto vod fosfor odstraňován za účelem ochrany vodních ekosystémů před eutrofizací. Produktem většiny dnes používaných metod je ale fosfor nevhodný k dalšímu zemědělskému použití. Jedním z možných alternativních zdrojů proto mohou být odpadní vody zpracované metodami, které umožní získání fosforu použitelného jako hnojivo.

Kromě odpadních vod je nutné uvažovat i o dalších odpadních surovinách. Množství fosforu nacházející se v surovinách jako jsou zvířecí hnůj a kaly z chovatelské produkce, voda vyplavená z polí, zbytky potravin a odpad z potravinářského průmyslu je dokonce až 5× větší než v odpadních vodách [59]. Významným problémem v této oblasti je neexistující infrastruktura, do které by se dala recyklace fosforu zakomponovat.

## DEFINICE A VYMEZENÍ POJMŮ

### 1.1 Recyklace

Recyklace, jak ji definuje směrnice Evropského parlamentu 2008/98/EC [12], je jakýkoliv proces, kterým jsou odpadní materiály znovu zpracovány do produktů, materiálů nebo látek, ať už s původním nebo jiným využitím. Zahrnuje znovu využití organického materiálu, ale už ne využití za účelem získání energie nebo zpracování do materiálů, které mají být dále použity jako paliva nebo zásypový materiál.

### 1.2 Odpadní vody

Odpadní vody jsou definovány v ustanovení § 38 odst. 1 č. 254/2001 Sb, ve znění jeho pozdějších úprav [81]. Tento zákon je definuje jako vody použité v obytných, průmyslových, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních a dopravních prostředcích, které mají změněnou jakost (složení nebo teplotu) a mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Jako odpadní vody se dále považují směsi zmíněných vod s vodou dešťovou, odtoky z výše popsaných staveb, zařízení nebo dopravních prostředků a průsakové vody ze skládek a odkališť. O odpadní vody se nejedná, pokud jsou zpětně využity pro potřeby organizace, která je vyprodukovala nebo odtékají do vod důlních.

### 1.3 Hnojivo

Hnojivo, jak vyplývá z nařízení Evropského parlamentu a rady č. 2003/2003 [48], je materiál, jehož hlavní funkcí je poskytovat rostlinám živiny. Primární živiny jsou dusík, fosfor a draslík, sekundární pak vápník, horčík, sodík a síra. Hnojiva se dále dělí podle obsahu živin na jednosložková (je deklarován obsah pouze jedné z primárních živin) a vícesložková (je deklarován obsah alespoň dvou hlavních živin).

### 1.4 Biodostupnost

Ne všechny formy fosforu je z pohledu rostlin možno přijmout a využít ke svému růstu. Pokud je sloučenina nebo látka rostlinami využitelná, lze ji označit jako biodostupnou. Množství biodostupného fosforu v hnojivu je pak lepším ukazatelem jeho praktické využitelnosti rostlinami než celkové množství fosforu v hnojivu přítomné.

Biodostupnost látek se posuzuje experimentálně, a to za použití chemických extrahovadel, nebo přímými pokusy na rostlinách. Rozsahy pokusů na rostlinách se liší a pohybují se na úrovni několika květináčů až po celá pole. Biodostupnost je spjata s rozpustností a schopností látky solubilizovat. Obě vlastnosti jsou ovlivněny řadou s půdou spjatých faktorů jako je například pH [44]. Pro zajištění dostatečné vypovídající hodnoty experimentu je třeba do něj zahrnout různorodé půdní typy.

## 2 FOSFOR A JEHO ZDROJE

Tento prvek s chemickou značkou P byl poprvé objeven a pojmenován v roce 1669 alchymistou a obchodníkem H. Brandem. Ten srážením par vzniklých při zahřívání koncentrované moči smíchané s pískem získal bílou pevnou látku svítící ve tmě a samovolně se vzněcující na vzduchu. Látka, kterou získal byla jednou z forem fosforu, konkrétně bílý fosfor [24]. Důležitost fosforu pro metabolické pochody zůstala neznámá až do roku 1906, kdy H. Harden a W.J. Young pozorovali skokové urychlení fermentace cukru kvasinkami po přidání rozpustného fosfátu [28].

### 2.1 Role fosforu v organismech

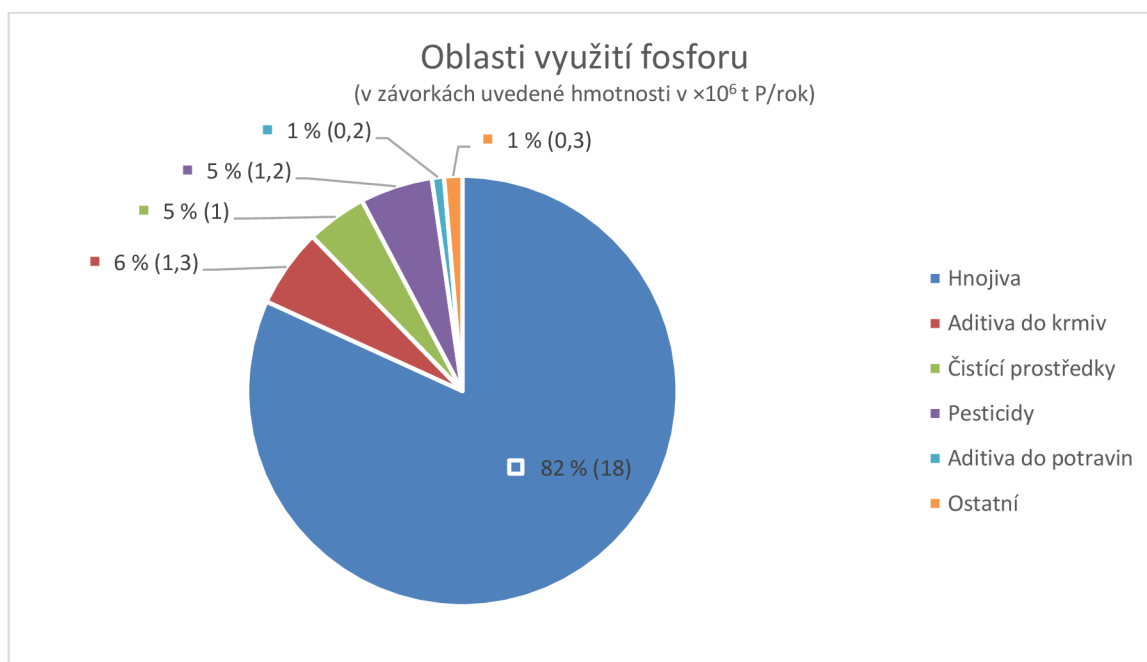
Unikátnost fosforu (ve formě fosfátů) spočívá v jeho schopnosti přenášet energii na různých úrovních v celé biosféře. Tato vlastnost vychází z jeho elektronové konfigurace, kde jeden z 3s nebo 3p elektronů může být přesunut do 3d orbitalu [11]. Díky tomuto elektronu je  $PO_4$  flexibilní, reaktivní a dokáže se lehce přizpůsobit různým strukturám a funkcím v organismech. [24].

Z mnoha úloh, které fosfor v živých organismech zastává, lze jmenovat několik následujících. Fosfor hraje významnou roli při přenosu genetických informací, kdy spolu s cukry tvoří důležitou strukturální součást obou DNA i RNA [43]. Další z rolí, kterou fosfor zastupuje, je v oblasti energetického metabolismu, konkrétně se na něm podílí svou účastí v ATP-ADP cyklu [43].

V problematice rostlinné produkce hraje další velmi významnou roli. Podílí se na fotosyntéze, energetickém metabolismu, rostlinném dýchání, podporuje počáteční formaci a růst kořenů, zlepšuje kvalitu plodů, zefektivňuje metabolismus vody, zvyšuje šanci na úspěšné přezimování a urychluje vývoj rostlin [52].

### 2.2 Oblasti využití fosforu

Hnojiva jsou dlouhodobě oblastí s největší spotřebou fosforu. Zatímco fosfor má i další klíčové aplikace ať už v chemickém průmyslu, potravinářství nebo hutnictví, přibližně 80 % veškerého získaného fosforu najde své využití v produkci hnojiv. Hlavní oblasti využití fosforu jsou znázorněny v grafu na Obrázku 1 [59].



Obr. 1 Podíl jednotlivých oblastí na celkové spotřebě fosforu [59]

### 2.2.1 Hnojiva obsahující fosfor

Historicky byla koncentrace biodostupného fosforu v půdách limitujícím faktorem pro velikost objemu rostlinné produkce. Některé z prvních civilizací se proto vyvinuly v oblastech, kde existovaly určité přirozené podpůrné mechanismy pro doplňování fosforu do půd, čímž byla zajištěna jejich dlouhodobá vysoká úrodnost. Jako příklad lze uvést pravidelné zaplavitování oblastí v okolí toku řek Indus a Nil [59].

V dnešní době, kdy je potřeba zajistit stálou vysokou produkci levných potravin, je tato problematika o to důležitější. Přirozený výskyt fosforu v půdách by nebyl pro dnešní zemědělský průmysl zdaleka dostačující. Jeho koncentrace v půdách je proto uměle zvyšována hnojivy, která fosfor obsahují [61].

V Tabulce 1 jsou uvedeny některé z důležitých fosforečných hnojiv. Tyto hnojiva se dají dále kombinovat se sloučeninami N, K, nebo S pro tvorbu komplexních hnojiv [26].

Tab. 1 Významná hnojiva obsahující fosfor [26]

Název	Vzorec	Poznámka
Dihydrogenfosforečnan amonný	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	zdroj N i P
Dihydrogenfosforečnan diamonný	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	zdroj N i P
Dihydrogenfosforečnan vápenatý (podle čistoty jednoduchý, dvojitý nebo trojitý superfosfát)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	zdroj P
Hydrogenfosforečnan vápenatý	$\text{CaHPO}_4$	zdroj P

### 2.2.2 Další využití fosforu

Z konkrétních oblastí použití, mimo produkci hnojiv, byly vybrány a v následujících dvou tabulkách (Tab. 2 a Tab. 3) popsány využití některých významných sloučenin fosforu.

Tab. 2 Fosforečnany a jejich použití mimo zemědělství část 1. [40], [51], [31]

Použití	Název	Chemický vzorec
<ul style="list-style-type: none"> <li>• zadržování vody v masných výrobcích</li> <li>• změkčovač vody v pracích prostředcích</li> <li>• emulzifikátor</li> <li>• retardér hoření</li> </ul>	Trifosforečnan pentasodný	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• emulzifikátor</li> <li>• zahušřovadlo</li> <li>• zadržování vody v masných výrobcích</li> <li>• součást produktů zubní hygieny (redukce tvorby zubního kamene)</li> </ul>	Difosforečnan tetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• kypřidlo</li> <li>• zadržování vody v masných výrobcích</li> <li>• navázáním železa zabraňuje černání produktů z brambor</li> </ul>	Dihydrogendifosforečnan disodný	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• zinečnaté fosfátování ocelí</li> <li>• zinečnato vápenaté fosfátování ocelí</li> </ul>	Dihydrogenfosforečnan zinečnatý	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• zinečnato vápenaté fosfátování ocelí</li> <li>• kypřidlo</li> <li>• aditivum do krmiv dobytka</li> </ul>	Dihydrogenfosforečnan vápenatý	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• manganaté fosfátování ocelí</li> </ul>	Dihydrogenfosforečnan manganatý	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

Tab. 3 Fosforečnany a jejich použití mimo zemědělství část 2. [40], [51], [31]

Použití	Název	Chemický vzorec
<ul style="list-style-type: none"> <li>• retardér hoření</li> <li>• aditivum do rekonstituovaného a homogenizovaného tabáku</li> </ul>	Hydrogenfosforečnan diamonný	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
<ul style="list-style-type: none"> <li>• retardéry hoření</li> <li>• herbicidy</li> <li>• insekticidy</li> <li>• rozpouštědla</li> <li>• plastifikátory</li> </ul>	Organofosfáty	Široká skupina chemických sloučenin – estery kyseliny fosforečné

### 2.3 Zdroje fosforu

Historicky pocházela většina fosforu z guána. Guáno, nahromaděný trus mořských ptáků nebo netopýřů, se nachází v množstvích dostačujících pro těžbu pouze na několika místech na světě [59].

Z důvodů zvyšující se poptávky začaly být využívány i naleziště minerálního fosforu, která jsou v dnešní době jeho hlavním zdrojem.

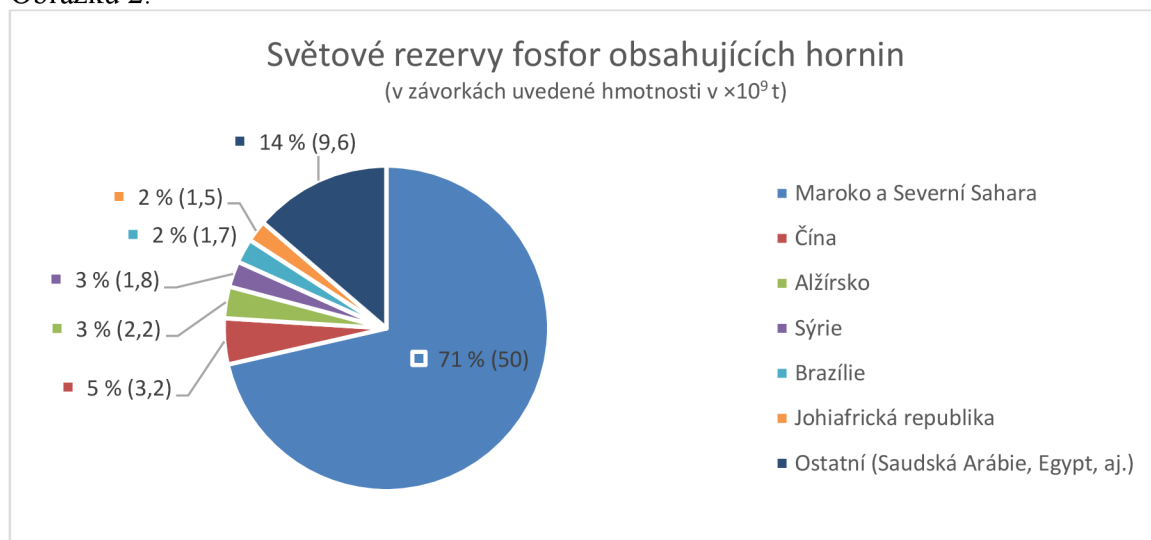
Horniny obsahující fosfor jsou primárně dvojího původu, jedná se o horniny vyvřelé a usazené. Usazené horniny jsou svým objemem významnější a jejich ložiska vznikala procesem fosfogeneze v časovém rozpětí až několika milionů let. Proces fosfogeneze stále pokračuje v oblastech u západního pobřeží Jižní Afriky a obou Amerik. Rychlost tohoto procesu je však tak nízká, že z pohledu obnovitelnosti fosforu nehraje prakticky žádnou roli a fosfor tak lze označit jako neobnovitelnou surovinu [24].

V roce 2018 dosáhl objem vytěžených fosfor obsahujících hornin téměř  $150 \times 10^6$  t (objem těžby v Číně není zahrnut z důvodu nespolehlivosti dat, analytici odhadují  $80\text{--}85 \times 10^6$  t) [34]. Koncentrace fosforu v těchto horninách se pohybuje na úrovni 5–9 % a v poslední době je pozorována její klesající tendence [59].

Odhady velikosti zásob a tím i horizont jejich vyčerpání se různí a většinou se pohybují v rozmezích 30–400 let [9]. Důvody pro tak široký rozptyl jsou mimo jiné například nejistota obklopující velikost a kvalitu světových zásob nebo rozcházející se odhady budoucího vývoje poptávky po fosforu. Jisté ale je, že dostupnost a kvalita zdrojů se bude zhoršovat, což do budoucna povede ke zvyšujícím se cenám hnojiv [59].

Dalším významným problémem spojeným s ložisky minerálního fosforu je jejich geografická koncentrovanost. Jediná využívaná ložiska v EU se nacházejí ve Finsku a svou velikostí nejsou zdaleka dostatečná [59]. Země Evropské unie jsou proto nuceny 90 % potřebného fosforu dovážet. Tato závislost na importu činí evropský zemědělský sektor zranitelným vůči cenovým manipulacím a výpadkům dodávek. To představuje výrazný problém v oblasti udržitelnosti vysokého objemu zemědělské produkce. Odhaduje se totiž, že za 30–50 % objemu sklizených plodin jsou odpovědny právě hnojiva [27].

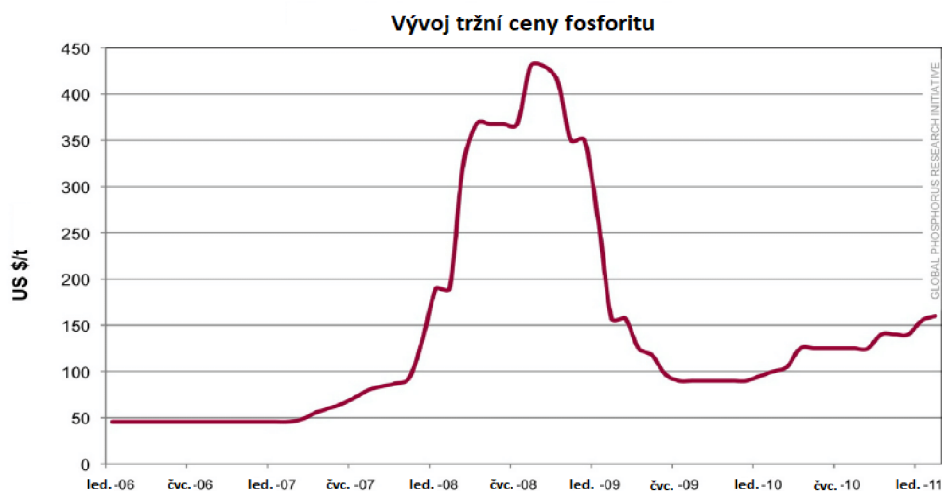
Představu o geografickém rozložení zásob fosforu si lze vytvořit na základě grafu na Obrázku 2.



Obr. 2 Geografické rozmístění světových rezerv fosfor obsahujících hornin [34]

Dostupná data ukazují, že většina světových zásob fosfor obsahujících hornin se nachází v Maroku (zásoby na sporném území Západní Sahary jsou zahrnuty). Další významné lokality jako Čína, Alžírsko, Sýrie, Brazílie a Jihoafrická Republika mají dohromady v porovnání s Marokem a Západní Saharou pouze asi pětinové zásoby [34].

Prakticky veškerá těžba v Maroku je řízena jedinou státní firmou, jedná se o společnost OCP Group. Disponování s takovým množstvím strategicky významné suroviny dává této firmě značný vliv na úroveň ceny hnojiv a tím nepřímo i potravin. Zavedení vysokých tarifů na export ze strany Číny, vysoká poptávka po hnojivech v důsledku zvýšené produkce biopaliv, a hlavně pak zvednutí cen fosfor obsahujících hornin ze strany OCP Group. To jsou jedny z hlavních událostí, které vedly ke skokovému zvýšení cen fosforitu z 50 US \$/t v roce 2006 na více než 400 US \$/t v roce 2008. Cenový vývoj fosforitu během tohoto období je znázorněn v grafu na Obrázku 3. Potravinová krize v tomto roce je částečně připisována za vinu právě zmiňovanému zdražení fosforitu, které nepřímo vedlo k výraznému zvýšení cen základních potravin [59].



Obr. 3 Vývoj tržních cen fosforitu v období mezi roky 2006 a 2011 [8]

Eventuální vyčerpání zásob hornin obsahujících fosfor a geografické umístění těchto zásob jsou hlavními faktory motivujícími k hledání nových způsobů recyklace fosforu.



## 2.4 Ztráty fosforu během biogeochemického cyklu

Biogeochemický cyklus látky, jinak taky koloběh látky, je termín používaný pro cyklus určitého prvku nebo látky biosférou, litosférou, atmosférou a hydrosférou Země [60]. Většinou je prvek nebo látka tímto koloběhem recyklována, v případě fosforu tomu však předchází jeho dlouhodobá akumulace v oceánech a jiných vodních útvech. Ve vodních útvech se fosfor vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích, a není ho tak možno efektivně odstraňovat. Z tohoto důvodu je pro zemědělské a další využití prakticky ztracen. Jak bylo ukázáno v předchozí kapitole, fosfor je neobnovitelný zdroj, jehož zásoby se tenčí. Pro středně a dlouhodobé zachování dostatečných zásob fosforu pro zemědělské a další využití je nutné ztráty fosforu do životního prostředí omezit nebo fosfor v místech ztrát cíleně odstraňovat [60]. Prvním krokem v této snaze je identifikace oblastí, ve kterých ke ztrátám fosforu do životního prostředí dochází. V Tabulce 4 jsou identifikovány oblasti biogeochemického cyklu, ve kterých dochází ke ztrátám fosforu z pohledu jeho dalšího využití během lidské ekonomické aktivity.

Tab. 4 Hlavní oblasti vstupu a ztrát fosforu do ekonomiky [60]

Zkoumaná oblast	Vstupy fosforu do cyklu	Objem ztrát do životního prostředí	Ztráty vůči množství vytěženého P	Poznámka
	$\left[ \frac{10^6 \text{ t P}}{\text{rok}} \right]$	$\left[ \frac{10^6 \text{ t P}}{\text{rok}} \right]$	%	
<b>Těžba fosforu</b>	17,5			
<b>Produkce hnojiv obsahujících P</b>		2,7	15	Ztráty během produkce (vznik odpadních produktů s obsahem P apod.)
<b>Aplikace hnojiv obsahujících P</b>		0,9	5	Ztráty během distribuce
<b>Eroze a vyplavování z půd</b>		8	46	
<b>Odpady z rostlinné produkce</b>		3	17	Část je recyklována
<b>Zvířecí produkce z nehnojených ploch</b>	12,1			P získán z půd rostlinami, které jsou konzumovány zvířaty
<b>Odpady ze zvířecí produkce</b>		7	40	
<b>Lidská potrava</b>		1	6	Ztráty plýtváním potravinami
<b>Výtok z ČOV</b>		1,5	8	
<b>Pevné odpady z ČOV</b>		1,2	7	~1 % recyklováno (většina na skládky)

(Pozn.1: Nejsou zahrnuty všechny vstupy, ani kompletně všechny oblasti, ve kterých dochází ke ztrátám. Procentuální hodnota ztrát vůči množství vytěženého P slouží hlavně pro vytvoření lepší perspektivy)

K největším ztrátám fosforu dochází v oblastech odpadu ze zemědělské produkce (hlavně v oblasti chovu zvířat) a v oblasti eroze a vyplavování z půd. Většina z obou oblastí si pak najde cestu do vodních toků, kde způsobuje umělou eutrofizaci[60].

## 2.5 Antropogenní eutrofizace

Antropogenní eutrofizace je proces, během něhož dochází k rapidnímu přemnožení planktonu, sinic, nebo jiných vodních organismů v důsledku umělého zvýšení koncentrací živin (hlavně P a N) v ekosystému (vodním útvaru). Nárůst velikosti populací vyvíjí tlak na živinné zdroje, které jsou eventuálně vyčerpány. Následkem je hromadné vymírání organismů žijících v postižených vodách. Zvýšené množství odumřelých organismů tlejících v oblasti dna způsobuje zmenšení koncentrace kyslíku ve vodě. Ten je totiž spotřebováván během procesu rozkladu organické hmoty a s tím spojené aktivity dekompozitorů. Snížení koncentrace kyslíku vede eventuálně v extrémních případech ke kompletnímu vymření živých organismů daného vodního útvaru [42]. Na Obrázku 4 jsou k vidění dva případy eutrofizace vodních útvarů s typickým přemnožením řas a sinic.

Role fosforu na eutrofizaci je jedním z hlavních důvodů pro jeho legislativní regulaci na výtocích z ČOV.



*Obr. 4 Levý obrázek: eutrofizované jezero do něhož se dostává odpadní voda z drůbeží farmy, hladina zarostlá rostlinami z čeledi árónovité (Araceae). Pravý obrázek: sběrná nádrž na vodu z podzemního odvodňování trávníků v hustě osídlené oblasti [54].*

### 3 ODPADNÍ VODY

Komunální odpadní vody obsahují přibližně z 99,9 % vodu. Zbytek zahrnuje organické, anorganické, rozpuštěné a suspendované látky společně s mikroorganismy.

Mezi přítomné organické látky se řadí proteiny, sacharidy, oleje, tuky, močovinu, pesticidy nebo fenoly. Z přítomných mikroorganismů lze zmínit širokou škálu bakterií, virů, řas, protozoí nebo bakteriálních floků [70].

Z důvodu proměnlivosti složení odpadních vod v závislosti na klimatu a sociálně-ekonomické situaci obyvatelstva se u odpadních vod využívá nepřímých ukazatelů znečištění a kvality. Pro recyklaci fosforu má z těchto nepřímých ukazatelů význam hlavně jeho koncentrace a forma, dále pak forma dusíku a výskyt těžkých kovů [70].

#### 3.1 Zdroje a formy fosforu v odpadních vodách

Hlavními zdroji fosforu v odpadních vodách jsou vyloučené metabolické produkty (moč a výkaly), zbytky potravin a emise z průmyslových zdrojů. V rozvinutých zemích jsou dalším výrazným zdrojem čisticí prostředky. Typicky se do odpadních vod dostává 1,5–2 g P/os. za den [15].

Fosfor se vyskytuje v odpadních vodách hlavně ve sloučeninách, a to jak anorganického, tak organického charakteru. Organické sloučeniny fosforu jsou většinou fyziologického původu a nejsou rozpustné ve vodě. Jedná se primárně o fosfor vázaný v částech organické hmoty.

Přibližně 75 % fosforu v odpadních vodách je ve sloučeninách anorganického charakteru [70]. Z těchto sloučenin je většina ve formách vodou rozpustných poly a orthofosforečnanů [70].

Polyfosforečnany mají v odpadních vodách podobu komplexních molekul se dvěma a více atomy fosforu. Procesem hydrolyzy jsou pomalu transformovány na orthofosforečnany [70].

Nejdůležitější formou fosforu v odpadních vodách jsou orthofosforečnany. Důležitost orthofosforečnanů spočívá v možnosti jejich přímého metabolického zpracování většinou organismů. To z nich činí hlavní formu fosforu odpovědnou za antropogenní eutrofizaci vodních útvarů [70]. Orthofosforečnany se nacházejí v odpadních vodách v následujících formách: jako  $\text{PO}_4^{3-}$  (fosforečnany),  $\text{HPO}_4^{2-}$  (nejčastěji přítomné hydrogenfosforečnany),  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (dihydrogenfosforečnany) a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (kyseliny fosforečné). Určujícím faktorem pro podobu orthofosforečnanů v odpadních vodách je v první řadě pH těchto vod [70].

#### 3.2 Koncentrace fosforu v odpadních vodách

Koncentrace fosforu v odpadních vodách je důležitým ukazatelem hlavně ze dvou důvodů. První z těchto důvodů pramení z důležitosti fosforu jakožto živiny pro organismy. Jeho nadlimitní koncentrace v přírodních vodních zdrojích může způsobit narušení živinné rovnováhy a tím spustit proces tzv. umělé eutrofizace. Koncentrace fosforu ve vodě vycházející z ČOV je proto dlouhodobě legislativně regulována [42]. Těmto regulacím se věnuje kapitola „Legislativní regulace koncentrace fosforu ve výstupu z ČOV“

Dalším důvodem k určení koncentrace fosforu v odpadních vodách je stanovení vhodného mechanismu recyklace. V komunálních odpadních vodách se obvykle fosfor z pohledu recyklace nevyskytuje ve vysokých koncentracích, jedná se pouze o rozmezí 4–15 mg P/l (typicky ~7 mg P/l) [70]. Celkové množství této suroviny, které by se z odpadních vod dalo získat, je ale díky vysokým průtokům odpadních vod značné. Například z dat pro Německo vyplývá, že v odpadních vodách se vyskytuje 60 000–70 000 tun fosforu za období jednoho roku [79]. Proto je nutné hledat metody, které dokáží odstranit fosfor i z odpadní vody o takto nízkých koncentracích, nebo koncentraci fosforu v odpadních vodách během procesu recyklace zvýšit.

V Tabulce 5 jsou dokumentovány koncentrace fosforu v odpadních vodách a produktech jejího dalšího zpracování.

Tab. 5 Koncentrace fosforu v odpadních vodách a produktech jejího dalšího zpracování [15].

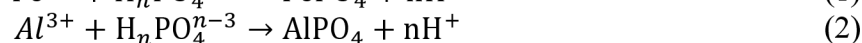
Zdroj	Objemový/hmotnostní tok	Koncentrace fosforu
Nezpracovaná odpadní voda	200 $\frac{\text{l}}{\text{os. den}}$	$\sim 10 \frac{\text{mg P}}{\text{l}}$
Moč	1,5–2 $\frac{\text{l}}{\text{os. den}}$	$\sim 150\text{--}250 \frac{\text{mg PO}_4\text{-P}}{\text{l}}$
Čistírenský kal (~3,5 % TS)	1,6 $\frac{\text{kg}}{\text{os. den}}$	1,4 $\frac{\text{g P}}{\text{kg}}$
Zahuštěný čistírenský kal (~10 % TS)	0,6 $\frac{\text{kg}}{\text{os. den}}$	4 $\frac{\text{g P}}{\text{kg}}$
Odvodněný čistírenský kal (~30 % TS)	0,2 $\frac{\text{kg}}{\text{os. den}}$	12 $\frac{\text{g P}}{\text{kg}}$
Kalový popel	0,03 $\frac{\text{kg}}{\text{os. den}}$	50–130 $\frac{\text{g P}}{\text{kg TS}}$

(Pozn.1: Jednotka % TS vyjadřuje podíl pevných látek (TS – Total Solids) na celkovém množství)

(Pozn.2: Jednotka kg TS vyjadřuje kilogram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

### 3.2.1 Metody snižování koncentrace fosforu v dnešních ČOV

Typicky se v ČOV ke snížení koncentrace fosforu aplikují metody využívající soli železa (chlorid železitý  $\text{FeCl}_3$ , chlorid železnatý  $\text{FeCl}_2$  a síran železnatý  $\text{FeSO}_4$ ) nebo hliníku (hydráty síranu hlinitého  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Přidání soli železa nebo hliníku vede k precipitaci ve vodě nerozpustných sloučenin, které jsou poté z procesu odstraněny v kalu. Chemické reakce sloučenin obsahujících fosfor s Fe a Al se řídí podle následujících rovnic (1), (2), [3].



Produkty srážení nejsou vhodné k dalšímu použití v zemědělském průmyslu. Fosfor v těchto sloučeninách je silně vázaný a pro rostliny nedostupný. Mimo to, hliník je pro některé rostliny toxický [79].

### 3.3 Dusík v odpadních vodách

Dusík v odpadních vodách hraje důležitou roli, hlavně pak v případě, kdy v procesu zpracování odpadní vody nachází uplatnění mikroorganismy. Dusík totiž představuje pro tyto organismy hlavní zdroj živin [70].

V komunálních odpadních vodách se dusík vyskytuje v několika formách, první z nich je amoniak (v neutrální nebo ionizované formě), který vzniká v první fázi rozkladu organické hmoty a je toxický pro ryby. Dále se vyskytuje dusík organického původu hlavně ve formě proteinů, aminokyselin a močoviny. Poslední formy, které se vyskytují v menších koncentracích, jsou produkty oxidace amoniaku ve formě dusitanů nebo dusičnanů [70].

Z pohledu recyklace fosforu jsou nejdůležitější formy amoniaku. Ten se totiž ve své ionizované formě podílí na chemické reakci vedoucí ke vzniku struvitu, jednoho z nejdůležitějších produktů v oblasti recyklace fosforu.

Vzájemný poměr forem amoniaku je za normálních podmínek určen hlavně pH směsi, a to podle Tabulky 6 [70].

Tab. 6 *Formy amoniaku v závislosti na pH*

Úroveň pH	Forma
<8	Téměř všechn amoniak je v ionizované formě $\text{NH}_4^+$
~9,5	Poměr mezi ionizovaným $\text{NH}_4^+$ a neutrálním $\text{NH}_3$ je prakticky 1:1
>11	Prakticky všechn amoniak je ve formě $\text{NH}_3$

Je však třeba dodat, že pH není jediným určujícím faktorem. Teplota má na poměru zastoupení jednotlivých forem amoniaku také značný vliv. K výpočtu poměru neutrálního  $\text{NH}_3$  vůči celkovému množství amoniaku lze použít rovnici (3), ve které se bere v potaz vliv jak teploty (ve °C) tak pH [70].

$$\frac{\text{neutrální NH}_3}{\text{celkový amoniak}} [\%] = \left( 1 + 10^{0,09018 + \left( \frac{2729,92}{T+273,15} \right) - \text{pH}} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

### 3.4 Těžké kovy v odpadních vodách

Těžké kovy je označení používané pro kovy a polokovy s hustotou překračující  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ve stopových množstvích jsou nezbytné k zajištění správného fungování lidského organismu, avšak mnohé mohou ve větších koncentracích představovat závažné zdravotní riziko. Děti jsou nejvíce ohroženou skupinou, jelikož konzumují v poměru ke své váze největší množství potravin [4]. Pro zajištění zdravotní nezávadnosti vody a potravin jsou koncentrace těžkých kovů v pitné vodě a v zemědělství legislativně regulovány.

Z velkého množství těžkých kovů byly na základě toxicity a výskytu v odpadních vodách nejdůležitější uvedeny v Tabulce 7.

Tab. 7 *Nejdůležitější těžké kovy vyskytující se v odpadních vodách, jejich účinky na lidské zdraví a limity v pitné vodě podle 252/2004 Sb [75].*

Těžký kov	Limitní množství podle 252/2004 Sb. [ $\mu\text{g/l}$ ]	Toxicita
Arsen (As)	10	Kožní onemocnění, rakovinotvorný, nemoci oběhového systému
Kadmium (Cd)	5	Rakovinotvorný, poškození ledvin
Chrom (Cr)	50	Rakovinotvorný, bolesti hlavy, nevolnost, zvracení, zažívací obtíže
Měď (Cu)	1 000	Nespavost, poškození jater a Wilsonova choroba
Nikl (Ni)	20	Rakovinotvorný, dermatitida, nevolnost, astma, kašel
Zinek (Zn)	3	Deprese, letargie, zvýšená žízeň a jiné neurologické projevy
Olovo (Pb)	10	Poškození mozku u plodu, onemocnění ledvin, oběhového a nervového systému
Rtuť (Hg)	1	Revmatoidní artritida, onemocnění ledvin, oběhového a nervového systému

## 4 LEGISLATIVNÍ STRÁNKA RECYKLACE FOSFORU

### 4.1 Legislativní regulace koncentrace fosforu ve výstupu z ČOV

Z důvodu výrazného vlivu fosforu na vodní ekosystémy, díky jeho roli při umělé eutrofizace, je jeho koncentrace na výtoku z ČOV legislativně regulována. V oblasti Evropské unie je tato problematika řešena Směrnicí Rady 91/271/EHS [69], která byla v České republice implementována v podobě Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [50]. Limity zaváděny těmito směrnici jsou uvedeny v Tabulce 8.

Evropská směrnice vešla v platnost v roce 1991 a momentálně probíhá proces vyhodnocování její efektivity. V případě novelizace směrnice je rozumné očekávat zpřísnění limitů pro koncentrace těžkých kovů na výtoku z ČOV [32].

Tab. 8 Limit pro koncentraci fosforu na výtoku z ČOV v citlivých oblastech, jak ho stanovuje 97/271/EHS [69] a nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [50]

Ukazatel	Koncentrace průměrná	Koncentrace maximální	Minimální procento úbytku ve vztahu k zatížení na vtoku
<b>Celkový fosfor podle 97/271/EHS</b>	2 mg P/l (PE 10 000–100 000)	neuvádí	80
	1 mg P/l (pro PE větší než 100 000)		
<b>Celkový fosfor podle 401/2015 Sb.</b>	3 mg P/l (PE 2001–10 000)	8 mg P/l (PE 2001–10 000)	
	2 mg P/l (PE 10 000–100 000)	6 mg P/l (PE 10 000–100 000)	neuvádí
	1 mg P/l (pro PE větší než 100 000)	3 mg P/l (pro PE větší než 100 000)	

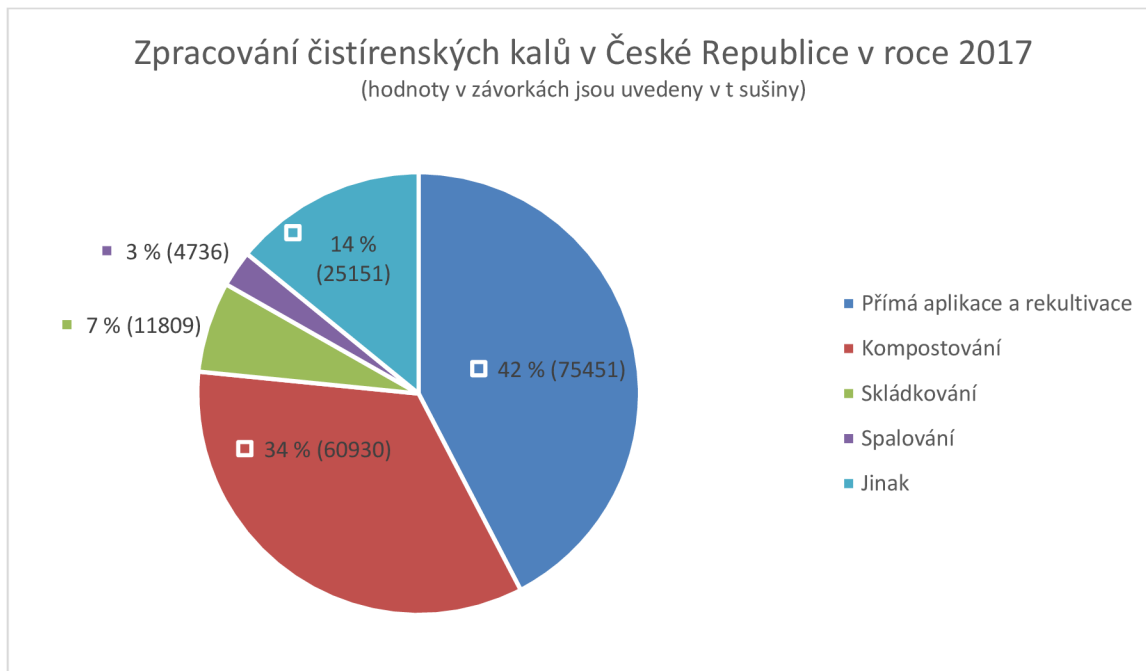
(Pozn.1: PE – populační ekvivalent, je míra znečištění vyjádřená organickým biologickým odbouratelným zatížením s pětidenní biochemickou spotřebou kyslíku 60 g kyslíku/den [82] – slouží k navržení a klasifikaci velikosti ČOV)

(Pozn.2: Podle místní situace se použijí buď oba, nebo jeden z ukazatelů – koncentrace a minimální procento úbytku)

Limity, jak jsou aktuálně nastaveny, nevyžadují extenzivní využití jiných než fyzikálně-chemických metod zpravidla používaných ve stávajících ČOV (zmíněné použití solí kovů, hlavně Fe a Al). Pokud by limity byly zpřísněny, nebylo by stávajícími technologiemi možno stabilně je splňovat bez použití nákladných filtračních technologií [32].

## 4.2 Regulace použití čistírenských kalů

V České republice je aplikace čistírenských kalů na zemědělské půdy limitována vyhláškou č. 437/2016 Sb. [76]. Zde se stanovují limity znečištění, pro které je možno kal aplikovat jako hnojivo. V grafu na Obrázku 5 lze vidět zastoupení jednotlivých metod nakládání s kaly v roce 2017.



Obr. 5 Podíl jednotlivých způsobů nakládání s čistírenskými kaly v České republice v roce 2017 [73]

V několika hlavních oblastech využití kalů v České republice došlo v poslední době k určitým změnám. Tyto změny jsou popsány v následujících odstavcích.

Za změny v oblasti přímé zemědělské aplikace kalů je odpovědná vyhláška č. 437/2016 Sb. [76]. Zde dochází ke zpřísnění limitů pro znečištění a klasifikují se náležitosti dalších úprav. Ve střednědobém horizontu lze očekávat, že tendence zpřísnovat regulace bude pokračovat, a tím bude vzrůstat nutnost dalšího zpracování kalů před možným použitím v zemědělství. Pro představu možného vývoje lze uvést například situaci v Německu a Rakousku. Zde jsou v legislativním procesu zákony, které po přechodném období zakazují přímé použití kalů z ČOV určité velikosti (>50 000 PE v Německu a 20 000 PE v Rakousku) v zemědělství nebo při kompostování. Dále nařizují recyklaci fosforu, pokud je přítomen ve větší než 2% koncentraci [35].

V oblasti kompostování kalů došlo v poslední době také ke změně legislativy, a to vydáním vyhlášky č. 237/2017 [74]. V ní se představuje zpřísnění mikrobiologických požadavků na organická hnojiva vzniklá kompostováním z odpadních materiálů. Na základě zavedených změn lze pozorovat snížený zájem kompostáren o čistírenské kaly z důvodu nízké profitability vzniklého kompostu [32].

Změny v oblasti skládkování lze očekávat v důsledku evropského programu „Směrem k oběhovému hospodářství: program nulového odpadu pro Evropu“ [65], který směřuje k minimalizaci skládkování. Podle tohoto programu by mělo do roku 2025 dojít k eliminaci skládkování veškerého recyklovatelného odpadu a do roku 2030 ke kompletnímu zákazu skládkování [65].

Na základě výše zmíněných legislativních změn a programů je rozumné očekávat vzrůst podílu spalování při zpracování čistírenských kalů.

## 4.3 Regulace v oblasti prodeje a marketingu recyklovaného produktu

### 4.3.1 Hnojivo nebo odpad

Ať už by byla recyklace fosforu z odpadních vod začleněna do ČOV, nebo by docházelo ke zpracování na jiné lokalitě, takový proces by podléhal regulacím týkajících se nakládání s odpadem. Například bylo by nutné se řídit podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2018/851 [66] (upravuje 2008/98/ES [12]).

Z uvedené směrnice plyne nutnost zařadit závod, který k produkci hnojiv využívá odpadního materiálu, do kategorie „provoz zpracovávající odpad“. Hnojivo pocházející z takto označeného podniku by pak mělo status odpadního materiálu, potenciální zákazníci by byli označeni jako osoby nakládající s odpadem a museli by autoritám podávat pravidelné informace o užití takového hnojiva [32].

Nabízí se možnost označit ČOV jako producenty hnojiv. Tuto eventualitu provází několik významných problémů. Nejprve by bylo nutné zaregistrovat vzniklý materiál jako hnojivo. Takový proces je často velmi dlouhý, uvádí se rozpětí 4–5, avšak někdy až 7 let. Až po dokončení celého procesu by mohla následovat žádost o změnu statutu ČOV z provozu ke zpracování odpadu na producenta hnojiv. Takový postup by se řídil podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/92/EU [68] a 2010/75/EU [67]. V případě první registrace producenta struvitu trvala pouze zmiňovaná žádost o změnu statutu celý rok a vyšla na více než 100 000 eur [32].

Z výše uvedených legislativních norem plynou následující důsledky. Pro menší a střední ČOV, které by našly odbyt pro své hnojivo lokálně, se jeví jako nejvhodnější prodávat jejich produkt pod označením „odpadní materiál“. Pro ČOV schopné vyprodukovat větší objem hnojiv by celý proces k získání označení „producent hnojiv“ mohl mít smysl i přes popsání nástrahy. Získaný status by jistě vylepšil jejich pozici na trhu a učinil jejich produkt zajímavějším pro větší odběratele. Ti by nejspíš nemohli odebírat hnojiva pod označením „odpadní materiál“ kvůli administrativní zátěži. Dalším problémem z pohledu větších odběratelů je případný negativní pohled veřejnosti asociovaný s použitím odpadního materiálu jako hnojiva. Závěrem je nutné si uvědomit existenci postupů, jejichž výstupem je už zaregistrovaný produkt. Implementace takového procesu by velkou část časové a finanční zátěže eliminovala. To by teoreticky zpřístupnilo status producenta hnojiv i menším a středním ČOV [32].

### 4.3.2 Organické zemědělství

Organické zemědělství je podle Nařízení rady (ES) č. 834/2007 [49] takový druh zemědělské produkce, který se řídí následujícími principy. Je v něm zakázáno používat geneticky modifikovaných organismů (GMOs) a je zakázáno využívat ionizujícího záření. Použití hnojiv, herbicidů a pesticidů je v ekologickém zemědělství výrazně omezeno. Dále je zakázáno používat hormony a použití antibiotik se omezuje pouze na případy, kdy je to nutné pro zdraví zvířete [49].

Pro hnojiva vyrobené z recyklovaného fosforu představuje organické zemědělství zajímavou možnost. V Evropě se jedná o rapidně rostoucí sektor, který momentálně využívá 5,4 % celkové obhospodařované zemědělské půdy. V souladu s existující legislativou je jediným zdrojem fosforu povoleným v tomto odvětví měkký přírodní fosforit [32].

Pokud by výrobci chtěli získat pro svá hnojiva povolení k použití v organickém zemědělství, hnojivo by muselo splňovat jisté požadavky. Mimo jiné by muselo být vyrobeno z obnovitelných zdrojů, být málo rozpustné ve vodě a mělo by uzavírat „nutriční smyčku“ (přispívat k bezodpadovému hospodaření) [32]. V tomto odvětví by tak recyklovaná hnojiva mohla mít konkurenční výhodu, jelikož jako jedny z mála materiálů tyto požadavky splňují.



Hlavní výzvou v oblasti organického zemědělství jsou zpřísněné limity pro koncentrace těžkých kovů v hnojivech. V následující Tabulce 9 jsou porovnány limity podle stávající a budoucí legislativy s koncentracemi nečistot v kalech [32].

Tab. 9 Porovnání maximálních koncentrací těžkých kovů v hnojivech ve stávající a navrhované legislativě v rámci EU [32]

Substrát	Nové regulace navrhované v EU [32]		Stávající regulace v členských státech	Limity pro použití kalů v zemědělství podle 86/278/EEC [10]	Limity pro použití kalů v zemědělství podle 437/2016 Sb. [76]
	Anorganická hnojiva	Organická hnojiva	Hnojiva	Čistírenské kaly	Čistírenské kaly
Jednotka	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$
<b>Arsen (As)</b>	60	-	10–60	-	30
<b>Kadmium (Cd)</b>	3	1,5	1,5–3	20–40	5
<b>Chrom (Cr)</b>	2	0,5	2	-	200
<b>Rtuť (Hg)</b>	2	1	1–2	16–25	4
<b>Nikl (Ni)</b>	120	50	50–120	300–400	100
<b>Olovo (Pb)</b>	150	120	150–200	750–1 200	200
<b>Měď (Cu)</b>	-	200	-	1 000–1 750	500
<b>Zinek (Zn)</b>	-	600	-	2 000–4 000	2 500

(Pozn.1: Uvažuje se o revizi nařízení Rady 86/278/EEC, na národních úrovních jsou často požadavky přísnější – nebo dokonce použití čistírenských kalů zakazují)

(Pozn.2: Jednotka kg TS vyjadřuje kilogram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

Další výzvou je specifický proces registrace hnojiva vhodného pro organické zemědělství. Zatím jediná podaná žádost proběhla v roce 2010 a dodnes není vyřízena. Odhaduje se, že jednotlivé žádosti mohou trvat 3–10 let, než dojde k jejich schválení [32].

#### 4.4 Důsledky legislativních opatření

Legislativa, která je momentálně účinná, umožňuje recyklaci fosforu z odpadních vod, ale aktivně ji nepodporuje. Nejsou implementovány žádné systémy podpory jako například kvóta pro recyklaci nebo daně z minerálních hnojiv [32].

ČOV nemůžou legálně využívat prostředků ze státního rozpočtu pro aktivity, které by nebyly spojeny s jejich definovanou funkcí – marketing recyklovaných hnojiv mezi takové určené funkce nepatří. Například společnost Ostara Nutrient Recovery Technologies inc. prodávající technologii PEARL, tuto problematiku řeší zahrnutím marketingu a prodeje produktů z ČOV do jejich služeb [32].

Velikost zisků z prodeje recyklovaných hnojiv bude z velké části záviset také na statutu produktu. Dnešní zákonné ošetření vede nejčastěji k označení „odpadní materiál“, pokud se regulace v tomto směru nezmění, bude prodej takových produktů náročný [32].

## 5 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

### 5.1 Chemické srážení sloučenin fosforu z odpadních vod

Proces chemického srážení neboli krystalizace je mechanismus využívaný k recyklaci fosforu jak z odpadních vod, tak z produktů jejich dalšího zpracování (kal a kalový popel) [44]. U většiny recyklačních procesů se chemické srážení využívá jako poslední krok k získání produktu. Na konci jednotlivých recyklačních procesů jsou už většinou fosfáty přítomny v dostatečné koncentraci pro chemické srážení. Jednotlivé technologie se během celého procesu recyklace odlišují hlavně ve způsobu řešení problémů spojených se znečištěním biologický a těžkými kovy. Z tohoto důvodu je proces chemické krystalizace zařazen a popsán jako první recyklační metoda v této kapitole.

Samotná chemická krystalizace se dá rozdělit do tří fází. Jedná se o přesycení, následované nukleací a růstem krystalů [53]. Prvním krokem je už zmiňované přesycení roztoku, které je hnací silou krystalizace. Závisí mimo jiné na pH a koncentraci na krystalizaci se podílejících iontů v roztoku. [53].

Po dosažení stavu přesycení následuje nukleace. U tohoto děje byly popsány tři hlavní mechanismy. Homogenní krystalizace nastávající pouze v případech, kdy směs je vysoce přesycená a neobsahuje nečistoty. Dále heterogenní krystalizace, ke které dochází, pokud směs obsahuje velké množství suspendovaných nečistot nebo účelně přidaných zárodků. Posledním způsobem je sekundární povrchová nukleace na primárních krystalech [53]. Převládající mechanismy při krystalizaci P z odpadních vod jsou poslední dva jmenované, a to hlavně kvůli přítomnosti značeného množství pevných nečistot v odpadních vodách [53].

Po úvodní precipitaci dochází k růstu částic, a to buď jejich aglomerací (společné interakce malých částíček), nebo kontaktem s materiálem přítomným ve směsi (písek, větší krystaly). Během těchto dějů je nutné udržovat pevný materiál suspendován v tekutině. Toho se dosahuje buďto provzdušňováním nebo mícháním směsi [56].

Pro vytvoření krystalické formy fosforu použitelné v zemědělství pomocí chemické precipitace je nutné vybrat vhodný koagulant. Mezi nejčastěji používané patří vápenné a hořečnaté ionty. Ty spolu s fosforečnany přítomnými v odpadních vodách reagují za vzniku  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  (hydroxylapatit) a  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (struvit). Produkty těchto reakcí budou popsány spolu s reakcemi samotnými a jejich ovlivňujícími faktory v následujících kapitolách.

### 5.2 Produkty chemického srážení při recyklaci fosforu z odpadních vod

#### 5.2.1 Struvit

Struvit je minerál obsahující ve své struktuře fosfátovou skupinu, krystalizující ve formě žluto hnědých krystalků. Lze jej popsat pomocí chemické rovnice  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [46].

Hodnota struvitu pro zemědělské použití spočívá v pomalém a stálém uvolňování fosforu z tohoto zdroje do půdy. Toho je dosaženo díky celkem nízké (0,02 g/100 ml při 0 °C) rozpustnosti struvitu ve vodě [36]. Krom pomalého uvolňování P ze struvitu snižuje jeho nízká rozpustnost ve vodě riziko vyplavování P z polí do řek při přívalových deštích. Použití struvitu tak nepředstavuje riziko z pohledu možné eutrofizace vodních těles [79]. Dalším pozitivem struvitu je možnost jeho použití na širokou škálu půd s odlišným pH. Nejefektivnější je ale při použití na kyselé nebo neutrální půdy, kde je jeho rozpustnost 65–100 % [36]. Na těchto půdách je schopen konkurovat komerčním minerálním hnojivům jako je trojitý superfosfát [46].

Ke tvorbě struvitu dochází, pokud jsou koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  v surovině vyšší než 100–200 mg/l [44] a je přítomno dostatečné množství  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{NH}_4^+$ . V tomto ohledu je hodnota pH směsi, kde srážení probíhá, důležitým parametrem, ovlivňuje totiž koncentrace volných  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{PO}_4^{3-}$ , rozpustnost precipitátů a stav přesycení směsi.

Pro maximální účinnost srážení struvitu je ideální pH v rozmezí 8–10. Pokud jsou popsané podmínky splněny následná precipitace struvitu se řídí podle rovnice (4), [46].



Produkt chemické krystalizace obsahuje v závislosti na podmínkách 27–100 % struvitu. Největší vliv na recyklaci P srážením struvitu má molární poměr  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ , pH prostředí, ve kterém chemická precipitace probíhá a zdroj  $\text{Mg}^{2+}$  [14].

Hořčík se při srážení struvitu ve většině případů dodává z důvodu jeho nedostatečných koncentrací v odpadních vodách. Nejčastějšími zdroji jsou  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  a  $\text{MgO}$ . Použití těchto vysoce čistých a reaktivních forem  $\text{Mg}^{2+}$  ale může být odpovědné až za 75 % z celkových nákladů na produkci struvitu. Experimentálně se proto zkoumají alternativní zdroje jejichž využití by výrazně snížilo náklady na recyklaci P pomocí struvitu. Mezi zkoumané alternativní zdroje hořčíku patří například koncentrát z nanofiltrace mořské vody, mořská voda samotná, popel ze dřeva, odpad po precipitaci halitu nebo brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) [36]. V tabulce 10 je názorně ukázán vliv molárních poměrů  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ , pH prostředí a zdroje  $\text{Mg}^{2+}$  na procentuální množství  $\text{PO}_4^{3-}$  odstraněného ze supernatantu (voda s vysokou koncentrací fosforu, odpad po zahuštění nebo odvodnění čistírenských kalů).

Tab. 10 Vliv molárních poměrů  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ , pH prostředí a zdroje  $\text{Mg}^{2+}$  na procentuální odstranění  $\text{PO}_4^{3-}$  ze supernatantu [78].

Zdroj $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$	Odstranění $\text{PO}_4^{3-}$ ze supernatantu [%]		
		pH 8	pH 9	pH 10
<b>Brucit</b> <b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></b>	1:7,87:1	20,9 ± 2,0	86,9 ± 1,1	87,0 ± 2,1
	2:7,87:1	46,2 ± 1,1	90,9 ± 0,7	92,8 ± 1,0
	3:7,87:1	77,2 ± 1,2	91,0 ± 0,5	93,0 ± 0,1
<b><math>\text{MgCl}_2</math></b>	1:7,87:1	72,4 ± 0,0	90,6 ± 2,6	94,7 ± 0,0
	2:7,87:1	83,1 ± 0,8	92,7 ± 0,9	95,0 ± 0,0
	3:7,87:1	87,8 ± 0,4	93,4 ± 0,0	95,1 ± 0,6
<b>Brucit</b> <b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math></b>	1:1:2	85,2 ± 0,2	95,8 ± 2,1	76,7 ± 0,2
	2:1:2	94,8 ± 0,2	99,6 ± 0,3	75,9 ± 0,2
	3:1:2	60,7 ± 1,8	43,9 ± 1,3	18,4 ± 0,9
<b><math>\text{MgCl}_2</math></b>	1:1:2	45,8 ± 0,4	52,7 ± 0,3	85,3 ± 0,4
	2:1:2	75,0 ± 0,4	64,7 ± 0,4	98,9 ± 0,1
	3:1:2	34,3 ± 0,4	98,6 ± 0,0	99,6 ± 0,0

### 5.2.2 Hydroxylapatit (HA)

Hydroxylapatit (HA) je minerál, v čisté formě krystalizující za  $\text{pH} > 10$ , popsán následující chemickou rovnicí  $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ . Někdy se také uvádí  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ , jelikož krystalová jednotka HA obsahuje dvě molekuly. Krystalizace HA probíhá podle následující rovnice (5), [5].



Výše popsaná reakce vedoucí ke vzniku HA má několik meziproduktů, konkrétně se jedná o:  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (zkráceně se označuje OCP), amorfní Ca-fosfát a nestechiometrický hydroxylapatit s deficitem vápníku [5].

Při recyklaci fosforu z odpadních surovin pomocí metod, které využívají krystalizace s  $\text{Ca}^{2+}$ , tak často dochází k získání směsi jednotlivých meziproductů krystalizace HA. Takový produkt se pak označuje obecně jako Ca-fosfát (někdy kalcium fosfát) [44]

Při srovnání struvitu a Ca-fosfátu z pohledu jejich použití v zemědělství, vychází struvit jako hnojivo s větším obsahem biodostupného P. Struvit je použitelný na půdách s různým pH a účinností se vyrovnává zavedeným hnojivům jako například trojitému superfosfátu [44]. Ca-fosfát je vhodný hlavně pro použití na kyselé půdy, jelikož v půdách bazického charakteru není rozpustný [44].

Ca-fosfát má pak smysl vyrábět z několika důvodů. Konkrétně v případech, kdy odpadní surovina vhodná pro recyklaci fosforu neobsahuje dostatek  $\text{NH}_4^+$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$  pro precipitaci struvitu [5]. Taková situace nastává například při recyklaci P z vody odtékající ze skládek fosfosádrovce (odpad z produkce kyseliny fosforečné) [5]. Samotná krystalizace Ca-fosfátu z takového zdroje je pak ovlivněna hlavně molárním poměrem Ca:P a hodnotou pH daného prostředí. Složení Ca-fosfátů vzniklých za různých podmínek při jejich krystalizaci z odtoku ze skládky fosfosádrovce lze vidět v Tabulce 11.

Tab. 11 Složení Ca-fosfátu krystalizovaného za různých molárních poměrů Ca/P a pH z odtokové vody ze skládky fosfosádrovce [5]

Molární poměr Ca/P	0,6	1,0	1,1	1,3	1,5	1,7	1,8
pH	5,5	7,5	9,5	10,7	11,9	11,9	12
Hm. % P v sušině	16,2	16,7	14,1	15,7	15,6	13,6	12,1
Hm. % Ca v sušině	24,2	23,2	21,2	24,0	25,8	33,4	32,2
<b>Střední hodnota velikosti částic [μm]</b>	345	250	546	467	447	340	391

Dalším důvodem pro upřednostnění Ca-fosfátu před struvitem je jeho (hlavně pak HA) podobnost s fosfor obsahujícími horninami, ze kterých je fosfor získáván primárně. HA by pak mělo být možno vcelku nenákladně zakomponovat do současné průmyslové infrastruktury zpracovávající fosfor [44].

### 5.3 Adsorpce fosforu z odpadních vod

Adsorpce je mechanismus navrhovaný k recyklaci fosforu z odpadních vod, hlavně pak v případě, kdy během procesu čištění odpadních vod nedochází k dostatečnému zvýšení koncentrace P pro použití jiných metod. Metoda adsorpce fosforu z odpadních vod je schopna za příznivých podmínek odstranit 75–90 % fosforu vůči jeho množství na vtoku do ČOV[59]

Proces adsorpce k recyklaci P z odpadních vod se dá rozdělit do několika kroků. V první fázi dochází k akumulaci fosfátů na povrchu adsorbentu. Je několik mechanismů, kterými může být adsorpce realizována. Mezi takové mechanismy patří například kondenzace adsorbátu v pórech adsorbentu, povrchová precipitace adsorbátu na povrchu adsorbentu, fyzikální usazováním způsobené van der Waalsovými silami, tvorba vodíkových můstků, elektrostatická přitažlivost nebo iontová výměna [20]. Některé z těchto mechanismů jsou závislé na elektrickém náboji, díky čemuž je proces akumulace fosfátu na adsorbentu závislý na pH. V odpadních vodách určených k adsorpci P je vhodné udržovat pH 2,13–7,20, protože za těchto podmínek je  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dominantní formou fosfátu. Ta je k adsorpci nejvhodnější díky nízkému zápornému náboji [79].

Po obsazení všech míst vhodných k adsorpci na povrchu adsorbentu dochází k samovolnému ustání děje [20]. V tuto chvíli je k dalšímu zpracování potřeba adsorbent oddělit od odpadní vody. V případě adsorbentu ve formě pevné lože se k tomu využívá odklonění toku odpadních vod mimo tyto lože [63]. Pokud je adsorbent v odpadní vodě dispergován dochází k jeho odstranění ze sedimentační nádrže [63].

Postup po oddělení adsorbentu od odpadních vod se liší podle jeho druhu. Pokud není adsorbent schopný recyklace ve většině případů následuje jeho přímá aplikace na půdy ve stavu obohaceném o fosfor. Pro adsorbenty schopné recyklace následuje samotný proces desorpce fosfátů [63].

Během procesu desorpce dochází k rozpouštění navázaného P z adsorbentu pomocí kyselin, zásad nebo solí. Díky nízkým pořizovacím nákladům a dobré dostupnosti se nejčastěji používají NaCl, KCl a NaOH [79]. Směs vzniklá po desorpci je obohacená o fosfáty a je možné jí přímo použít jako hnojivo nebo v případě nutnosti (vysoká salinita při použití NaCl nebo KCl [79]) dále zpracovávat například chemickým srážením. V ideálním případě by si po desorpci měl adsorbent kompletně zachovat své adsorpční schopnosti a být tak schopný několikanásobné recyklace.

Na komerční úrovni není metoda adsorpce fosforu z odpadních vod za účelem jeho recyklace používána kvůli několika problémům. Konkrétně se jedná o znečištění těžkými kovy, které mohou adsorbovat společně s fosfáty. Dále adsorbenty často ztrácejí značnou část své adsorpční kapacity po několikanásobné recyklaci, a to kvůli změnám ve struktuře způsobeným chemikáliemi během desorpce. Dalším problémem jsou vysoké provozní náklady, ty jsou spojené s manipulací s velkým objemem adsorbentu a se značným množstvím chemikálií používaných k desorpci [44].

### 5.3.1 Adsorbenty zkoumané pro adsorpci fosforu z odpadních vod

Výzkum v oblasti materiálů s možným použitím jako adsorbentu fosfátů z odpadních vod se potýká se všemi dříve jmenovanými problémy (těžké kovy, snižování adsorpční kapacity, zvýšené náklady na provoz ČOV), ale dále pokračuje v oblastech popsaných v Tabulce 12 (oblastí výzkumů je mnoho, bylo vybráno pouze několik).

Tab. 12 Materiály s potenciálem v oblasti adsorpce fosforu z odpadních vod [44]

Adsorbent	Adsorpční kapacita [mg P/g]
<b>Karboxymethylcelulóza z glukomannanu rostliny <i>Amorphophallus konjac</i> obohacená lanthanem [83]</b>	16,06
<b>Práškovitý zeolit potažený vrstvou sulfidů</b>	111,5
<b>Práškový hydrotalcit</b>	26,1
<b>Nanočástice Ce-Zr oxidu</b>	36,6
<b>Hydroxid lanthanitý</b>	107,5
<b>Okara obohacená zirkonem</b>	14,4

## 5.4 Realizované technologie recyklace fosforu z odpadních vod

### 5.4.1 Technologie využívající separace moči od dalších metabolických odpadů

Moč je zodpovědná přibližně za 50–70 % celkového obsahu fosforu v komunálních odpadních vodách [61]. Odhaduje se, že v roce 2009 bylo celosvětově v moči obsaženo  $1,7 \cdot 10^6$  t P [61]. V Evropských zemích je ale zodpovědná jen přibližně za 1 % hmotnostního toku odpadních vod [15]. Je evidentní, že při vstupu moči do kanalizačního systému dochází k výraznému rozředění fosforu v ní obsaženého dalšími odpadními vodami. Nabízí se tak možnost separovat moč od metabolických odpadních produktů před vstupem do kanalizačního systému a zpracovávat ji samostatně. Takové separace lze dosáhnout například instalací tzv. No-Mix toalet [58].

Použití metody separace moči k recyklaci fosforu se nabízí v případech velkých centralizovaných středisek s vlastní ČOV jako jsou například letiště. Metoda využívající separace moči od ostatních odpadních produktů k recyklaci P je implementována například na letišti Schiphol v Amsterdamu nebo pod názvem SaNiPhos<sup>®</sup> ve městě Zutphen v Nizozemsku [15]. Aplikace No-Mix toalet byly realizovány například na Floridské univerzitě, Technické univerzitě v Sydney a v budově GTZ v Německu. Zmiňované realizace měly za úkol hlavně testovat, jak tuto technologii bude vnímat veřejnost. Z vyvstálých problémů lze jmenovat například samovolnou krystalizaci struvitu v trubkách toalet (v moči je přítomno i určité množství Mg viz. následující tabulka), která vedla k jejich ucpávání [58].

O chemických složkách moči důležitých z pohledu recyklace P si lze udělat představu z Tabulky 13. Jednotlivé složky jsou uvedeny v rozsazích, a to hlavně z důvodu proměnlivosti chemického složení moči na základě rozdílné stravy a úrovně fyzické aktivity zdroje [58].

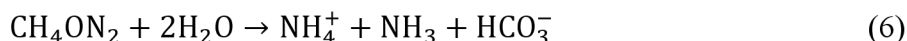
Tab. 13 Složky moči významné z pohledu recyklace fosforu [58]

Chemický vzorec	Koncentrace [mg/l]		
	minimum	maximum	
<b>Celkový fosfor</b>	P	470	1 070
<b>Amoniak</b>	NH <sub>3</sub>	200	730
<b>Draslík</b>	K <sup>+</sup>	750	2 610
<b>Vápník</b>	Ca <sup>2+</sup>	30	390
<b>Hořčík</b>	Mg <sup>2+</sup>	20	205
<b>Močovina</b>	CH <sub>4</sub> ON <sub>2</sub>	9 300	23 300
<b>pH</b>		6	7

Při zpracování separované moči za účelem produkce hnojiv vyvstávají dva hlavní problémy, těmi jsou kontaminace moči patogeny a organickým znečištěným ve formě hormonů a léčiv [58].

Moč zdaleka není znečištěna patogeny v takové míře jako odpadní vody [15]. I přesto je však nutné monitorovat výskyt některých patogenů a vajíček parazitů. Výzkum Lahr, R. a spol. [39] ukazuje, že prodloužená doba skladování (přes 80 dní) a pasterizace vedou k výraznému zlepšení v oblasti znečištění moči patogeny.

Konkrétně během doby skladování dochází v moči k hydrolyze močoviny podle následující reakce (6), což vede ke zvyšování jejího pH [39].



Během zmiňovaných 80 dní podléhá stále větší část močoviny hydrolyze čímž je pH moči zvyšováno až na hodnoty přesahující 9. V takovém prostředí dochází k normalizaci bakteriálních komunit, kdy nebezpečné kmeny bakterií jako *Staphylococcus*, *Lactobacillus*, *Prevotella*, *Streptococcus* a *Escherichia* jsou z moči kompletně odstraněny [39].

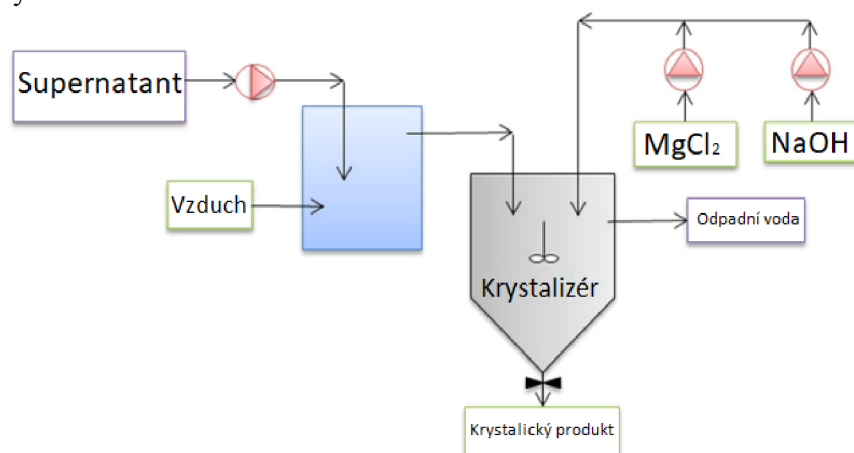
Dalším výrazným problémem ve spojitosti s použitím moči k produkci hnojiv je její organické znečištění ve formě léčiv a hormonů. Moč samotná je zodpovědná za 60–70 % veškerých farmaceutických reziduí v odpadních vodách [61]. V oblasti přenosu tohoto znečištění do výsledných produktů dochází mezi zdroji k rozporu. Některé tvrdí, že ve struvitu po srážení zůstává až 98 % veškerých hormonů a léčiv přítomných v moči [58]. Jiné uvádí, že pokud se ke zpracování moči používá chemického srážení na struvit nebo Ca-fosfát, tak ve výsledných produktech je znečištění hormony a léčivy pouze minimální [15]. Pro zajištění zdravotní nezávadnosti vzniklého hnojiva je proto nutné zvážit technologické odstranění hormonů a léčiv. V této oblasti se zkoumají postupy za použití destilace, ozónu, ultrafialového záření nebo peroxidu vodíku [58].

Hlavní metodou používanou k získání zemědělsky využitelného produktu ze separované moči je fyzikálně-chemické srážení. Mezi možné výsledné produkty použitelné jako hnojiva patří: struvit ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), dihydrogenfosforečnan amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), Ca-fosfáty (sloučeniny  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{PO}_4^{3-}$ ) nebo tzv. K-struvit ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Vůči celkovému fosforu přítomnému v moči se dosahuje účinnosti recyklace až 95 % [58].

#### 5.4.2 Recyklace fosforu ze supernatantu

Supernatant je voda s vysokou koncentrací fosforu zůstávající po zahuštění nebo odvodnění čistírenských kalů. Pro recyklaci P v této oblasti existuje velké množství patentovaných, v plném rozsahu aplikovaných procesů, a to hned z několika důvodů. Sloučeniny fosforu (jako například struvit) díky vysoké koncentraci rozpuštěného P a dalších látek v supernatantu samovolně krystalizují v trubkách, pumpách a na dalším vybavení ČOV. To vede zprvu ke snížené účinnosti a eventuálně až k závadám na vybavení. Procesy využívající supernatant tak mimo získávání recyklovaných hnojiv, zároveň vedou ke snížení provozních nákladů díky prodloužení životnosti vybavení ČOV [79].

Z patentovaných procesů je možné jmenovat například NuReSys<sup>®</sup>, Phospaq<sup>®</sup>, Ostara Pearl Reactor<sup>®</sup>, REPHOS<sup>®</sup>, P-Roc<sup>®</sup> nebo STRUVIA<sup>™</sup> [15]. Na Obrázku 6 je prezentován diagram procesu NuReSys<sup>®</sup>.



Obr. 6 Schématický mechanismus procesu NuReSys<sup>®</sup> pro krystalizaci struvitu [79]

Obecně dochází ke krystalizaci struvitu nebo sloučenin na bázi Ca-P ve formě pelet. Výsledná chemická podstata produktu je určena přidáváním Mg nebo Ca. K dosažení podmínek vhodných ke krystalizaci je upravováno pH k čemuž se nejčastěji využívá NaOH nebo proces stripování CO<sub>2</sub>. Samotný děj krystalizace probíhá ve válcových nebo kónických reaktorech částečně naplněných pískem nebo krystalky výsledného produktu. Náplň reaktoru vede k urychlení procesu díky poskytnutí zárodků pro krystalizaci. Délka času krystalizace a rychlost agitace určují velikost výsledných paletek, kdy se průměry pohybují od 1 po 4 mm. Po atmosférickém nebo termálním sušení je získán produkt vysoké čistoty a sterility [15].

Účinnost se vzhledem k celkovému množství P na vstupu do ČOV pohybuje na úrovni 10–25 % [15].



## 6 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD

Fosfor je v kalech a kalovém popelu přítomný ve vysokých koncentracích (viz Tab. 5). Přímé aplikaci kalů a kalového popela na půdy brání jejich znečištění (biologické, těžkými kovy) a malá biodostupnost sloučenin fosforu v nich přítomných zapříčiněná jejich nerozpustností ve vodě [79]. Je proto nutné kaly a kalový popel dále zpracovávat.

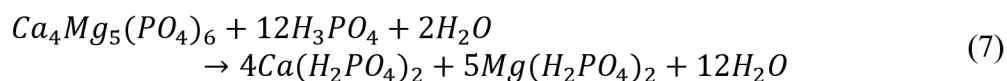
První z možností zpracování je přístup označovaný jako loužení. Fosfáty vázány v kalech a kalovém popelu se rozpouští pomocí silných kyselin (často HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) nebo zásad (NaOH) [41], [79]. Po uvolnění fosfátů následuje využití chemického srážení nebo adsorpce k vytvoření zemědělsky vhodného produktu [79].

Další možností jsou přístupy využívající ke zlepšení biodostupnosti fosforu z kalů a kalového popela tepelné mechanismy. Jedná se o termo-chemický a termo-elektrický proces [15]. Mechanismy jednotlivých procesů se liší a budou blíže popsány v jednotlivých kapitolách.

### 6.1 Metoda loužení fosforu z produktů zpracování odpadních vod pomocí kyselin

Metoda loužení fosforu z produktů zpracování odpadních vod (kal a kalový popel) využívá k rozpouštění fosforu kyseliny jako HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Jak z kalů, tak z kalového popela se dá získat až 80 % přítomného fosforu pomocí loužení za pH < 2 [15]. Během procesu loužení dochází kromě zvyšování biodostupnosti P také k eliminaci biologického znečištění kalů a kalového popela [79].

Chemická reakce probíhající při loužení fosforu z kalového popela pomocí H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> probíhá podle rovnice (7). Kyselina fosforečná se využívá k loužení fosforu z popela přednostně, vzniklá sloučenina je totiž za vhodných podmínek velmi podobná trojitému superfosfátu [79].



Problémem loužení fosforu z produktů dalšího zpracování odpadních vod je fakt, že za nízkých pH se spolu s fosfáty v kyselinách rozpouští i těžké kovy přítomné v kalech i popelu. Tomu jde částečně zabránit loužením za pH v rozmezí 3–4 což ale snižuje množství získaného fosforu [79]. Diskutovaná závislost je znázorněna v Tabulce 14.

Tab. 14 Průměrné množství H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nutné k dosažení požadované úrovně pH a procentuální množství P rozpuštěné v prostředí s takovým pH [15]

pH	Průměrné množství H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 % konc.) potřebné k loužení [kg/kg TS]	Množství P rozpuštěného vůči celkovému obsahu v odpadní surovině
1,5	0,55	>90 %
2	0,5	75–90 %
3	0,35	50–75 %
4	0,27	30–55 %

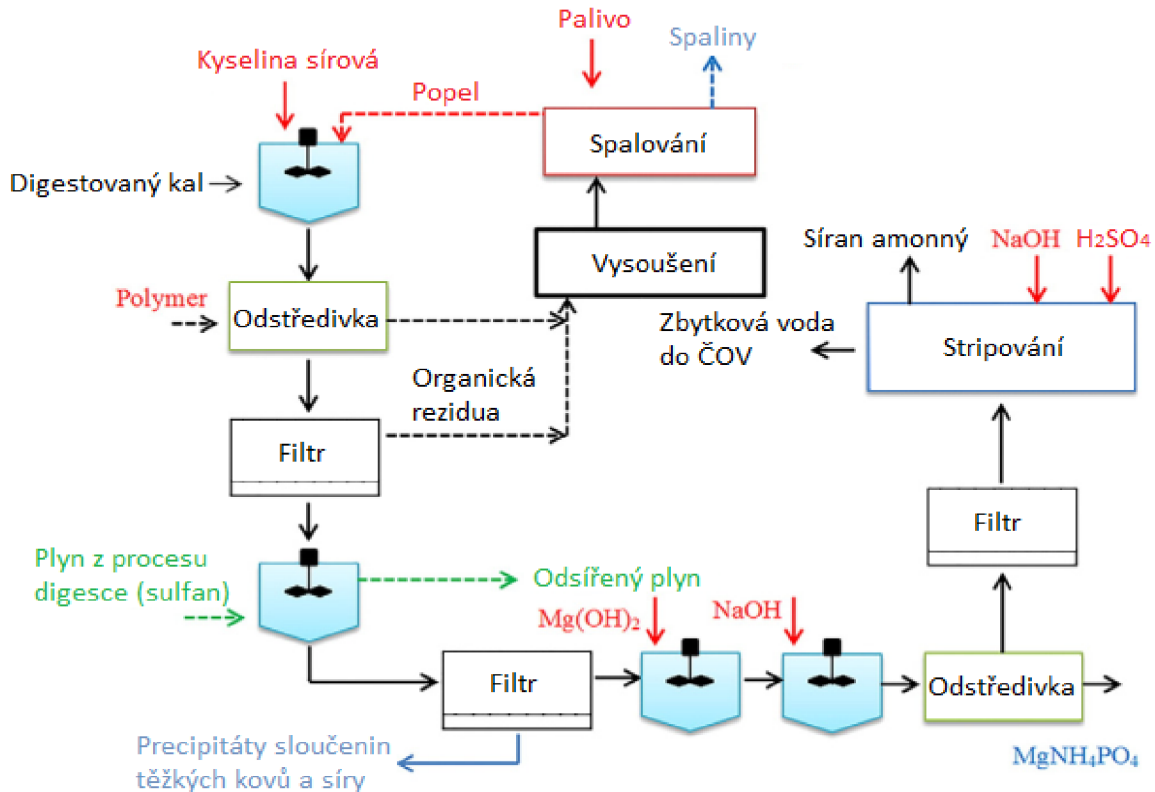
(Pozn.1: Jednotka kg TS vyjadřuje kilogram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

K odstranění těžkých kovů z výluhu je proto třeba používat další procesy. Mezi takové patří například nano-filtrace nebo iontová výměna [79]. Některé z možných metod budou popsány v kapitolách věnujících se realizovaným technologiím

### 6.1.1 Realizované technologie z oblasti loužení fosforu z čistírenských kalů pomocí kyselin

Z procesů fungujících na principech chemického loužení z čistírenských kalů lze jmenovat například proces Seaborne<sup>®</sup>, Stuttgart a Budenheim process. Poslední dva jmenované byly realizovány na úrovni pilotních projektů a proces Seaborne<sup>®</sup> je realizován plně v Německu ve městě Gifhorn (proto je taky někdy označován jako Gifhorer proces), kde byl integrován do závodu o kapacitě 1 000 t vysušených čistírenských kalů ročně [79].

Proces Seaborne<sup>®</sup> je ve schématické podobě k vidění na Obrázku 7.



Obr. 7 Schématický mechanismus procesu Seaborne<sup>®</sup> [79]

V prvním kroku procesu je nutno snížit pH digestovaného kalu na 4, k čemuž se využívá silných kyselin jako například  $H_2SO_4$ . V prostředí s pH 4 pak dochází k rozpouštění vázaného P spolu s určitým množstvím organické hmoty a těžkých kovů [15].

Uvolněná organická hmota, která je zachycená v odstředivce a během filtrace, se dále zpracovává odvodňováním a spalováním. Vzniklý popel, stále obsahující P, je pak vrácen na vstup procesu Seaborne<sup>®</sup>.

V kroku, který následuje po filtraci organické hmoty, je do procesu přiváděn sulfan  $H_2S$  vzniklý při digesce kalu. Ten reaguje s těžkými kovy a dochází k precipitaci jejich sloučenin na bázi síry. Precipitáty jsou poté odstraněny pásovým filtrem. Tento krok je problematický z pohledu velikosti vzniklých precipitátů těžkých kovů, které jsou koloidního charakteru a jejich odstranění pomocí pásového filtru nemusí být vždy dostatečné.

Po odstranění těžkých kovů následuje zvýšení pH na přibližně 5,7 pomocí NaOH a přidání  $Mg(OH)_2$ , jako zdroje hořčíku pro reakci s P a amoniakem. Ta vede ke tvorbě struvitu, který je z tekutiny odstraněn pomocí odstředivky.

Zbýlý koncentrát obsahující přebytečný amoniak je poté promýván  $H_2SO_4$  v koloně, kde dochází ke stripování vzduchem. Výsledkem je odstranění přebytečného amoniaku ve formě síranu amonného [79].

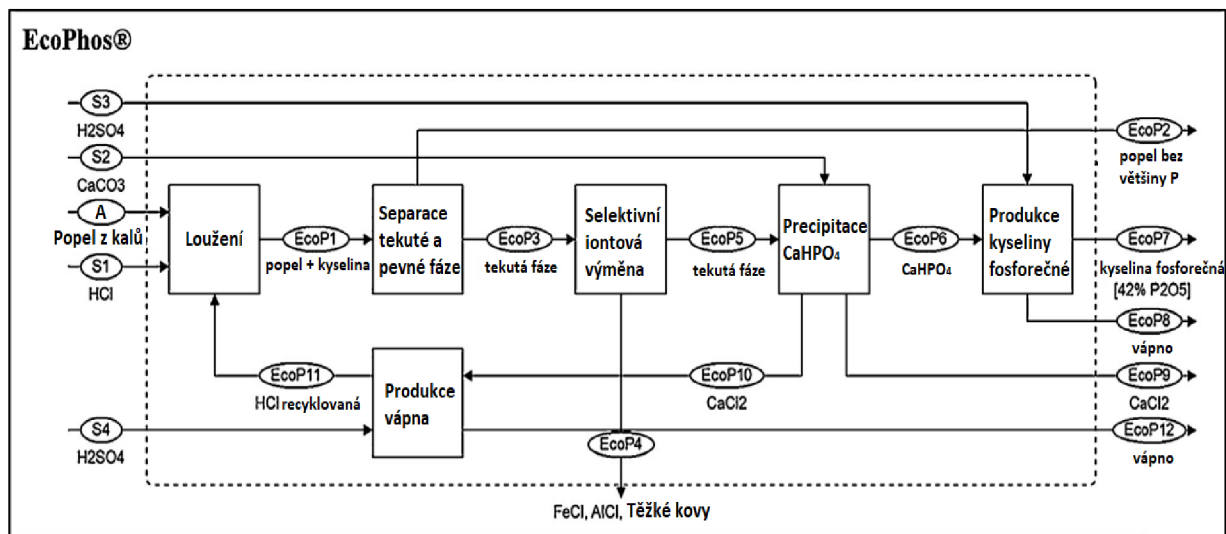
Teoreticky má diskutovaný proces potenciál odstranit až 99,9 % P z digestovaného kalu. Počáteční rozpouštění by ale muselo probíhat za  $\text{pH} < 2$ , což by vedlo ke zvýšení koncentrací těžkých kovů. Ty by pak nebylo možno v dostatečné míře odstranit pouze pomocí  $\text{H}_2\text{S}$  a musela by být použita nákladnější technologie. Volí se proto rozpouštění v prostředí s  $\text{pH} = 4$ . V důsledku tohoto kroku se tak účinnost recyklace pohybuje na úrovni 40–50 % z celkového obsahu P v kalu a 35–45 % vůči celkovému obsahu P na vstupu do ČOV [15].

Obecně produkty procesů Seaborne<sup>®</sup>, Stuttgart i Budenheim mají velmi malé znečištění těžkými kovy a patogeny se v nich nevyskytují [15]. Výzvou při použití těchto technologií jsou hlavně velmi proměnlivé požadavky na množství chemikálií v závislosti na vlastnostech vstupního kalu. Výhodou je krom samotné kvality produktu například odsíření sulfanu, ke kterému dochází během odstraňování těžkých kovů. Odsířený plyn je pak možno dále využít jako palivo [15].

### 6.1.2 Realizované technologie z oblasti loužení fosforu z kalového popela pomocí kyselin

V této oblasti existuje několik patentovaných a komerčně plně implementovaných procesů, které se liší hlavně v řešení otázky znečištění výluhu těžkými kovy. Proces EcoPhos<sup>®</sup> a TetraPhos<sup>®</sup> využívají patentované a nezveřejněné multi-modulární dekontaminace, PASCH adresuje těžké kovy kapalinovou extrakcí, Eberhard<sup>®</sup> precipitací sloučenin těžkých kovů a síry a v neposlední řadě BioCon<sup>®</sup> využívá iontovou výměnu. Z dalších implementovaných lze jmenovat například RecoPhos<sup>®</sup> (průmyslová implementace) nebo LEACHPHOS<sup>®</sup> (pilotní provoz) [1].

Na Obrázku 8 je schematicky popis procesu EcoPhos<sup>®</sup>.



Obr. 8 Schématický mechanismus procesu EcoPhos<sup>®</sup> [15]

Proces byl navržen pro zvýšení hodnoty nekvalitních fosfor obsahujících hornin. Ty vstupují do procesu spolu s na fosfor bohatým popelem z čistírenských kalů. Podstatou je loužení P z popela a horniny pomocí HCl, kdy kompletní popis procesu je utajován [15].

Výstupem z procesu je kyselina fosforečná vhodná pro použití do zemědělství k produkci hnojiv nebo krmiv, ale také vhodná k použití v potravinovém průmyslu. Celková účinnost procesu se pohybuje okolo 85 % vůči celkovému obsahu fosforu na vstupu do ČOV [1].

Výhodou je mimo produkci široce využitelné kyseliny fosforečné také fakt, že prakticky veškeré sekundární výstupy z procesu jsou vhodné k prodeji a dalšímu užití. Jedná se například o sádro,  $\text{CaCl}_2$  a další sloučeniny chlóru s Si, Fe nebo Al [15].

## **6.2 Metoda loužení fosforu z produktů zpracování odpadních vod pomocí zásad**

Metoda loužení fosforu z produktů dalšího zpracování odpadních vod (kal a kalový popel) využívá k rozpouštění fosforu zásady, hlavně pak NaOH. Jak z kalů, tak z kalového popela se dá získat 60–70 % přítomného fosforu pomocí loužení za  $\text{pH} > 11$  [79]. Během procesu loužení dochází krom zvyšování biodostupnosti P také k eliminaci biologického znečištění kalů a kalového popela [79].

Loužení fosforu z kalů a kalového popela pomocí zásad je úspěšně využíváno například ČOV v Gifu v Japonsku, kde je tento proces pod názvem LOTUS-Project [15].

Celý mechanismus procesu implementovaného v Gifu se dá popsat následovně. Dochází k přidávání NaOH nebo KOH do kalového popela za teplot 50–90 °C. V případě použití NaOH se přidává 0,12 kg NaOH (4 % konc.)/kg popela [71], [15]. Aby se dosáhlo rozpuštění vysokého podílu sloučenin P, probíhá celý proces loužení dvakrát. Následně je v kontinuálně míseném reaktoru do výluhu přidáván hydroxid vápenatý v molárním poměru Ca:P přibližně 1,5:1 [15]. Výsledkem je, že až 99 % přítomného fosforu ve výluhu krystalizuje ve formě sloučenin s vápníkem [15].

Metoda využívající k loužení zásady je výhodná ve srovnání s použitím kyselin hlavně z pohledu kontaminace výsledného produktu těžkými kovy. Většina těžkých kovů se v bazickém prostředí nerozpouští a znečištění hnojiva z tohoto zdroje je tak minimální [79].

## **6.3 Termo-chemické metody recyklace fosforu z produktů zpracování odpadních vod**

Termo-chemická metoda recyklace fosforu z produktů zpracování odpadních vod (kal a kalový popel) využívá k odstranění ve vstupních surovinách přítomných těžkých kovů sloučeniny chlóru, které jsou vmíchávány za vysokých teplot. Vysokoteplotní zpracování zajišťuje také eliminaci biologického znečištění vstupních surovin [15]. Jak z kalů, tak z kalového popela se využitím termo-chemického procesu dá získat až 98 % přítomného fosforu [15].

Během termo-chemického procesu se sloučeniny chlóru jako například NaCl, KCl,  $\text{MgCl}_2$  a  $\text{CaCl}_2$  mísí s kalem nebo popelem za teplot 800–1000°C [79]. Výsledkem je odstranění většiny těžkých kovů, které s chlórem tvoří prchavé sloučeniny. Ty jsou pak obsaženy ve spalinách a je nutné dalšího zpracování k jejich odstranění [79]. Popel vzniklý termo-chemickým zpracováním je možno přímo použít jako hnojivo. Biodostupnost P v takovém popelu je vyšší ve srovnání se vstupními surovinami a roste spolu s rostoucí teplotou použitou během procesu [79].

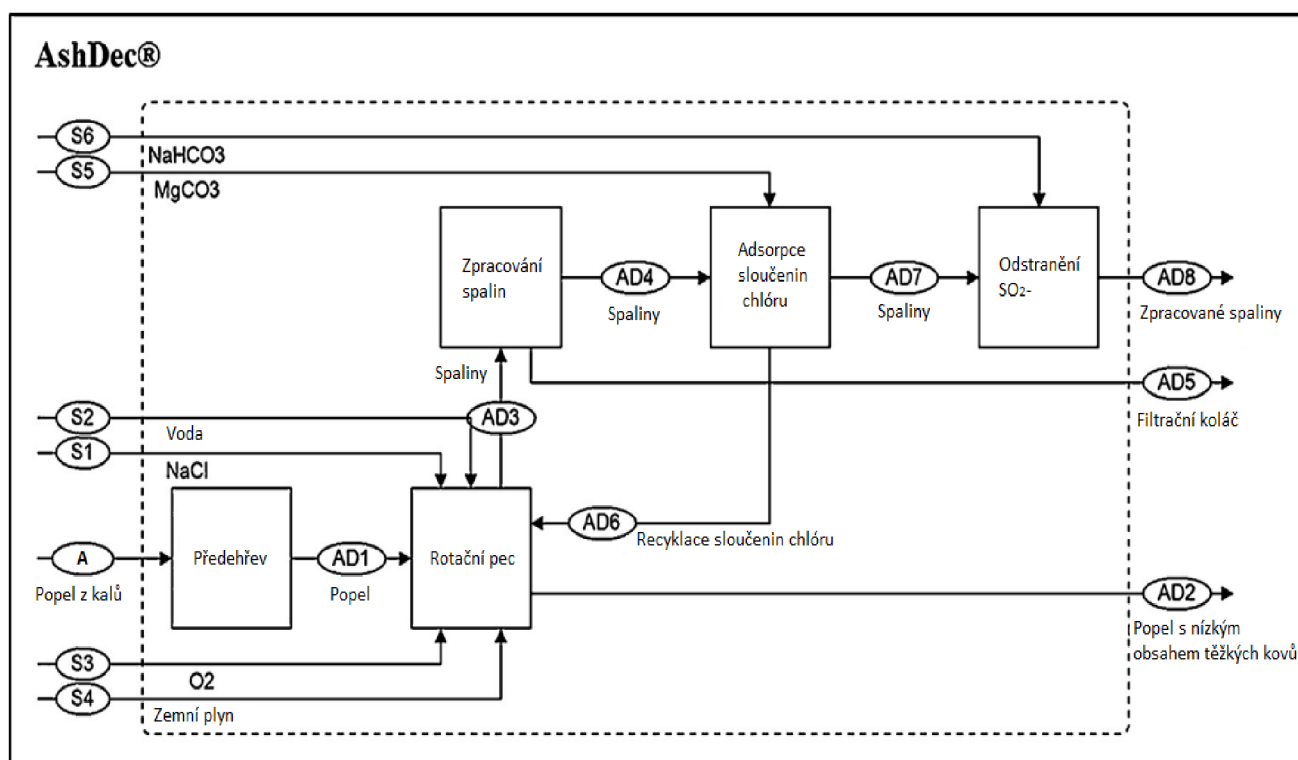
Hlavní nevýhodou procesu je pak jeho komplikovanost a náročnost z pohledu pořizovacích a provozních nákladů.

### 6.3.1 Realizované technologie z oblasti recyklace fosforu z kalového popela pomocí termo-chemických metod

Hlavním představitelem v oblasti termochemického zpracování popela je AshDec<sup>®</sup>, který byl v Evropě realizován po názvem SUSAN a fungoval mezi lety 2005 až 2008. V tomto období zpracovával závod v rakouském městě Leoben 4 t kalového popela/hod [79].

Cílem celého procesu je odstranění těžkých kovů, které jsou, jak už bylo mnohokrát zmiňováno, v popelu z čistírenských kalů koncentrovány.

Na Obrázku 9 je schematicky vyobrazen proces AshDec<sup>®</sup>.



Obr. 9 Schématický mechanismus procesu AshDec<sup>®</sup> [15]

Jednotlivé kroky se dají popsat následovně. Po zahřátí popela na teplotu 600 °C je smísen se sloučeninami chlóru. V tomto případě jsou použity následující: MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl a NaCl. Po smísení zahřátého popela se sloučeninami chlóru je vzniklá směs ve formě pelet zpracována v rotační peci. Zde jsou pelety zahřaty na teplotu 750–1050 °C a ponechány po dobu 40–120 minut [15]. Po dobu přítomnosti v peci se tvoří těkavé sloučeniny chlóru a těžkých kovů, které jsou typické svou nízkou teplotou vypařování. Sloučeniny těžkých kovů a chlóru jsou po jejich vypaření odvedeny ve formě spalin a dále zpracovány. Teplo vzniklé při tomto ději je možno použít k zahřívání vstupního popela což vede ke zvýšení efektivity procesu [79].

Produktem celého procesu je popel bohatý na P zbavený většiny těžkých kovů (As, Zn, Pb), který má v porovnání se vstupním popelem lepší biodostupnost fosforu. Po smísení tohoto popela s dalšími pro rostliny esenciálními prvky (N a K) bylo produkováno hnojivo pod názvem PhosKraft<sup>®</sup> [15].

Potenciální účinnost recyklace fosforu během celého procesu dosahuje až 85 % vůči celkovému obsahu P na vstupu do ČOV a až 98 % vůči obsahu P v samotném popelu [1].

#### 6.4 Termo-elektrický proces recyklace fosforu z produktů zpracování odpadních vod

Termo-elektrický proces recyklace fosforu z produktů zpracování odpadních vod (v tomto případě pouze kalový popel) využívá stávající infrastruktury sloužící k produkci bílého fosforu ( $P_4$ ) ze surové fosfátové horniny. Kalový popel je přimícháván k drcené fosfátové hornině a společně s ní je zpracován v obloukové peci. Zde je dosaženo vysokých teplot, za kterých je fosfor odveden ve formě spalin. Využitím termo-elektrického procesu lze z kalového popela získat až 95 % přítomného fosforu [15]. Účinnost procesu vůči množství P na vstupu do ČOV je tak ~83 % [15].

V komerční podobě bylo termo-elektrického zpracování kalového popela k recyklaci P využito ve formě procesu Thermphos<sup>®</sup>. Mechanismus procesu je popsán v následujícím odstavci.

Popel z čistírenských kalů je spolu s fosfátovou horninou a jílem slinován a poté roztaven v obloukové peci za teplot vyšších než 1500 °C (teplota tavení popela z čistírenských kalů). Do obloukové pece se přidává metalurgický koks jako redukční činidlo a granule oxidu křemičitého pro lepší tvorbu strusky. Roztavený fosfor je v takovém prostředí redukován na  $P_4$  a následně opouští pec ve formě spalin spolu s prachem a oxidem uhelnatým. Ze spalin je získáván v koncentrované formě (99,99 %  $P_4$ ) za využití elektrostatické precipitace a je uchováván ve vodní lázni [15].

Výsledný produkt ve formě  $P_4$  má široké technické využití, mezi které patří také produkce hnojiv. Pokud se do celkové bilance zahrne energetická a surovinová náročnost těžby, je tato metoda produkce  $P_4$  ve srovnání s klasickou produkcí energeticky účinnější a produkuje menší emise skleníkových plynů [1]. Proces se tak dá označit za výhodný.

Potenciálním problémem z pohledu širší aplikace tohoto procesu jsou vcelku vysoké nároky na vstupní kalový popel. Ten musí splňovat stejné legislativní limity, jaké jsou vynucovány u fosfátové horniny použité v procesu. Legislativní nároky jsou také jedním z důvodů, proč aktuálně není proces Thermphos<sup>®</sup> komerčně využíván. Jediný funkční závod, který ročně zpracovával 1000–3000 t popele z čistírenských kalů, v roce 2012 vyhlásil bankrot [15].

## 7 BIOLOGICKÉ METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD A PRODUKTŮ JEJICH DALŠÍHO ZPRACOVÁNÍ

Fosfor, jak už bylo zmíněno, je nenahraditelnou látkou pro mnohé metabolické pochody. Rostliny a některé bakterie jej proto dokáží z prostředí vstřebávat, využívat, a ve vhodných situacích také hromadit. Biologické metody recyklace fosforu využívají zmíněného hromadění P v biomase organismů, čím prakticky dochází k jeho odstraňování z okolního prostředí. O fosfor obohacenou biomasu je pak možno přímo aplikovat na polích nebo dále zpracovávat k vytvoření produktu s vysokou koncentrací P, který je vhodnější k transportu.

### 7.1 Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR)

EBPR – v překladu vylepšené (zvýšené) biologické odstranění fosforu. Jedná se o jednu z mála široce používaných biologických technologií recyklace fosforu. Například v Austrálii je takto zpracováno až 5 % veškerých komunálních odpadních vod [80].

Proces využívá skupiny bakterií, které se označují jako polyfosfáty akumulující organismy (PAOs). Tyto bakterie za střídavě aerobních a anaerobních podmínek akumulují fosfor ve svých buňkách, konkrétně ve formě granulí polyfosfátů [80]. Bakterie dokáží koncentrovat fosfor z velmi zředěných zdrojů jako jsou například i odpadní vody.

Mezi nejznámější PAOs řadíme například bakterie druhu *Candidatus Accumulibacter phosphatis*. Jejich čisté kultury se zatím nepodařilo izolovat, ale ukazuje se, že jejich výskyt v EBPR procesech je přirozeně vysoký. Jejich počty dosahují 5–20 % z celkové bakteriální kultury přítomné v EBPR [80]. Mezi další PAOs patří například bakterie rodu *Tetrasphaera*.

Rozsáhlou problematikou v oblasti procesu EBPR je skupina organismů označovaných jako glykogen akumulující organismy (GAOs). Tyto organismy stejně jako PAOs dokáží vstřebávat živiny za anaerobních podmínek, nepřispívají ale žádným způsobem k odstranění fosforu [80]. Jejich rozšíření je pro proces EBPR velmi škodlivé a je nutno ho regulovat. Živiny, které GAOs spotřebují, nelze využít ze strany PAOs, a to vede ke snížení jejich počtů a tím i snížení efektivity celého procesu. Konkurenční boj mezi PAOs a GAOs je ovlivněn velkým množstvím faktorů, například lze zmínit teplotu a pH prostředí. [80]

Koncentrace fosforu v kalu, který vznikl z procesu využívajícího EBPR, je 10–50× větší než v původní odpadní vodě [61]. Výzkum ukazuje, že v kalech, které byly uměle obohaceny o další živiny formou solí nebo esterů kyseliny octové a propionové, množství PAOs roste a fosfor dosahuje 15–20 % z celkové hmotnosti jejich biomasy po vysušení [80]. Bez přídavných živin PAOs zpracovávají pouze uhlíkaté sloučeniny přítomné v odpadních vodách a hmotnostní obsah fosforu ve vysušené biomase je 5–7 %. Potenciál PAOs je patrný při srovnání obsahu P s kaly nevyužívajícími EBPR. Takové kaly totiž mají hmotnostní obsah fosforu pouze 1–2 % [44].

Jako další výhodu lze vnímat širokou použitelnost EBPR. Tímto procesem se dají efektivně (odstranění 90–99 % celkového fosforu) zpracovávat odpadní vody jak komunální, tak z chovů dobytka nebo potravinářského průmyslu. [80]

Koncentrované kaly jde účinněji zpracovávat například termo-chemicky, odvodněním nebo srážením struvitu. Výsledné produkty mají obecně dobrou biodostupnost fosforu. Při zpracovávání odvodněním je třeba řešit problematiku možné kontaminace patogeny, těžkými kovy a náročnou přepravu velkého objemu materiálu. [61]

### 7.1.1 Realizované technologie z oblasti termického zpracování kalů z ČOV využívajících EBPR

Při zpracování kalů z ČOV, které využívají EBPR, je třeba uvažovat o uvolnění polyfosfátů z buněčných struktur. Ukazuje se, že k tomu stačí pouhé zahřátí, které rozloží vnitřní úložné prostory a stěny buněk. Prakticky veškeré polyfosfáty jsou uvolněny za teplot 70–90 °C působících po dobu kratší než 60 minut. Hlavní výhodou této metody je možná precipitace sloučenin vápníku a fosforu za přidání  $\text{CaCl}_2$  bez nutnosti úpravy pH [15].

Metoda je v plném provozu realizována například pomocí procesu Cambi<sup>®</sup>. Při něm dochází k termické hydrolýze, která má za cíl rozložit vysušený surový kal za teplot 165 °C a tlaku 600 kPa během krátkého času 20 minut. Za takových podmínek je  $\text{H}_2\text{O}$  reaktivnější a dokáže rozložit molekulární sloučeniny, což vede k uvolnění P z buněčných struktur [15].

Kal vystupující z procesu Cambi<sup>®</sup> je dále možno zpracovávat například pomocí procesu AirPrex<sup>®</sup>, který realizuje finální část recyklace P z takového kalu [15].

## 7.2 Využití řas a vodních mikroorganismů k recyklaci fosforu

V procesech čištění odpadních vod mají mikroorganismy nenahraditelnou pozici. Vyskytují se mimo jiné v takzvaných oxidačních nádržích. Zde jsou řasy v symbiotickém vztahu s bakteriemi, během něhož pomáhají odbourávat a stabilizovat organické znečištění vody [64].

Celý mechanismus symbiomy lze popsat následovně. Na dně nádrží sedimentují částice a odumřelé organismy, které jsou rozkládány anaerobními mikroorganismy za vzniku oxidu uhličitého, metanu, sulfanu a dusíku. Tyto produkty následně stoupají k hladině. U hladiny je díky probíhajícím fotosyntetickým procesům posunuto pH až k 11 a je zde rozpuštěný kyslík. V takovém prostředí vznikají z produktů anaerobního rozkladu uhličitany a sírany (dusík a metan se uvolňují do atmosféry). Tyto vzniklé látky společně s koloidy slouží jako hlavní živiny pro aerobní bakterie, které produkují bakteriální hmotu, oxid uhličitý a vody. Oxid uhličitý je využit řasami k fotosyntéze, která produkuje kyslík potřebný pro aerobní bakterie. Jimi vyprodukovaná bakteriální hmota klesá ke dnu, kde je rozkládána. Tímto pokračuje celý symbiotický koloběh. [72].

Samotný fosfor vstupuje do hry jako jedna z hlavních živin pro řasy a některé druhy bakterií. Ty jej využívají ve svém metabolismu a umožňuje jim efektivně růst. V prostředích s vysokou koncentrací dostupného fosforu dochází k jevu, během něhož organismy vstřebávají větší množství fosforu, než potřebují pro své metabolické pochody. Nadbytečný vstřebený fosfor se pak ukládá v jejich buněčných strukturách ve formě polyfosfátů. Mechanismus, který způsobuje nadměrný příjem fosforu je silně závislý na intenzitě osvětlení, koncentraci fosfátů v prostředí a teplotě [64].

Díky nadbytečnému příjmu fosforu se zvyšuje jeho podíl na celkové hmotnosti řas a bakterií. To výrazně zlepšuje jejich vlastnosti jakožto hnojiv, hlavně pak z pohledu efektivnosti jejich přepravy a použití.

### 7.2.1 Současný stav využití řas a mikroorganismů k recyklaci fosforu

Biomasa z oxidačních nádrží je těžena a zpracovávána. V současné době je úroveň akumulace fosforu pomocí mikroorganismů proměnlivá a vcelku zanedbatelná. Podíl fosforu v biomase zmiňovaných organismů je okolo 1 % hmotnosti sušiny [64]. Dnes užívané oxidační nádrže totiž nejsou navrženy k maximalizaci produkce biomasy z řas, které pak nejsou schopny využít všechnen přítomný fosfor. Jednou z charakteristik současného procesu je mimo jiné také forma, ve které se v něm řasy vyskytují. Řasy se v oxidačních nádržích vyskytují suspendované, což činí jejich odstranění náročné a často jsou ponechávány v kalech [64].



## 7.2.2 Aplikace mělkých oxidačních nádrží při recyklaci fosforu pomocí řas a mikroorganismů

Pro zlepšení situace v oblasti recyklace fosforu z odpadních vod pomocí řas a mikroorganismů existují návrhy na mělké, pomalu mísené oxidační nádrže s vysokým průtokem. Ty by řasám a mikroorganismům poskytovaly vhodné podmínky pro maximalizaci produkce biomasy, a tím i odběru fosforu z odpadní vody. Ukazuje se, že koncentrace fosfátů v takové biomase v suchém stavu může přesáhnout až 3 %.

Proces zde popsán však zatím nebyl využit na úrovni ČOV. Odhaduje se ale, že ve srovnání s použitím biomasy současné kvality by taková obohacená biomasa až o 60 % snížila provozní náklady. A to hlavně v oblasti transportu a aplikace takové biomasy jako hnojiva [64]

Problematický je fakt, že aby byl splněn požadavek na nízkou hloubku nádrží při zachování dostatečného objemu, musí se využívat nádrže o velké ploše. Stavba takových nádrží vyžaduje nákup rozlehlých pozemků, což zvyšuje náklady na stavbu ČOV.

## 7.2.3 Využití ukotvených řas k recyklaci fosforu

Využití ukotvených řas k recyklaci fosforu je další z návrhů cílících na efektivnější recyklaci fosforu z odpadních vod pomocí řas a vodních mikroorganismů. Ukotvení řas je realizováno buď ve formě „korálek“, nebo pevných povrchů. Korálky se navrhují z materiálů, kterými jsou například karagenan, kyselina alginová nebo chitosan. Tyto materiály krom ukotvení řas samy adsorbují fosfáty. Fierro S. a spol. [23] ve své laboratorní studii, pomocí bakterií *Scenedesmus sp.* a *Scenedesmus obliquus* ukotvených v chitosanových korálcích, dosáhli odstranění 94 % fosfátů oproti 60 % při kontrolním použití řas suspendovaných. Z celkového odstranění fosfátů byly za 60 % odpovědné chitosanové korálky.

Další z technologií ukotvení řas a mikroorganismů – ukotvení na pevných površích, je technologie už v dnešní době hojně používaná. Především pak v oblasti zpracování kalů z farem, například z chovů skotu a vepřů. Na pevném povrchu se za přítomnosti kalu po čase vytvoří biofilm obsahující řasy, které z okolí vstřebávají fosfáty. Výhodou ukotvení řas na pevných površích je jednoduchost jejich odstranění. Biofilm obsahující řasy obohacené o fosfor lze z pevného povrchů jednoduše stírat [64].

## 7.3 Biologické loužení fosforu

Během biologického loužení fosforu z odpadních surovin se využívá podobného mechanismu, jaký byl popsán v části věnující se loužení fosforu z produktů zpracování odpadních vod pomocí kyselin. Tedy v prostředí s nízkým pH (4 a nižší) dochází k rozpouštění sloučenin fosforu z kalů nebo kalového popela do vodního prostředí. Společně s fosforem se rozpouští také těžké kovy, které je z výluhu třeba před dalším zpracováním odstranit [15].

Biologické loužení je specifické způsobem, kterým snižuje pH prostředí pod hodnotu 4. Využívá totiž za tímto účelem mikroorganismy schopné produkovat kyselinu sírovou nebo organické kyseliny jako glukonovou, octovou, šťavelovou, citrónovou, mléčnou a itakonovou. Konkrétně se jedná o mikroorganismy *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Burkholderia fungorum* a další [57].

Organické kyseliny dosahují rozpuštění větší části fosforečných sloučenin za vyššího pH, v důsledku čehož je ve výluhu přítomno méně těžkých kovů. Odpovědnost za tento jev se přičítá chelatační schopnosti organických kyselin [57].

Z procesů, které využívají tuto technologii lze jmenovat Inocre<sup>®</sup> a P-bac<sup>®</sup> [15]. V těchto procesech aplikovaných na laboratorní úrovni následuje po loužení fosforu separace tekuté a pevné fáze. Z tekuté části výluhu se fosfor získává pomocí asimilace mikroorganismy, které jej hromadí ve své biomase. Biomasa se buďto dále zpracovává nebo přímo používá. Metoda je vhodná hlavně pro kaly a dosahuje až 90% odstranění fosforu obsaženého ve výchozí surovině [15].

## 7.4 Využití makrofyt k recyklaci fosforu

Další z možností v oblasti technologií biologické recyklace fosforu je využití makrofytů. Hlavní oblastí zájmu jsou pak emerzní makrofyty. Jedná se o označení pro skupinu vyšších rostlin, které se vyskytují v mělkých vodách. Dále je pro tuto skupinu typické, že rostliny jsou zakořeněny v půdě dna a jejich části využívané při fotosyntéze jsou nad hladinou. Důsledkem přístupu k intenzivnějšímu slunečnímu záření je efektivnější fotosyntéza těchto rostlin ve srovnání s vodními řasami. Ta v kombinaci s polohou kořenů, které umožňují čerpání živin z vody a půdy dna zároveň, zajišťuje vysokou produktivitu. Z pohledu produkce biomasy lze emerzní makrofyty označit za nejproduktivnější z vyšších vodních rostlin [29].

Při použití makrofyt k recyklaci fosfátů se uvažuje o jejich ukotvení do podloží plovoucích v odpadních vodách. Makrofyty si pak berou živiny z odpadních vod a přebytečný fosfor ukládají do své buněčné struktury. Navíc na jejich kořenovém systému dochází k tvorbě mikrofilmů z řas a bakterií, které se také podílí na vstřebávání fosforu [64].

Hlavními druhy rostlin z pohledu recyklace fosforu jsou tokozelka vodní hyacint (*Eichhorniacrassipes*), a několik rostlin z čeledi árónovité (*Araceae*), konkrétně okřehek (*Lemna*), závitka (*Spirodela*) a drobnička (*Wolffia*) [61]. Jmenovitě pak rostlinám z čeledi árónovité je věnována mimořádná pozornost díky jejich vysoké produkci biomasy. Biomasa takových vodních rostlin může dosahovat koncentrací P až 3 % hmotnosti sušiny [61].

Výhodou makrofyt je jednoduchost jejich sklizení za obdobné efektivity asimilace fosforu ve srovnání s řasami. Nevýhodou pak zůstává nutnost dalšího zpracování biomasy za účelem zvýšení koncentrací fosforu k zefektivnění transportu takového hnojiva [64].

## 7.5 Biologická precipitace struvitu

V laboratorních experimentech se ukazuje, že některé bakterie nacházející se v půdách nebo vodních ekosystémech dokáží produkovat přímo krystalky struvitu nebo jiné anorganické sloučeniny hořčíku a fosforu. Mezi organismy schopné takového srážení patří například bakterie rodů *Myxococcus*, *Arthrobacter* nebo *Pseudomonas*. Samotné využití tohoto potenciálu v oblasti odpadních vod zůstává zatím z velké části neprozkoumané [56].

## 8 DALŠÍ ODPADNÍ SUROVINY VHODNÉ K RECYKLACI FOSFORU

Pro získání co největšího množství recyklovaného fosforu a k maximálnímu omezení eutrofizace je z globálního pohledu nutné věnovat se i recyklaci fosforu z dalších odpadních surovin mimo odpadní vody. Jak bylo ukázáno v kapitole věnující se ztrátám fosforu do životního prostředí během jeho biogeochemického cyklu, řada dalších odpadních surovin mimo vody obsahuje nezanedbatelné množství fosforu. Lze dokonce říct, že v těchto surovinách se celkově nachází výrazně větší množství fosforu než v odpadních vodách. Mezi takové suroviny patří například zvířecí hnůj a kaly z chovatelské produkce, voda vyplavená z polí, zbytky potravin a odpad z potravinářského průmyslu [59]. Dohromady se ve formě jmenovaných zdrojů dostane celosvětově do životního prostředí  $18 \times 10^6$  t P /rok. Což představuje  $12 \times$  více ve srovnání s  $1,5 \times 10^6$  t P uniklých světově do životního prostředí za rok formou výtoků z ČOV [60].

### 8.1 Koncentrace fosforu v dalších odpadních surovinách

V diskutovaných odpadních surovinách se fosfor vyskytuje ve velmi širokém rozpětí koncentrací což představuje specifické problémy. V případě vody vyplavené z polí se jedná o nízké koncentrace fosforu. V tomto zdroji se celosvětově ročně nachází přibližně  $8 \times 10^6$  t P [60], ale většina této suroviny se vyplaví do nejbližších vodních toků. Například hlavním tokem řeky Missouri, který vede zemědělsky vysoce aktivními oblastmi, ročně proteče skoro  $2,7 \times 10^3$  t P v koncentracích 0,1–1 mg P/l [60]. Hlavní problematika recyklačních metod je pak získání fosforu z takto zředěných zdrojů spojená s dostatečným zvýšením koncentrace fosforu ve výsledném produktu.

Zcela odlišné problémy se musí řešit v případě odpadů z chovu zvířat, například prasečí hnůj může mít koncentrace fosforu v rozmezí 380–2400 mg P/l [60]. V takovém případě pak hlavní problém nečiní koncentrace fosforu, ale výrazné biologické znečištění, které u těchto odpadů můžeme pozorovat.

## 9 METODY RECYKLACE FOSFORU Z DALŠÍCH ODPADNÍCH SUROVIN

### 9.1 Metoda fytoextrakce fosforu z odpadních surovin

Fytoextrakce je podproces fytoemediaci, což je pojem používaný k označení využití rostlin k odstranění znečišťujících látek z prostředí. Samotná fytoextrakce pak specifikuje použití rostlin k odstranění kontaminantů z půdy. Používá se takzvaných hyperakumulátorů, to jsou rostliny, které jsou schopny ve svých nadzemních částech (někdy i v kořenech) koncentrovat zvýšené množství určitých látek. Rostliny tak snižují koncentrace těchto látek v půdách. Získané látky pak mohou být dále ve formě rostlinné biomasy zpracovány a přepravovány [25].

V oblasti recyklace fosforu se fytoextrakce dá využít v případě lokálního půdního znečištění touto látkou. Takový problém se vyskytuje například v půdách, na kterých se chová skot. Při zasazení některých druhů rostlin (například kukuřice setá (*Zea mays*) nebo hořčice setá (*Sinapis alba*)) na takové půdy dochází během jednoho roku k odebrání až 114 kg P/ha resp. 108 kg P/ha. Použití daných rostlin jako hnojiv si vyžaduje další zpracování za účelem zvýšení koncentrace fosforu. Samotná biomasa těchto rostlin dosahuje koncentrací P jen 0,6 % z hmotnosti sušiny.

Schopnost některých rostlin akumulovat ve své biomase fosfor je geneticky ovlivnitelná. To potenciálně umožňuje vyšlechtit některé druhy rostlin přímo k tomuto účelu. Výzkum je dále prováděn na okurce seté (*Cucumis sativus*), slunečnici roční (*Helianthus annuus L.*) a jílku mnohokvětém (*Lolium multiflorum*), kdy se koncentrace fosforu pohybují v rozmezí 0,8–1,5 % z hmotnosti sušiny. Jako zajímavou příležitost v oblasti fytoextrakce fosforu je vnímána rostlina *Pilea sinofasciata*, která přirozeně roste v oblastech těžby fosforu v Číně. Koncentrace tohoto prvku se u ní pohybuje mezi 1,6 a 3 % z hmotnosti sušiny [61].

### 9.2 Metoda adsorpce fosforu z odpadních surovin na biochar

Biochar je pevná zuhelnatělá biomasa bohatá na uhlík, která je produktem tepelného rozkladu organického materiálu. Tepelný rozklad probíhá nad teplotou 300 °C bez přísunu kyslíku a lze jej označit jako pyrolýzu [61].

V oblasti recyklace fosforu z odpadních surovin má biochar význam hlavně díky jeho schopnosti adsorbovat fosfor z vodných roztoků. Jedná se však pouze o jednorázovou adsorpci, po které následuje aplikace o fosfor obohaceného biocharu na zemědělské půdy.

Biochar vykazuje proměnlivé adsorpční schopnosti v závislosti na zdroji použitým pro jeho produkci. Například neupravený biochar z cukrovarnických řízků nebo z rostliny *Miscanthus x giganteus* dosahuje adsorpce 10 g P/kg. Existuje ale několik způsobů jeho aktivace za účelem zvýšení adsorpční schopnosti pro fosfor. Mezi některé aktivační metody patří přidávání ZnCl<sub>2</sub>, Fe, Mg nebo La, často v kombinaci se zvýšenou teplotou pyrolýzy (až 600 °C). Maximální adsorpční kapacity aktivovaného biocharu dosahují 20 g P/kg [61].

Po adsorpci fosforu z odpadního materiálu následuje aplikace obohaceného biocharu na zemědělské půdy. Biochar má jako hnojivo (krom zvýšeného množství P) srovnatelný obsah živin s biomasou, ze které byl vyroben [20]. Potenciál biocharu tak není v nahrazení hnojiv jako takových, ale v komplexnějším zlepšení úrodnosti a dalších půdních vlastností.

Hlavní použití biocharu ve spojitosti s recyklací P je pak například při zpracování odpadních surovin v zemích, které trpí nízkou úrodností půd [16]. Biochar zvyšuje schopnost půdy zadržovat vodu, zlepšuje strukturní vlastnosti, zvyšuje v půdě podíl biodostupných živin a je dobrý imobilizér toxických látek a jiných půdních kontaminantů [16].

### 9.3 Využití ukotvených řas k recyklaci fosforu z odpadních vod vypouštěných do moří a oceánů

Obecně se všechny metody recyklace P z odpadních vod využívající řasy a mikroorganismy dají použít i na jiné odpadní suroviny. Konkrétně pak hlavně na odtokové vody, kejdu a moč z velkochovů prasat, skotu a drůbeže. Princip je shodný s principem popsáním v kapitole „Využití řas a vodních mikroorganismů k recyklaci fosforu“.

Specifická pro jiné odpadní suroviny je pouze oblast použití ukotvených řas. Použití této metody k recyklaci P z vod vypuštěných do moří a oceánů řeší výrazný problém všech dříve popisovaných technologií využívajících řasy a vodní organismy. Tímto problémem je vysoká investiční náročnost způsobená velikostí pozemků, které jsou nutné ke stavbě mělkých oxidačních nádrží. Pořizovací náklady na pozemky při aplikaci této metody na vody vypouštěné do moří a oceánů odpadají [64].

Mechanismus metody recyklace fosforu z odpadních vod vypuštěných do moří a oceánů pomocí ukotvených řas funguje následovně. Znečištěná sladká voda obsahující fosfor je díky své nižší hustotě přítomna hlavně u hladiny. Zde se nachází plovoucí struktury, na kterých jsou ukotveny řasy a mikroorganismy. Pozice těchto struktur těsně u hladiny zajišťuje kontakt s vodou bohatou na P i potřebnou intenzitu slunečního svitu pro fotosyntézu řas. Ty pak spolu s mikroorganismy získávají fosfáty na velkých plochách ústí řek a dalších znečišťujících zdrojů do moří a oceánů.

Jako příklad využívající takového mechanismu lze uvést projekt NASA pod názvem OMEGA (zkratka pro Offshore Membrane Enclosures for Growing Algae, v překladu autora offshorová membránová pouzdra soužící k růstu řas) [64].

### 9.4 Kompostování odpadních surovin

Kompostování je aerobní proces, při kterém je odpad organického původu biologicky rozložen mezofilními a termofilními mikroorganismy. Výsledným produktem takového rozkladu je materiál podobný humusu obsahující vysoký podíl živin a organismů podporujících růst rostlin [61].

Z pohledu recyklace fosforu je tato metoda zajímavá hlavně kvůli zneškodňování patogenů přítomných ve vstupních surovinách. V procesu kompostování dochází k jejich eliminaci pomocí tepla a enzymů vznikajících při rozkladu daného odpadního materiálu [61].

Pomocí kompostování lze zpracovávat například odpady ze zemědělské a potravinářské produkce, zvířecí hnůj nebo lidské výkaly. Tyto biologicky znečištěné odpadní materiály jsou po zpracování kompostováním vhodné k aplikaci na půdy [61]. Další možností je zpracování výstupních produktů jiných recyklačních metod P pomocí kompostování. Například biomasu vodních rostlin a řas obohacenou o fosfor z odpadních vod lze touto metodou proměnit v kvalitní a více koncentrované hnojivo [61].

#### 9.4.1 Kompostování odpadních surovin s využitím žížal

Proces kompostování je využitím žížal akcelerován, a to hlavně jejich rolí při provzdušňování kompostu. To má za následek také větší biodiverzitu mikroorganismů vyskytujících se ve výsledném produktu, což zvyšuje jeho zemědělský potenciál. Samotný obsah fosforu ve výsledném hnojivu se různí podle zdroje surovin pro kompostování [61].

Kompostování za účasti žížal vykazuje lepší výsledky než kompostování samotné. Oproti vstupním surovinám se ve výsledném produktu z procesu kompostování s využitím žížal zvyšuje podíl biodostupných forem fosforu, a to až o 63–98 % [61].

Jako nejvhodnější se jeví druhy žížal přirozeně se vyskytující v nejsvrchnějších vrstvách zeminy a na povrchu, mezi tyto patří například žížala hnojní (*Eisenia fetida*), žížala kalifornská (*Eisenia andrei*), africká dešťovka (*Eudrilus eugeniae*) a *Perionyx excavatus*. Tyto druhy se živí rozkládající se organickou hmotou a mají vysokou rychlost reprodukce. Provedené studie na této metodě vykazují úspěchy v oblasti zpracování lidských výkalů, odpadů z potravinářského a chovatelského průmyslu, odpadů z pivovarnictví, výroby papíru i při zpracování kalů z ČOV [61].

## 10 ZHODNOCENÍ EKONOMICKÉ STRÁNKY VYBRANÉHO PROCESU RECYKLACE FOSFORU

Tato kapitola se zabývá ekonomickým zhodnocením zvoleného procesu znovuzískávání fosforu z odpadních vod, konkrétně tedy z produktu jejich zpracování – kalového popela. Jsou zde vysvětleny důvody, které vedly k výběru procesu i rozsahu uvažovaného zpracovatelského závodu. Dále je celý mechanismus procesu popsán a jednotlivé kroky jsou z ekonomického pohledu vyčísleny. Vyčísleny jsou také náklady na uvažovaný zpracovatelský závod. Ekonomické náklady na celý provoz procesu i stavbu závodu jsou shrnuty a je odhadnuta teoretická cena, za kterou by se výsledný produkt mohl prodávat. V závěru jsou popsány a vyčísleny ekonomické externality recyklace fosforu, dále se řeší konkrétní legislativní problematika spojená s využitím popela, a na závěr jsou všechny poznatky shrnuty.

### 10.1 Vybraný proces recyklace fosforu – PASCH

Pro posouzení ekonomické stránky některého z procesů recyklace fosforu z odpadních vod a dalších surovin byl vybrán proces PASCH. Jedná se o proces využívající loužení fosforu z kalového popela pomocí kyselin. Produktem procesu je hnojivo obsahující  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{PO}_4^{3-}$  ve sloučeninách, tzv. Ca-fosfát [15]. Technologie PASCH je schopna získat až 70 % celkového fosforu vzhledem k jeho obsahu na vstupu do ČOV [15].

#### 10.1.1 Zdůvodnění výběru procesu PASCH

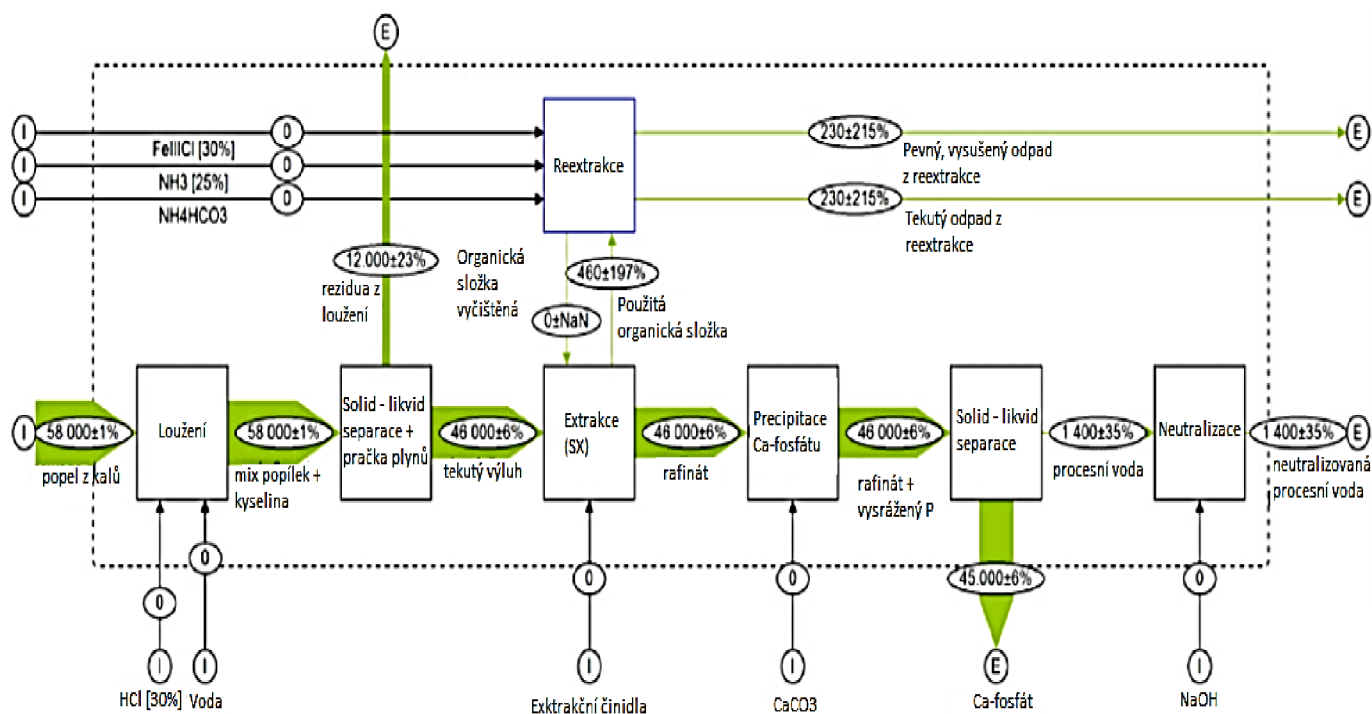
Konkrétně byl proces PASCH zvolen z několika důvodů. V první řadě se jedná o proces, ve kterém dochází k recyklaci P z kalového popela vzniklého monospalováním. Jak ukazuje Tabulka 15, v rozvinutých zemích jako je Švýcarsko, Německo a Japonsko už monospalování hraje důležitou roli při zpracování kalů. Se zpříšňující se legislativou je v České republice rozumné očekávat obdobný vývoj [35], [62]. Uvažovaný závod využívající proces PASCH by tak v budoucnu mohl efektivně zpracovávat popel vzniklý touto metodou.

*Tab. 15 Množství vyprodukovaných čistírenských kalů a podíl monospalování na jejich zpracování v Evropě, Švýcarsku, USA a Japonsku [18]*

	Produkce čistírenských kalů (váha sušiny)	Celková produkce popela	Podíl monospalování na produkci popela	Produkce popela (monospalováním)	Váha $\text{P}_2\text{O}_5$ v popelu
jednotka	$\frac{t}{rok}$	$\frac{t}{rok}$	%	$\frac{t}{rok}$	$\frac{t}{rok}$
<b>Evropa</b>	8 330 000	3 165 400	20	633 080	107 624
<b>Německo</b>	2 450 000	931 000	28	260 680	44 316
<b>Rakousko</b>	245 000	91 100	31	28 861	4 906
<b>Švýcarsko</b>	203 000	77 140	47	36 256	6 163
<b>USA</b>	8 200 000	3 116 000	22	685 520	116 538
<b>Japonsko</b>	3 000 000	1 140 000	50	570 000	96 900
<b>celkem</b>	<b>22 428 000</b>	<b>8 522 640</b>		<b>2 214 397</b>	<b>376 447</b>

Dalším důvodem pro volbu procesu PASCH je fakt, že jej není nutno implementovat na úrovni jednotlivých ČOV. Legislativa spojená s recyklací fosforu skýtá mnoho nástrah, které mají největší dopad na menší a střední ČOV. U procesu PASCH by bylo možno vytvořit závod dostatečně velký k překonání jednotlivých legislativních obtíží jako je například registrace produktu jako hnojiva a získání statutu producenta hnojiv [32].

## 10.1.2 Mechanismus recyklace fosforu využívaný v procesu PASCH



Obr. 10 Ukázka procesu PASCH s toky fosforu pro ČOV s 100 000 PE (v kg P/rok) [14]

Proces PASCH, jak je ve schématické podobě k vidění na Obrázku 10, se dá rozdělit do tří hlavních kroků. Prvním z nich je chemické loužení fosforu z kalového popela pomocí kyseliny chlorovodíkové probíhající za normální teploty. V tomto konkrétním případě se jedná o tzv. mokré loužení fosforu z popela. Na kilogram popela se spotřebuje  $\sim 1,2$  l 33 % HCl, která je zředěna s  $7,5\text{--}8$  m<sup>3</sup> vody [55]. Děj probíhá v kontinuálně míchaném průtočném reaktoru. Tekutá fáze výluhu, ve které je přítomno 80–90 % celkového P původně přítomného v popelu, je následně oddělena od jakýchkoli pevných částic, které jsou poté promyty a vysušeny [55].

V druhém kroku je koncentrace těžkých kovů ve výluhu snižována pomocí kapalinové extrakce. Její mechanismus spočívá v přenosu látek rozpuštěných ve vstupním roztoku do jiné nemísitelné kapaliny (rozpouštědla). Přenos probíhá za důkladného míchání, které zajišťuje dostatečnou kontaktní plochu pro chemickou výměnu. Rozpouštědlo obohacené o požadované látky, v tomto případě o sloučeniny těžkých kovů s chlórem, se nazývá extrakt a původní roztok ochuzený o tyto látky je poté rafinát. V procesu PASCH se ke kapalinové extrakci používá blíže nespecifikované organické rozpouštědlo v množství 2 kg/t popela [15]. Děj probíhá v kontinuálním dvoufázovém extraktoru typu míšič-usazovák. Po poměrně krátkém čase o délce 15 minut dochází k extrakci 80–99 % Cd, Pb, Cu, Zn a Fe. V rafinátu bohužel zůstává většina Al, Cr a Ni. Organické extrakční činidlo je následně regenerováno pro další použití [15].

Proces kapalinové extrakce zachová 98 % fosforu původně přítomného ve výluhu. Ten je v posledním z hlavních kroků procesu PASCH za přidání NaOH a nehašeného vápna srážen na Ca-fosfát [14].



Koncentrace živin a znečišťujících těžkých kovů ve výsledném produktu je znázorněna a srovnána s nezpracovaným kalovým popelem a s komerčními hnojivými superfosfátem a trojitým superfosfátem (TSP) v následujících dvou tabulkách (Tab. 16 a Tab. 17) [15].

Tab. 16 Srovnání koncentrací živin (N, P, K a Ca) obsažených v produktu z procesu PASCH, v nezpracovaném kalovém popele, v superfosfátu a v TSP [15]

Značka prvku	P	N	K	Ca
Jednotka	$\frac{g}{kg TS}$	$\frac{g}{kg TS}$	$\frac{g}{kg TS}$	$\frac{g}{kg TS}$
Kalový popel	50–100	0	0	100
Ca-fosfát (z procesu PASCH)	110	0	0	170
Superfosfát	88	0	0	220
TSP	210	0	0	120

(Pozn.1: Jednotka kg TS vyjadřuje kilogram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

Tab. 17 Srovnání koncentrací těžkých kovů v produktu z procesu PASCH, v nezpracovaném kalovém popele, v superfosfátu a v TSP [15]

Značka prvku	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Jednotka	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$	$\frac{mg}{kg TS}$
Kalový popel	8–20	1–6	6–120	240–600	34–80	40–290	1 000–1 300
Ca-fosfát (z procesu PASCH)	0	0,65	22	29	5,3	13,6	77
Superfosfát	1,2	10	90	20	24	64	161
TSP	1–10	14–52	131–288	5–45	17–44	3,5–12	160–490

(Pozn.1: Jednotka kg TS vyjadřuje kilogram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

## 10.2 Uvažovaný zpracovatelský závod využívající proces PASCH

Z důvodu lepší dostupnosti dat a zpracovaných investičních požadavků se uvažuje závod lokalizovaný v Německu [55]. Při očekávaném vzrůstu podílu monospalování na zpracování čistírenských kalů [62] byl zvolen zpracovatelský závod vcelku vysoké kapacity, a to konkrétně 30 000 t popele za rok. To odpovídá populačnímu ekvivalentu (PE) [82] o velikosti necelých 3 000 000 [55].

Proces byl uvažován s 90 % účinností recyklace fosforu vůči jeho obsahu ve vstupním popele [55]. Hmotnostní obsah 6,1 % P v popele byl stanoven snížením průměrné hodnoty určené na základě studie [38], která se zabývala mimo jiné koncentrací P v popele vzniklém monospalováním na území Německa. Snížení bylo provedeno z důvodu snahy o určitý strážlivý a pokud možno reálný odhad, který počítá s možností dosažení nižší než 90 % účinnosti procesu vůči celkovému obsahu P v popele.

V Tabulce 18 jsou názorně popsány parametry uvažovaného zpracovatelského závodu a z toho vycházející požadavky na provozní náklady jsou uvedeny v Tabulce 19.

Tab. 18 Uvažované parametry zpracovatelského závodu využívajícího procesu PASCH [55]

<b>Kapacita uvažovaného závodu</b>	
<b>Počet obyvatel pokrytých závodem</b>	<b>2 935 421 PE</b>
<b>Kapacita zařízení</b>	$30\,000 \frac{\text{t TS}}{\text{rok}}$
<b>Specifické množství popela</b>	$28 \frac{\text{g TS}}{\text{PE} \cdot \text{den}}$
<b>Fond pracovní doby (FPD)</b>	$8\,000 \frac{\text{hodina}}{\text{rok}}$
<b>Vlastnosti vstupů a použitého procesu – PASCH</b>	
<b>Zpracované množství popela</b>	$3,75 \frac{\text{t}}{\text{hodina}}$
<b>Hmotnostní koncentrace fosforu v popelu</b>	$6,1 \% \frac{\text{P}}{\text{TS}}$
<b>Účinnost procesu recyklace P vůči obsahu P ve vstupním popelu</b>	90 %
<b>Zpracované množství celkového fosforu</b>	$209 \frac{\text{kg}}{\text{hodina}}$
<b>Celkové množství recyklovaného P</b>	$1\,647 \frac{\text{t P}}{\text{rok}}$
<b>Celkové množství produkovaného hnojiva</b>	$14\,973 \frac{\text{t}}{\text{rok}}$
<b>Specifické recyklované množství P</b>	$0,56 \frac{\text{kg P}}{\text{PE} \cdot \text{rok}}$

(Pozn.1: Jednotka t, resp. g TS vyjadřuje tunu, resp. gram celkových pevných látek (TS – Total Solids))

(Pozn.2: PE – populační ekvivalent, je míra znečištění vyjádřená organickým biologickým odbouratelným zatížením s pětidenní biochemickou spotřebou kyslíku 60 g kyslíku/den [82] – slouží k navržení a klasifikaci velikosti ČOV)

### 10.3 Náklady na výstavbu a provoz závodu využívajícího proces PASCH

Návrh zpracovatelského závodu počítá s třisměnným provozem, kdy na každou směnu připadají tři zaměstnanci zastávající příjem, samotný recyklační proces a výdej produktů. Jejich množství bylo určeno pro 30hodinový pracovní týden a celkových 8 000 provozních hodin za rok [55].

V tabulce, která je prezentována na další straně, jsou uvedeny všechny vyplývající provozní náklady včetně chemikálií používaných v procesu. Ceny chemikálií jsou určeny s platností pro rok 2018. Výstupem této tabulky jsou pak provozní náklady celého procesu PASCH v měřítku, v jakém je uvažován pro tento konkrétní příklad.

Tab. 19 Provozní náklady závodu využívajícího procesu PASCH [55]

Oblast	Specifikace	Množství	Jednotka	Jednotková cena	Celková cena
Jednotka				[€/jednotka]	[€/rok]
<b>Vstupní chemikálie</b>	HCl (33 % konc.)	35 262	m <sup>3</sup>	45	1 586 790
	NH <sub>3</sub>	338	t	290	98 020
	CaO	9 851	t	100	985 100
	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	510	t	89,9	45 849
	Doplnění rozpouštědla	72	t	2 250	162 000
	FeCl <sub>3</sub>	2 324	t	200	464 800
	Voda	270 647	m <sup>3</sup>	0,75	202 985
<b>Energie</b>	Elektrická energie	1 731 078	kWh	0,2667	461 679
<b>Likvidace odpadů</b>	Odpadní kal	600	t	575	345 000
	Odpadní voda	270 647	m <sup>3</sup>	2,5	676 168
<b>Lidské zdroje</b>	Provoz na tři směny	16	osoba	57 000	912 000
<b>Údržba</b>	Stavebnictví	1	% z investice		20 244
	Strojírenství	4	% z investice		104 871
	Elektrotechnologie	2	% z investice		11 855
<b>Celkové provozní náklady</b>					<b>6 077 361</b>

(Pozn.1: Data upravena pro rok 2018 podle světových cen kyseliny chlorovodíkové [19], amoniaku [22], oxidu vápenatého [77] a inflace [30]. Dále podle vývoje cen energií [17] a růstu mezd v Německu [2].)

V Tabulce 20 jsou uvedeny náklady na stavbu závodu na recyklaci fosforu z kalového popela pomocí procesu PASCH rozdělené do tří oblastí. Konkrétně se jedná o stavebnictví (zahrnuje stavbu závodu včetně pořízení pozemku), strojírenství (zahrnuje pořízení veškerého strojního vybavení spojeného s procesem PASCH) a elektrotechnologie (kde jsou zahrnuty náklady na pořízení výpočetní, měřicí a další nutné elektrotechniky) [55].

Tab. 20 Kapitálové náklady a náklady na kapitál při konstrukci zpracovatelského závodu využívajícího procesu PASCH [55]

Oblast	Kapitálové náklady
	[€]
<b>Stavebnictví</b>	2 024 383
<b>Strojírenství</b>	2 621 770
<b>Elektrotechnologie</b>	592 730
<b>Celkově</b>	<b>5 238 883</b>

(Pozn.1: Data upravena pro rok 2018 podle strojírenského [33] a stavebního výrobního indexu [7])

Náklady na stavbu a provoz závodu využívajícího k recyklaci fosforu z kalového popela proces PASCH jsou shrnuty v Tabulce 21 na následující straně. Výstupem této tabulky jsou celkové náklady spojené s projektem, které byly stanoveny užitím efektivní užitné životnosti projektu 20 let. Tato konkrétní hodnota je zvolena podle obvyklých životností používaných v oblasti zpracování odpadních surovin, konkrétně pro strojní a elektrotechnické komponenty [21]. Meziroční růst provozních nákladů spojený s inflací byl na základě historických trendů zvolen na hodnotu 2 % [55].

Tab. 21 Provozní náklady závodu využívajícího procesu PASCH [55]

	Jednotka	Hodnota s 2% meziročním růstem provozních nákladů
<b>Kapitálové náklady (velikost investice)</b>	€	5 238 883
<b>Průměrné provozní náklady za období efektivní životnosti projektu</b>	$\frac{\text{€}}{\text{rok}}$	7 383 194
<b>Celkové provozní náklady za období 20 let</b>	€	<b>147 663 888</b>

(Pozn.1: PE – populační ekvivalent, je míra znečištění vyjádřená organickým biologickým odbouratelným zatížením s pětidenní biochemickou spotřebou kyslíku 60 g kyslíku/den [82] – slouží k navržení a klasifikaci velikosti ČOV)

Na základě množství 14 973 t/rok vyprodukovaného Ca-fosfátu a velikosti celkových nákladů 147 663 888 € byly vytvořeny dva scénáře k určení možné ceny tohoto hnojiva. První scénář určuje cenu hnojiva s cílem návratnosti investice během 20 let, v důsledku čehož nedojde k žádnému jejímu zhodnocení (Return on Investment (ROI) je tedy 0 %).

Druhý scénář pracuje s návratností investice během 10 let a ROI je za období efektivní životnosti projektu cíleno na hodnotu 100 %

Ceny komerčně dostupných a používaných hnojiv byly určeny z jejich průměrné ceny za rok 2018 podle dat Světové banky [6]. Hodnoty byly přepočteny z dolaru na eura podle průměrného kurzu za rok 2018 (1 € = 1,181 US \$) určeného na základě dat Evropské centrální banky [13]. Výsledky jsou prezentovány v Tabulce 22.

Tab. 22 Srovnání cen hnojiva z procesu PASCH podle cenových scénářů s komerčně používanými hnojivy [6]

Hnojivo	Průměrná hodnota hnojiva	Doba návratnosti investice	ROI
<b>PASCH scénář 1</b>	<b>510,6 €/t</b>	20 let	0 %
<b>PASCH scénář 2</b>	<b>528,1 €/t</b>	10 let	100 %
<b>TSP</b>	293,6 €/t		
<b>DAP (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	333,1 €/t		
<b>Fosforit</b>	74,4 €/t		

#### 10.4 Externalita recyklace fosforu

Externalita jako takové jsou určitým vztahem mezi dvěma nebo více ekonomickými subjekty. Činnost jednoho, nebo více subjektů ovlivňuje výrobu nebo spotřebu jiných. Obvykle se jedná o jednosměrný, nezamýšlený, neekvivalentní a ekonomicky nekompensovaný vztah.

Na externalitu nelze nahlížet jako na ukazatele ovlivňující tržní potenciál produktu. Jak už bylo řečeno, obvykle nejsou ekonomicky kompenzovány. Lze je však využít k vytvoření určité představy o škodlivosti emisí fosforu a jako motivaci pro zvážení možné podpory snah recyklace ze strany státu.

V případě recyklace fosforu se totiž jedná výhradně o externalitu pozitivní. To plyne z výrazného vlivu recyklace fosforu na snižování jeho koncentrací v povrchových vodách. Nižší koncentrace fosforu pak vedou k výskytu menšího počtu eutrofizací postižených lokalit. Další pozitivní externalitou je zvýšení dostupnosti neobnovitelného zdroje [45].

Díky absenci tržních hodnot se externality vyčíslují velmi náročně. V tomto konkrétním případě by však vynechání externalit ze zhodnocení ekonomické stránky procesu znamenalo opomenutí možného podstatného ekonomického přínosu.

Molinos-Senante M. a spol. [45] se ve své studii zabývali vyčíslením externalit procesu recyklace fosforu z odpadních vod pomocí stínových cen. Pro 20 ČOV, které se účastnily studie, došli k průměrné hodnotě 47,56 €/kg P (hodnota upravena o inflaci). To znamená, že za každý kg fosforu, který nebyl vypuštěn do povrchových vod je teoreticky ušetřeno 47,56 €. Je třeba dodat, že hodnoty pro jednotlivé ČOV se pohybovaly v rozmezí od 17 po 79 €/kg P což naznačuje velké rozdíly v závislosti na citlivosti prostředí, do kterého je voda z ČOV vypouštěna.

## 10.5 Specifické legislativní omezení

Při recyklaci fosforu za použití procesu PASCH je třeba zvážit několik legislativních nástrah. Jak už bylo zmíněno v kapitole ohledně legislativy spojené s recyklací fosforu, celý proces podléhá mnoha zákonným úpravám [32]. V tomto konkrétním případě nastává další specifický problém a tím je přeprava kalového popela.

### 10.5.1 Přeprava odpadního materiálu

V případě centralizovaného závodu ke zpracování popela z kalů je nutné uvažovat o jeho dovozu i ze zahraničí. V takovém případě je potřeba se řídit podle nařízení Evropského parlamentu 1013/2006/ES [47]. To stanovuje, že v případě přepravy odpadu přes hranice se vyžaduje postup podle specifického procesu. Tento proces mimo jiné zahrnuje také písemnou notifikaci, která typicky trvá 1–3 měsíce. Jsou ale známy i případy, kdy trvala až 12 měsíců [32]. Pro zpracovatelské závody menší a střední velikosti, které by byly závislé na konstantním přísunu popela, by takové zdržení mohlo být až devastační.

Mezi další kroky specifického procesu při přepravě odpadů přes hranice patří vyžádání povolenek. Je nutné, aby autority v zemi původu, cílové zemi, i v zemích přes které transport probíhá daly svůj souhlas k takové přepravě.

Závody na výrobu hnojiv z minerálního fosforu žádným takovým procedurálním překážkám vystaveny nejsou. Jedná se tak o další legislativní nástrahu, která odrazuje od recyklace fosforu touto formou [32].

## 10.6 Shrnutí ekonomického zhodnocení procesu PASCH

Procesy z oblasti chemického loužení z popela jsou ve středně dobém výhledu zajímavou technologií recyklace fosforu. Lákavá je v první řadě jejich schopnost recyklovat velkou část celkového fosforu ať už vůči jeho obsahu ve vtoku do ČOV nebo vůči celkovému obsahu P v popelu. Další pozitivum plyne i z možnosti centralizace celého procesu [15].

Kromě výhod je třeba se zamyslet i nad určitou nutností, která vyplývá z legislativních opatření na evropské i státní úrovni. Normy v oblasti zpracování čistírenských kalů se zpřísňují a jejich spalování může být za určitou dobu jedna z mála možností jejich využití [32]. Dalším krokem z pohledu autorit by pak jistě mohlo být odstranění nebo zmírnění legislativních nástrah. Ať už by se jednalo o výjimky pro popel zpracující závody z nutnosti podávat písemné notifikace při přepravě popela, nebo zjednodušení a uspořádání procesů registrace a změny statutu produktů vyrobených z odpadních materiálů.

Hlavní otázkou spojenou se samotným procesem chemického loužení fosforu z kalového popela je znečištění produktů těžkými kovy. Jak bylo popsáno v předchozích kapitolách věnujících se této problematice, jedná se o problém komplexní ale řešitelný. Konkrétně na procesu PASCH jde vidět, že se dají k odstranění těžkých kovů vyvinout chemikálie schopny regenerace a několikanásobného použití. V důsledku tak znečištění těžkými kovy nemusí představovat problém vyžadující značné investice.

Z pohledu velikosti investic do procesu PASCH se největším problémem jeví samotné použití kyseliny chlorovodíkové k loužení fosforu z popela. Z dat použitých ke stanovení její ceny [19] vyplývá, že tržní hodnota kyseliny chlorovodíkové je dlouhodobě nestabilní. Nežádka kdy se její cena mění v řádech desítek procent během několika měsíců. Tyto změny ve spojitosti s velkým objemem HCl používaným v procesu PASCH, způsobují výraznou nestabilitu celé ekonomické bilance. Je nutno podotknout, že cena 45 €/m<sup>3</sup> použitá při kalkulaci provozních nákladů procesu PASCH, patří spíše k dlouhodobě nižším hodnotám [19].

Jak ukázalo vyhodnocení ekonomických scénářů v tabulce na předchozí straně, cena hnojiva z procesu PASCH je stále výrazně vyšší než u zavedených hnojiv (TSP, DAP) [6]. Možným odbytíštěm vzniklého hnojiva by ale i přes vyšší pořizovací cenu mohlo být už zmiňované organické zemědělství.

V kapitole o externalitách se jasně ukázal ekonomický dopad emisí fosforu do povrchových vod. Z pohledu státních a evropských autorit by tak dávalo smysl zamyslet se nad finanční motivací k recyklaci fosforu. Ta by mohla být další možností ke snížení ceny produkovaného Ca-fosfátu a tím zvýšení jeho konkurence schopnosti i v oblastech použití mimo organické zemědělství.

## 11 DISKUZE

Fosfor je jedním z nejdůležitějších biogenních prvků. V rostlinách hraje klíčovou roli při fotosyntéze, energetickém metabolismu a dalších procesech spojených s jejich růstem [52]. Nedostatečné koncentrace fosforu v půdě jsou limitujícím faktorem objemu rostlinné produkce a fosfor je tak třeba dodávat formou hnojiv [61]. Na dnešní úrovni pochází převážná většina fosforu přítomna v hnojivech z těžných fosfor obsahujících hornin, jejichž zásoby jsou omezené [9]. Fosfor se během svého biogeochemického cyklu dlouhodobě akumuluje ve velmi nízkých koncentracích v oceánech a vodních útvech, ze kterých ho není možno efektivně získávat a svou přítomností může způsobovat umělou eutrofizaci [42]. Na základě objemu ztrát fosforu do životního prostředí se ukazuje, že jedním z možných alternativních přístupů k získávání fosforu je jeho recyklace z odpadních surovin, hlavně pak z odpadních vod. Klíčovým důvodem pro recyklaci fosforu z odpadních vod je jeho množství v nich se vyskytující [79]. Dalším významným aspektem motivujícím k recyklaci z tohoto zdroje jsou zpřísnující se legislativní limity koncentrací fosforu na výtok z ČOV spolu s možným využitím existující infrastruktury čistíren [32].

Prvním problémem z pohledu znovuzískávání fosforu je jeho nízká koncentrace v odpadních vodách [44]. Další problémy, společné pro odpadní vody, kal i kalový popel, způsobují těžké kovy [4] a biologické znečištění [76]. Nízká biodostupnost sloučenin fosforu je pak specifickým problémem při recyklaci fosforu z kalů a kalového popela [79].

V oblasti recyklace fosforu z odpadních vod a produktů jejich dalšího zpracování lze určit dva hlavní technologické proudy na základě povahy využívaných principů. Konkrétně se jedná o fyzikálně-chemické metody, které využívají principů adsorpce, loužení a termických dějů. Druhý hlavním proudem jsou pak biologické metody recyklace, kde mezi využívané principy patří metabolické vstřebávání fosforu a biologická produkce kyselin. V následujících několika odstavcích budou v krátkosti uvedeny klíčové výhody a problémy jednotlivých principů.

U fyzikálně-chemické metody adsorpce fosforu z odpadních vod se ukázalo, že hlavní výhodou této metody je celková jednoduchost jejího principu, který nevyžaduje použití kroků ke zvýšení koncentrací fosforu ve vstupním zdroji. Samotný mechanismus pak využívá povrchové vlastnosti některých látek k selektivnímu získávání fosfátů [20]. Ze zjištění v rámci předložené práce vyplývá, že zmíněný mechanismus je také příčinou problémů, které zatím brání komerční aplikaci tohoto procesu. Těmito problémy jsou simultánní adsorpce těžkých kovů a snižující se adsorpční kapacita adsorbentu po jeho recyklaci (pokud je taková recyklace vůbec možná) [44].

Metody zpracování kalů a kalového popela pomocí loužení kyselinami a zásadami úspěšně redukuje biologické znečištění a zvyšují biodostupnost sloučenin fosforu ve výsledném produktu [79]. Při použití kyselin vyvstává problém kvůli souběžnému loužení těžkých kovů společně s fosforem do výluhu [79]. Ty je pak třeba v procesu recyklace často za vysoké náklady odstraňovat. Hlavní nevýhodou, ať už při použití kyselin, nebo zásad, jsou obecně vysoké provozní náklady spojené s aplikací značného množství chemických látek v procesu loužení.

Alternativou k loužení je pak termické zpracování kalů a popela. Termo-chemická metoda využívá ke zlepšení biodostupnosti a odstranění biologického znečištění vysoké teploty. Ke snižování koncentrací těžkých kovů dochází přidáním sloučenin chlóru, mezi které patří například NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub> a CaCl<sub>2</sub> [79]. Chlór uvolněný z těchto sloučenin tvoří s těžkými kovy těžké sloučeniny typické nízkými teplotami vypařování [79]. Zmiňovaná metoda se ukázala jako účinná, ale problematická z pohledu vysokých pořizovacích a provozních nákladů na chemické látky a vybavení.

Specifickou problematiku představuje termo-elektrický proces recyklace fosforu. Využívá stávající infrastruktury sloužící ke zpracování fosfor obsahujících hornin [15]. Výstupem z metody není hnojivo, ale vysoce čistý P<sub>4</sub> (bílý fosfor), který má širokou průmyslovou aplikaci (včetně produkce hnojiv) [15]. Existující proces se s využitím kalového popela stává ekologičtějším a efektivnějším [1], vyvstává však problém legislativních regulací. Fosfátová hornina je legislativně regulována, a aby mohl být k produkci použit kalový popel, musí tyto požadavky splňovat také [15].

Oblast biologických metod recyklace fosforu z odpadních vod, které je v práci také věnována pozornost, využívá metabolické pochody některých živých organismů. Prvním z takových metabolických pochodů je vstřebávání živin ze svého okolí a jejich následné ukládání v biomase. Některé organismy, pokud se nacházejí v prostředí s vysokou koncentrací fosforu, dokáží tento prvek akumulovat v množstvích větších, než samy spotřebovávají [80]. Tento princip se aplikuje v oblasti použití EBPR, makrofyt a řas volných i ukotvených. Výhodou celého principu je jeho technologická nenáročnost. Nevýhodou je nízká efektivita z pohledu pouze mírného zvýšení koncentrací fosforu v biomase oproti odpadním vodám. Vzniklá biomasa tak vyžaduje ke zvýšení zemědělské použitelnosti další manipulace, transportu a zpracování, které zvyšují náklady na metody využívající tento princip. Použití se tak nabízí hlavně ve spojení s jinými recyklačními metodami [80].

Dalším metabolickým pochodem využívaným k recyklaci fosforu je biologické loužení. Mechanismus pracuje na principu shodném s loužením fosforu z kalů a kalového popela pomocí kyselin. Kyseliny jsou ale produkovány pomocí specifických druhů bakterií [57]. Proces je efektivnější ve srovnání s tradičním loužením, jelikož bakterie produkují širokou škálu organických kyselin účinnějších při rozpouštění fosforu za vyšších pH [57]. Výsledné znečištění výluhu těžkými kovy je tak redukováno.

V oblasti recyklace fosforu z dalších odpadních surovin je problematika specifická pro jednotlivé zdroje určené k recyklaci. Řeší se jak problémy nízkých koncentrací fosforu (získávání fosforu z půd pomocí makrofyt [61], adsorpce fosforu na biouhel (biochar) [16] nebo použití ukotvených řas k recyklaci fosforu z řek a moří zemědělsky aktivních oblastí [64]), tak biologické znečištění spojené s malou biodostupností fosforu (využití kompostování klasického, i za použití žížal [61]). Potenciální průmyslové využití se nabízí hlavně u kompostování, které za vhodných podmínek produkuje kal použitelný v zemědělské produkci [61].

V závěrečné části práce je věnována pozornost ekonomickému zhodnocení vybraného procesu. Jedná se o proces PASCH využívající mechanismu loužení fosforu z popela pomocí kyselin. Popel musí být vyroben mono-spalováním čistírenských kalů, což díky zpřísnující se legislativě, bude pravděpodobně v budoucnu jedna z primárních metod zpracování kalů v Evropě [32], [35]. Samotný proces PASCH byl vybrán, protože díky využití kapalinové extrakce při odstraňování těžkých kovů tento proces dosahuje výrazného snížení provozních nákladů ve srovnání s jinými metodami využívajícími principu loužení fosforu z popela nebo kalů [55]. Výsledným produktem celého procesu je hnojivo na bázi Ca-fosfátu [14].

Předmětem ekonomické analýzy je závod schopný ročně zpracovat 30 000 t popela, což odpovídá produkci odpadních vod asi 3 000 000 PE. Závod je navržen v takovémto měřítku hlavně ve snaze minimalizovat nutné pořizovací náklady vůči objemu produkce hnojiv.

Z ekonomické analýzy vyplývá, že i přes výše popsané snahy o snížení provozních nákladů, by vyprodukované hnojivo bylo podstatně dražší než komerční hnojiva jako TSP. Příčinou stále výrazně vyšší ceny je použití velkého objemu chemických látek, kdy některé z použitých (HCl) trpí dlouhodobě značnou cenovou nestabilitou [19]. I přes vyšší cenu vyprodukovaného Ca-fosfátu by se jeho odbyt mohl realizovat v oblasti organického zemědělství [32].



Při celkovém shrnutí rešeršně získaných poznatků lze říci, že recyklace fosforu je do budoucna důležitým problémem, který je třeba řešit ať už z důvodů možného vyčerpání zásob P [9], geografické koncentrovanosti ložisek [34] nebo legislativních požadavků [69], [50]. Z prozkoumaných metod se žádná nejeví jako „univerzální odpověď“ na otázku recyklace fosforu z odpadních vod a surovin. Každá z metod vykazuje některý z problémů spojených s vysokými náklady na použité chemikálie, energii, nebo přepravu. Pokud se vzácně technologie těmto problémům vyhne, má většinou nízkou efektivitu vůči celkovému množství fosforu na vtoku do ČOV (precipitace struvitu ze supernatantu [15]), nebo musí podléhat striktní legislativě, která znemožňuje širokou aplikaci a zvyšuje provozní náklady (termo-elektrický proces recyklace P [15]). Obecně z rešerše vyplývá, že legislativa aktivně recyklaci fosforu nebrání, ale přiděluje velké množství často značných problémů (problematika spojená se statusem producenta hnojiv [32], registrace hnojiv [32], převoz a nakládání s odpadním materiálem [47], [32]).

Možné řešení nepříznivé situace vzniklé v oblasti recyklace fosforu z odpadních vod tak nejspíš přijde z jedné z následujících oblastí:

- legislativní změny (výjimky z některých legislativních procesů a požadavků pro producenty hnojiv z recyklovaného P),
- rozvoj v oblasti adsorpce na odpadní materiály (vývoj dlouho recyklovatelného, pro fosfor silně specifického adsorbentu),
- rozvoj v oblasti biologického loužení (kultivace odolných a efektivních bakteriálních komunit),
- rozvoj v oblasti lokálního zpracování moči (změna kulturního podvědomí a vybudování lokální recyklační infrastruktury).

## 12 ZÁVĚR

Fosfor je významným biogenním prvkem, jehož nedostatek je limitující pro velikost rostlinné produkce. Do půd je fosfor nutné dodávat ve formě hnojiv. Převážná většina dnešní produkce pochází ze zásob fosfor obsahujících hornin, které jsou vyčerpateľné a geograficky koncentrované. Jedním z možných řešení je recyklace fosforu z odpadních surovin, hlavně pak z odpadních vod.

Hlavními problémy při recyklaci fosforu z odpadních vod a produktů jejich dalšího zpracování jsou:

- 1) nízká koncentrace přítomného fosforu
- 2) znečištění ať už biologické nebo těžkými kovy
- 3) výskyt sloučenin fosforu s nízkou biodostupností

Obecně řečeno, fyzikálně chemická adsorpce fosforu z odpadních vod je dobře pochopenou, nenáročnou metodou fungující i pro nízké koncentrace fosforu. Mezi hlavní negativa patří simultánní adsorpce těžkých kovů a klesající adsorpční kapacita adsorbentu po recyklaci (pokud je jeho recyklace možná). Technologie by byla široce použitelná v případě, kdy by se povedlo najít materiál silně specifický pro adsorpci fosfátů a schopný několikanásobné opakované recyklace bez ztráty adsorpční kapacity.

Metody recyklace fosforu z produktů dalšího zpracování odpadních vod využívající loužení pomocí kyselin a zásad jsou efektivní, ale provozně nákladné. Vysoké provozní náklady pramení z použití značného množství chemických látek při loužení a následném odstraňování těžkých kovů.

Využití termického zpracování kalů a kalového popela k recyklaci fosforu je vysoce efektivní, ale s metodou jsou spojené vysoké provozní náklady na energie a použité chemické látky.

Biologické metody recyklace fosforu z odpadních vod jsou vhodné pro zdroje o nízké koncentraci fosforu, ale vzniklá biomasa vyžaduje pro zemědělské použití dalšího zpracování. V případě biologického loužení se jedná o slibnou technologii, která řeší problém nákladných chemikálií spojených s konvenčním loužením.

Technologie recyklace fosforu z dalších odpadních surovin řeší hlavně jeho nízkou koncentraci, biologické znečištění a malou biodostupnost sloučenin fosforu v odpadních materiálech. Jednotlivé metody je možno aplikovat spíše na lokální úrovni, z průmyslového hlediska se dá uvažovat pouze o kompostování.

Provedená ekonomická analýza procesu PASCH ukazuje, že i přes snížení provozních nákladů v oblasti odstraňování těžkých kovů nedosahuje hnojivo vyprodukované na základě mechanismu loužení fosforu z popela konkurenceschopných cen ve srovnání s komerčními hnojivy. Je třeba zdůraznit, že se ztenčujícími se zásobami fosfor obsahujících hornin se těžba bude muset soustředit na ložiska nižší kvality. Nižší kvalita hornin nevyhnutelně povede ke snížení efektivity komerční produkce hnojiv, a tím nutně ke zvýšení jejich cen. Ve střednědobém výhledu tak lze očekávat zlepšení cenové konkurenceschopnosti hnojiv vyrobených loužením z popela.

Vypracovaný přehled zákonů spojených s recyklací fosforu ukazuje, že legislativa není aktivně proti snaze fosfor recyklovat, ale v mnoha případech působí zpracovatelům výrazné problémy. Změny v této oblasti by významně podpořily snahy o recyklaci fosforu z odpadních vod. Z možných změn jde jmenovat například představení výjimek z některých procesů a zmírnění požadavků pro závody recyklující fosfor.

### 13 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AMANN, A., O. ZOBOLI, J. KRAMPE, H. RECHBERGER, M. ZESSNER a L. EGGLE. Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2018, **130**, 127-139 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.11.002. ISSN 09213449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344917303786>
- [2] Average annual wages. <Http://www.oecd.org/> [online]. Paris: The Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: [https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=AV\\_AN\\_WAGE#](https://stats.oecd.org/Index.aspx?DataSetCode=AV_AN_WAGE#)
- [3] BADEA, Gheorghe, Marius - Daniel ROMAN, Ioan GIURCA, Călin Ovidiu SAFIRESCU, Ioan AȘCHILEAN a Dan MUREȘAN. Chemical precipitation of phosphorus on a wastewater treatment pilot plant. *Recent Advances in Urban Planning and Construction* [online]. 2013, (1), 11 - 15 [cit. 2019-05-06]. ISSN 2227-4359. ISBN 978-960-474-352-0. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/0a91/553e065e3381a87102ceb64b03d8b2c7295f.pdf>
- [4] BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2011, **4**(4), 361-377 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019. ISSN 18785352. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535210001334>
- [5] CICHY, B., E. KUŹDŹAŁ a H. KRZTOŃ. Phosphorus recovery from acidic wastewater by hydroxyapatite precipitation. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019, **232**, 421-427 [cit. 2019-05-11]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.072. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479718313379>
- [6] Commodity prices ("Pink sheet"). In: *The World Bank* [online]. USA, 2019 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: <http://pubdocs.worldbank.org/en/895911554230066764/CMO-Pink-Sheet-April-2019.pdf>
- [7] Construction producer price and construction cost indices overview. *Eurostat* [online]. European Commission, 2018 [cit. 2019-04-07]. ISSN 2443-8219. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Construction\\_producer\\_price\\_and\\_construction\\_cost\\_indices\\_overview#Construction\\_costs\\_-\\_development\\_since\\_2005](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Construction_producer_price_and_construction_cost_indices_overview#Construction_costs_-_development_since_2005)
- [8] CORDELL, Dana a Stuart WHITE. Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security. *Sustainability* [online]. 2011, **3**(10), 2027-2049 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.3390/su3102027. ISSN 2071-1050. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2071-1050/3/10/2027>
- [9] CORDELL, Dana, Tina-Simone Schmid NESET a Timothy PRIOR. The phosphorus mass balance: identifying 'hotspots' in the food system as a roadmap to phosphorus security. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2012, December 2012, **23**(6), 839-845 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1016/j.copbio.2012.03.010. ISSN 09581669. 22503084. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166912000572>
- [10] Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. In: . Brusel, Belgie: Rada Evropské unie, 1986, ročník 15, číslo 007. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31986L0278>

- [11] DEGENS, Egon T. *Perspectives on Biogeochemistry*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1989. ISBN 9783540501916.
- [12] Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. In: . Brusel: Evropský parlament, 2008, ročník 312, číslo 3. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32008L0098>
- [13] ECB euro reference exchange rate: US dollar (USD). In: *European Central Bank* [online]. Frankfurt, 2019 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: [https://www.ecb.europa.eu/stats/policy\\_and\\_exchange\\_rates/euro\\_reference\\_exchange\\_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html](https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/euro_reference_exchange_rates/html/eurofxref-graph-usd.en.html)
- [14] EGLE, L., H. RECHBERGER, J. KRAMPE a M. ZESSNER. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment* [online]. 2016, 2016(vol. 571), 522-542 [cit. 2019-03-24]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019. ISSN 00489697. 27453138. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969716314656>
- [15] EGLE, Lukas, Helmut RECHBERGER a Matthias ZESSNER. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2015, December 2015, (105) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.09.016. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [16] EL-NAGGAR, Ali et al. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. *Geoderma* [online]. 2019, 1 March 2019, (337) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.09.034. ISSN 0016-7061. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [17] Energy - Overview. *Eurostat* [online]. Luxembourg: European Commission, 2019 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/visualisations>
- [18] Estimates for mono-incinerated ash. *ECOPHOS* [online]. Louvain-La-Neuve, Belgium: Ecophos [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <https://www.ecophos.com/ecophos-group/p-recovery/>
- [19] European HCl contract price discussions centre on increases or rollovers. *ICIS* [online]. London: ICIS news, 2019 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2019/01/10/10305045/european-hcl-contract-price-discussions-centre-on-increases-or-rollovers/>
- [20] FAGBOHUNGBE, Michael O. et al. The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion. *Waste Management* [online]. 2017, March 2017, (61) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.11.028. ISSN 0956-053X. 27923546. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [21] *Failure to Act: The Economic Impact of Current Investment Trends in Water and Wastewater Treatment Infrastructure* [online]. Boston, 2011 [cit. 2019-04-08]. Dostupné z: [https://www.asce.org/uploadedFiles/Issues\\_and\\_Advocacy/Our\\_Initiatives/Infrastructure/Content\\_Pieces/failure-to-act-water-wastewater-report.pdf](https://www.asce.org/uploadedFiles/Issues_and_Advocacy/Our_Initiatives/Infrastructure/Content_Pieces/failure-to-act-water-wastewater-report.pdf). Report. Economic Development Research Group, Inc.

- [22] Fertilizer outlook. *AMIS Market Monitor* [online]. 2019, (67), 14 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <http://www.amis-outlook.org/amis-monitoring/monthly-report/en/#.XKosEqQzWCo>
- [23] FIERRO, Sashenka, M. del Pilar SÁNCHEZ-SAAVEDRA a Carmen COPALCÚA. Nitrate and phosphate removal by chitosan immobilized *Scenedesmus*. *Bioresource Technology* [online]. 2008, March 2008, (99) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.02.043. ISSN 0960-8524. 17531478. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [24] FÖLLMI, Karl. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews* [online]. 1996, April 1996, **40**(1-2), 55-124 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1016/0012-8252(95)00049-6. ISSN 00128252. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012825295000496>
- [25] GARBISU, Carlos a Itziar ALKORTA. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresource Technology* [online]. 2001, May 2001, (77) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00108-5. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [26] GOWARIKER, V. R., V. N. KRISHNAMURTHY, Sudha GOWARIKER, Manik DHANORKAR a Kalyani PARANJAPÉ. *The fertilizer encyclopedia*. Hoboken, New Jersey, 2009. ISBN 978-047-0410-349.
- [27] GUPTA, D.K., S. CHATTERJEE, S. DATTA, V. VEER a C. WALTHER. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. *Chemosphere* [online]. 2014, **108**, 134-144 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.01.030. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514000964>
- [28] HARDEN, Arthur a William John YOUNG. The alcoholic ferment of yeast-juice: Part III.-The function of phosphates in the fermentation of glucose by yeast-juice. *Proceedings of the Royal Society of London: Series B, Containing papers of a biological character* [online]. 1908, 23. 5. 1908, **540**(80) [cit. 2019-05-05]. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspb.1908.0029>. ISSN 2053-9185. Dostupné z: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspb.1908.0029>
- [29] HASAN, Mohammad R. a Rina CHAKRABARTI. *Use of algae and aquatic macrophytes as feed in small-scale aquaculture: a review*. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2009, 123 s. ISBN 9789251064207. 2070-7010. Dostupné také z: <http://www.fao.org/home/en/>
- [30] Historic harmonised inflation Germany – HICP inflation. *Inflation - current and historic inflation by country* [online]. Utrecht: Triami Media BV, 2019 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <https://www.inflation.eu/inflation-rates/germany/historic-inflation/hicp-inflation-germany.aspx>
- [31] How tobacco smoke causes disease: the biology and behavioral basis for smoking-attributable disease : a report of the Surgeon General. Washington, DC: For sale by the Supt. of Docs., U.S. G.P.O., 2010. ISBN 978-0-16-084078-4.

- [32] HUKARI, Sirja, Ludwig HERMANN a Anders NÄTTORP. From wastewater to fertilisers: Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. *Science of The Total Environment* [online]. 2016, 15 January 2016, **542(B)**, 1127-1135 [cit. 2019-03-26]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.064. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969715307245>
- [33] Industrial producer price index overview. *Eurostat* [online]. Luxembourg: European Commission, 2018 [cit. 2019-04-07]. ISSN 2443-8219. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Industrial\\_producer\\_price\\_index\\_overview#Producer\\_prices\\_-\\_annual\\_rates\\_of\\_change](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Industrial_producer_price_index_overview#Producer_prices_-_annual_rates_of_change)
- [34] JASINSKI, Stephen M. Mineral Commodity Summaries: Phosphate rock. In: *Mineral Commodity Summaries 2019* [online]. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2019, February 2019, s. 122-123 [cit. 2019-05-05]. DOI: <https://doi.org/10.3133/70202434>. Dostupné z: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-phosp.pdf>
- [35] *Kaly a sedimenty* [online]. Čkyně: Vodní hospodářství, spol. s r.o., 2017 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <http://vodnihospodarstvi.cz/kaly-a%E2%80%AFsedimenty/>
- [36] KATAKI, Sampriti, Helen WEST, Michèle CLARKE a D.C. BARUAH. Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2016, **107**, 142-156 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.12.009. ISSN 09213449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344915301555>
- [37] KRÜGER, Oliver a Christian ADAM. Phosphorus in recycling fertilizers - analytical challenges. *Environmental Research* [online]. 2017, May 2017, (155) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.envres.2017.02.034. ISSN 0013-9351. 28273620. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [38] KRÜGER, Oliver a Christian ADAM. Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management* [online]. 2015, **45**, 400-406 [cit. 2019-04-08]. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.01.025. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X15000641>
- [39] LAHR, Rebecca H., Heather E. GOETSCH, Sarah J. HAIG, et al. Urine Bacterial Community Convergence through Fertilizer Production: Storage, Pasteurization, and Struvite Precipitation. *Environmental Science & Technology* [online]. 2016, **50(21)**, 11619-11626 [cit. 2019-05-11]. DOI: 10.1021/acs.est.6b02094. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b02094>
- [40] LAMPILA, Lucina E. Applications and functions of food-grade phosphates. *Annals of the New York Academy of Sciences* [online]. 2013, **1301(1)**, 37-44 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1111/nyas.12230. ISSN 00778923. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/nyas.12230>
- [41] LAW, Kam P. a Krishna R. PAGILLA. Phosphorus Recovery by Methods Beyond Struvite Precipitation. *Water Environment Research* [online]. 2018, **90(9)**, 840-850 [cit. 2019-04-27]. DOI: 10.2175/106143017X15131012188006. ISSN 1061-4303. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.2175/106143017X15131012188006>

- [42] LE MOAL, Morgane, Chantal GASCUEL-ODOUX, Alain MÉNESGUEN, et al. Eutrophication: A new wine in an old bottle?. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **651**, 1-11 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.139. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718335836?via%3Dihub>
- [43] LEWIN, Benjamin, Jocelyn E. KREBS, Stephen T. KILPATRICK, Elliott S. GOLDSTEIN a Benjamin LEWIN. *Lewin's genes X*. 10th ed. Sudbury, Mass.: Jones and Bartlett, c2011. ISBN 978-0763766320.
- [44] MELIA, Patrick et al. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere* [online]. 2017, November 2017, (186) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.089. ISSN 0045-6535. 28802130. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [45] MOLINOS-SENANTE, María, Francesc HERNÁNDEZ-SANCHO, Ramón SALA-GARRIDO a Manel GARRIDO-BASERBA. Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes. *AMBIO* [online]. 2011, **40**(4), 408-416 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1007/s13280-010-0101-9. ISSN 0044-7447. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s13280-010-0101-9>
- [46] MUHMOOD, Atif, Jiabin LU, Renjie DONG a Shubiao WU. Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019, **230**, 1-13 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.030. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479718310296>
- [47] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1013/2006 ze dne 14. června 2006 o přepravě odpadů*. In: . Brusel, Belgie: Evropský parlament, 2006, ročník 1, číslo 190. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/cs/TXT/?uri=CELEX:32006R1013>
- [48] *Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2003/2003 ze dne 13. října 2003 o hnojivech*. In: . Brusel, Belgie: Evropský parlament, Rada Evropské unie, 2003, ročník 304, číslo 32. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=celex:32003R2003>
- [49] NAŘÍZENÍ RADY (ES) č. 834/2007: o ekologické produkci a označování ekologických produktů a o zrušení nařízení (EHS) č. 2092/91. In: . Brusel: Úřední věstník Evropské unie, 2007, číslo 1.
- [50] Nařízení Vlády č. 401/2015 Sb.: Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: . Praha: Moraviapress, 2015, ročník 166, číslo 1. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [51] NOVÁKOVÁ, B. Fosfátové konverzní povlaky. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D.
- [52] Nutri-Facts: Agronomic fact sheets on crop nutrients. *International Plant Nutrition Institute* [online]. , 1-2 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: [https://www.ipni.net/publication/nutrifacts-na.nsf/0/1249DC4DC82C318585257CD300561B0C/\\$FILE/NutriFacts-NA-2.pdf](https://www.ipni.net/publication/nutrifacts-na.nsf/0/1249DC4DC82C318585257CD300561B0C/$FILE/NutriFacts-NA-2.pdf)

- [53] PENG, Lihong et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere* [online]. 2018, April 2018, (197) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.098. ISSN 0045-6535. 29407841. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [54] PENN, Chad J. a James M. BOWEN. *Design and construction of phosphorus removal structures for improving water quality*. New York, NY: Springer International Pub., 2017. ISBN 978-3-319-58657-1.
- [55] PINNEKAMP, Johannes, Karlheinz WEINGURTNER, Christian SARTORIUS a Stefan GÄTH. Phosphorrecycling: Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland [online]. Aachen, 2011 [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: <https://doi.org/10.2314/GBV:718829964>. Report. RWTH Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft.
- [56] PRATT, Chriss et al. Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2012, December 2012, (23) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.copbio.2012.07.003. ISSN 0958-1669. 22884704. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [57] PRIHA, O., T. SARLIN, P. BLOMBERG, L. WENDLING, J. MÄKINEN, M. ARNOLD a P. KINNUNEN. Bioleaching phosphorus from fluorapatites with acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy* [online]. 2014, **150**, 269-275 [cit. 2019-05-10]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.08.002. ISSN 0304386X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X1400173X>
- [58] RANDALL, Dyllon Garth a V. NAIDOO. Urine: The liquid gold of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018, April 2018, **6**(2), 2627-2635 [cit. 2019-03-09]. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.012. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334371830188X>
- [59] REIJNDERS, Lucas. Phosphorus resources, their depletion and conservation: a review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2014, 10.1016/j.resconrec.2014.09.006, (93), 32-49 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2014.09.006. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344914001967>
- [60] RITTMAN, Bruce E. et al. Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere* [online]. 2011, August 2011, (84) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.001. ISSN 0045-6535. 21377188. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [61] ROY, Eric D. Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. *Ecological Engineering* [online]. 2017, January 2017, (98) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.10.076. ISSN 0925-8574. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [62] SARTORIUS, Christian. *Lead market potential for phosphorus recycling technologies in Germany* [online]. Karlsruhe, Germany, 2011 [cit. 2019-03-27]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/260293121\\_Lead\\_market\\_potential\\_for\\_phosphorus\\_recycling\\_technologies\\_in\\_Germany](https://www.researchgate.net/publication/260293121_Lead_market_potential_for_phosphorus_recycling_technologies_in_Germany). Conference Paper. Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI.



- [63] SENGUPTA, Sukalyan, Tabish NAWAZ a Jeffrey BEAUDRY. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, 1(3), 155-166 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1007/s40726-015-0013-1. ISSN 2198-6592. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0013-1>
- [64] SHILTON, Andrew N., Nicola POWELL a Benoit GUIEYSSE. Plant based phosphorus recovery from wastewater via algae and macrophytes. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2012, December 2012, (23) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.copbio.2012.07.002. ISSN 0958-1669. 22889679. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [65] *Směrem k oběhovému hospodářství: program nulového odpadu pro Evropu*. In: . Brusel, Belgie: Evropská Komise, 2014, ročník 1, číslo 1. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A52014DC0398>
- [66] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/851 ze dne 30. května 2018, kterou se mění směrnice 2008/98/ES o odpadech (Text s významem pro EHP). In: . Brusel, Belgie: Evropský parlament, 2018, ročník 1, číslo 1.
- [67] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění) Text s významem pro EHP. In: . Brusel, Belgie: Evropský parlament, 2010, ročník 1, číslo 334.
- [68] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2011/92/EU ze dne 13. prosince 2011 o posuzování vlivů některých veřejných a soukromých záměrů na životní prostředí Text s významem pro EHP. In: . Brusel, Belgie: Evropský parlament, 2011, ročník 1, číslo 26.
- [69] *Směrnice Rady ze dne 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod*. In: . Brusel, Belgie: Rada Evropské unie, 1991, ročník 15, číslo 002. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex%3A31991L0271>
- [70] SPERLING, Marcos von. *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. London: IWA Publishing, 2007, 296 s. ISBN 978-184-3391-616. 9781780402086.
- [71] TAKAOKA, Masaki Takaoka a Christian SCHAUM. *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future: Removal and Recovery from Wastewater* [online]. London: IWA Publishing, 2018 [cit. 2019-05-11]. ISBN 9781780408361. Dostupné z: <https://doi.org/10.2166/9781780408361>
- [72] THARAVATHY, NC., M. KRISHNAMOORTHY a BB. HOSETTI. Oxidation Pond: A Tool for Wastewater Treatment. *Research & Reviews: Journal of Ecology and Environmental Sciences* [online]. Indie, 2013, 10 October 2013 [cit. 2019-03-01]. ISSN 2347-7830. Dostupné z: <http://www.rroj.com/>
- [73] Vodovody, kanalizace a vodní toky: Vybrané technické ukazatele vodovodů, kanalizací a čištění odpadních vod, údaje o vodních tocích, odběrech povrchových vod a vypouštění znečištění. [online]. 2018, 9(1) [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2017>
- [74] Vyhláška č. 237/2017 Sb.: Vyhláška, kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. In: . Břeclav: MORAVIAPRESS, 2017, ročník 2017, číslo 1.
- [75] Vyhláška č. 252/2004 Sb.: Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In: . Praha: MORAVIAPRESS, 2004. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252#f6226165>

- [76] Vyhláška č. 437/2016 Sb.: Vyhláška o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady (vyhláška o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady). In: . Břeclav: MORAVIAPRESS a. s, 2016, ročník 2016, číslo 1. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-437>
- [77] World Trade Statistics of HS Code(252210). <https://hstariffstat.com/> [online]. Japan: HSTariffStat, 2017 [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <https://hstariffstat.com/world-trade-statistics-of-hs-code252210/>
- [78] XAVIER, Luciano Dias, Magali Christe CAMMAROTA, Lídia YOKOYAMA a Isaac VOLSCHAN. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. *Water Science and Technology* [online]. 2014, **69**(7), 1546-1551 [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.2166/wst.2014.033. ISSN 0273-1223. Dostupné z: <https://iwaponline.com/wst/article/69/7/1546/18103/Study-of-the-recovery-of-phosphorus-from-struvite>
- [79] YE, Yuanyao et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of The Total Environment* [online]. 2017, 15 January 2017, (576) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.078. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [80] YUAN, Zhiguo, Steven PRATT a Damien BATSTONE. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2012, December 2012, (23) [cit. 2019-03-01]. DOI: 10.1016/j.copbio.2012.08.001. ISSN 0958-1669. 22922003. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [81] Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: *Sbírka zákonů*. Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, 2001. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>
- [82] Zákon č. 428/2001 Sb.: Vyhláška Ministerstva zemědělství, kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích). In: . Praha: Moraviapress, 2001, ročník 428, číslo 161.
- [83] ZHANG, Xiaonuo, Xiaoyan LIN, HE, Yan CHEN a ZHOU. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **119** [cit. 2019-05-12]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.140. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813018321895>

## 14 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Význam
ČOV	čistírna odpadních vod
P	fosfor
os.	osoba
EU	Evropská unie
USA	Spojené státy americké
U	uran
Cd	kadmium
Th	thorium
§	paragraf
č.	číslo
Sb.	sbírky
DNA	deoxyribonukleová kyselina
RNA	ribonukleová kyselina
ATP	adenosintrifosfát
ADP	adenosindifosfát
N	dusík
K	draslík
S	síra
TS	množství všech pevných látek (total solids)
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	dihydrogenfosforečnan amonný
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	dihydrogenfosforečnan diamonný
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan vápenatý
$\text{CaHPO}_4$	hydrogenfosforečnan vápenatý
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	trifosforečnan pentasodný
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	difosforečnan tetrasodný
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	dihydrogendifosforečnan disodný
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan zinečnatý
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan vápenatý
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan manganatý
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	hydrogenfosforečnan diamonný
US \$	americký dolar
$\text{PO}_4^{3-}$	fosforečnan
$\text{HPO}_4^{2-}$	hydrogenfosforečnan
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	dihydrogenfosforečnan
$\text{H}_3\text{PO}_4$	kyselina fosforečná
Fe	železo
Al	hliník
$\text{FeCl}_3$	chlorid železitý
$\text{FeCl}_2$	chlorid železnatý
$\text{FeSO}_4$	síran železnatý
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n-hydrát síranu hlinitého
$\text{FePO}_4$	fosforečnan železitý

Zkratka/Symbol	Význam
$\text{AlPO}_4$	fosforečnan hlinitý
$\text{NH}_4^+$	amoniak v ionizované formě
$\text{NH}_3$	amoniak v neutrální formě
As	arsen
Cr	chrom
Cu	měď
Ni	nikl
Zn	zinek
Pb	olovo
Hg	rtuť
$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$	hydroxylapatit
HA	hydroxylapatit
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	struvit
$\text{Mg}^{2+}$	hořčík v ionizované formě
$\text{MgCl}_2$	chlorid hořečnatý
$\text{MgSO}_4$	síran hořečnatý
MgO	oxid hořečnatý
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	hydroxid hořečnatý (brucit)
$\text{OH}^-$	hydroxylová skupina
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	oktalciumfosfát
OCP	oktalciumfosfát
$\text{Ca}^{2+}$	vápník v ionizované formě
Hm.	hmotnostní
Ce	cer
Zr	zirkon
NaCl	chlorid sodný
KCl	chlorid draselný
NaOH	hydroxid sodný
$\text{H}_2\text{O}$	voda
$\text{CH}_4\text{ON}_2$	močovina
PE	populační ekvivalent
EHS	Evropský hospodářské společenství
ES	Evropské společenství
GMOs	geneticky modifikované organismy
$\text{HCO}_3^-$	hydrogenuhličitánový aniont
$\text{CO}_2$	oxidu uhličitý
$\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	K-struvit
HCl	kyselina chlorovodíková
$\text{H}_2\text{SO}_4$	kyselina sírová
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	dihydrogenfosforečnan hořečnatý
Si	křemík
$\text{H}_2\text{S}$	sulfan
$\text{CaCl}_2$	chlorid vápenatý
KOH	hydroxid draselný
konc.	koncentrace
$\text{P}_4$	bílý fosfor

<b>Zkratka/Symbol</b>	<b>Význam</b>
<b>PAOs</b>	polyfosfáty akumulující organismy
<b>GAOs</b>	glykogen akumulující organismy
<b>EBPR</b>	Enhanced Biological Phosphorus Removal (vylepšené (zvýšené) biologické odstranění fosforu)
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	chlorid zinečnatý
<b>La</b>	lanthan
<b>NASA</b>	Národní úřad pro letectví a kosmonautiku
<b>OMEGA</b>	Offshore Membrane Enclosures for Growing Algae
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	oxid fosforečný
<b>TSP</b>	trojitý superfosfát
<b>FPD</b>	font pracovní doby
<b>CaO</b>	oxid vápenatý
<b>(NH<sub>4</sub>)HCO<sub>3</sub></b>	uhličitan amonný
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	chlorid železitý
<b>DAP</b>	hydrogenfosforečnan diamonný
<b>ROI</b>	Return on Investment – návratnost investice
<b>€</b>	euro

## 15 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Podíl jednotlivých oblastí na celkové spotřebě fosforu [59].....	13
Obr. 2 Geografické rozmístění světových rezerv fosfor obsahujících hornin [34].....	16
Obr. 3 Vývoj tržních cen fosforitu v období mezi roky 2006 a 2011 [8].....	16
Obr. 4 Levý obrázek: eutrofizované jezero do něhož se dostává odpadní voda z drůbeží farmy, hladina zarostlá roslinami z čeledi árónovité (Araceae). Pravý obrázek: sběrná nádrž na vodu z podzemního odvodňování trávníků v hustě osídlené oblasti [54].....	18
Obr. 5 Podíl jednotlivých způsobů nakládání s čistírenskými kaly v České republice v roce 2017 [73].....	23
Obr. 6 Schématický mechanismus procesu NuReSys <sup>®</sup> pro krystalizaci struvitu [79] .....	31
Obr. 7 Schématický mechanismus procesu Seaborne <sup>®</sup> [79] .....	34
Obr. 8 Schématický mechanismus procesu EcoPhos <sup>®</sup> [15] .....	35
Obr. 9 Schématický mechanismus procesu AshDec <sup>®</sup> [15] .....	37
Obr. 10 Ukázka procesu PASCH s toky fosforu pro ČOV s 100 000 PE (v kg P/rok) [14]...	48

## 16 SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Významná hnojiva obsahující fosfor [26].....	14
Tab. 2 Fosforečnany a jejich použití mimo zemědělství část 1. [40], [51], [31].....	14
Tab. 3 Fosforečnany a jejich použití mimo zemědělství část 2. [40], [51], [31].....	15
Tab. 4 Hlavní oblasti vstupu a ztrát fosforu do ekonomiky [60] .....	17
Tab. 5 Koncentrace fosforu v odpadních vodách a produktech jejího dalšího zpracování [15]. .....	20
Tab. 6 Formy amoniaku v závislosti na pH .....	21
Tab. 7 Nejdůležitější těžké kovy vyskytující se v odpadních vodách, jejich účinky na lidské zdraví a limity v pitné vodě podle 252/2004 Sb [75]. .....	21
Tab. 8 Limit pro koncentraci fosforu na výtoku z ČOV v citlivých oblastech, jak ho stanovuje 97/271/EHS [69] a nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [50] .....	22
Tab. 9 Porovnání maximálních koncentrací těžkých kovů v hnojivech ve stávající a navrhované legislativě v rámci EU [32] .....	25
Tab. 10 Vliv molárních poměrů $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , pH prostředí a zdroje $Mg^{2+}$ na procentuální odstranění $PO_4^{3-}$ –ze supernatantu [78]. .....	27
Tab. 11 Složení Ca-fosfátu krystalizovaného za různých molárních poměrů Ca/P a pH z odtokové vody ze skládky fosfosádrovce [5] .....	28
Tab. 12 Materiály s potenciálem v oblasti adsorpce fosforu z odpadních vod [44].....	29
Tab. 13 Složky moči významné z pohledu recyklace fosforu [58].....	30
Tab. 14 Průměrné množství $H_2SO_4$ nutné k dosažení požadované úrovně pH a procentuální množství P rozpuštěné v prostředí s takovým pH [15] .....	33
Tab. 15 Množství vyprodukovaných čistírenských kalů a podíl monospalování na jejich zpracování v Evropě, Švýcarsku, USA a Japonsku [18].....	47
Tab. 16 Srovnání koncentrací živin (N, P, K a Ca) obsažených v produktu z procesu PASCH, v nezpracovaném kalovém popelu, v superfosfátu a v TSP [15].....	49
Tab. 17 Srovnání koncentrací těžkých kovů v produktu z procesu PASCH, v nezpracovaném kalovém popelu, v superfosfátu a v TSP [15] .....	49
Tab. 18 Uvažované parametry zpracovatelského závodu využívajícího procesu PASCH [55] .....	50
Tab. 19 Provozní náklady závodu využívajícího procesu PASCH [55] .....	51
Tab. 20 Kapitálové náklady a náklady na kapitál při konstrukci zpracovatelského závodu využívajícího procesu PASCH [55] .....	51
Tab. 21 Provozní náklady závodu využívajícího procesu PASCH [55] .....	52
Tab. 22 Srovnání cen hnojiva z procesu PASCH podle cenových scénářů s komerčně používanými hnojivy [6] .....	52