

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Recyklace nutrientů obsažených v odpadních vodách

Bakalářská práce

Autor práce: Diana Bardová

Vedoucí práce: Ing. Pavel Švehla, Ph.D.

© 2016 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Recyklace nutrientů obsažených v odpadních vodách" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 15.4.2016

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu své práce panu Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D. za odborné rady a čas, který mi věnoval.

Recyklace nutrientů obsažených v odpadních vodách

Souhrn

Odpadní vody není možné posuzovat pouze jako odpad, ale také jako zdroj nutrientů dusíku a fosforu. Ty se do vodního prostředí dostávají ze splaškových a průmyslových odpadních vod. Kombinace čištění odpadních vod s následnou recyklací nutrientů představuje nový udržitelný systém čištění odpadních vod. Nadměrné znečištění vod dusíkem a fosforem má mnoho negativních dopadů na životní prostředí. Mezi ty hlavní patří eutrofizace, snižování obsahu kyslíku ve vodě a toxický účinek některých forem dusíku.

V praktické části práce proběhlo v prostorách laboratoře KAVR FAPPZ ČZU ověření možnosti získání fosforu srážením struvitu z kalové vody. Cílem experimentu bylo rovněž docílit po vysrážení nízkých koncentrací dusíku a amoniakálního dusíku v kalové vodě. Při pokusu byla použita kalová voda z ÚČOV v Praze. Před srážením byly vždy upraveny vstupní poměry dusíku, fosforu a hořčíku.

Nejvyšší účinnosti odstranění P a N_{amon} bylo dosaženo po přidání KH_2PO_4 .

Klíčová slova: dusík, fosfor, odpadní vody, recyklace nutrientů

Recycling of nutrients contained in wastewaters

Summary

Wastewaters can we not regard just as a waste, but also as a source of nutrients nitrogen and phosphorus. This nutrients get into the aquatic environment from sewerage and industrial wastewater. Combination treatment of wastewater with technology recycling of nutrients is a new sustainable wastewater treatment system. Excessive water pollution from nitrogen and phosphorus has many negative impacts on the environment. Among the main ones are eutrophication, reduction of content the oxygen in the water and the toxic effects of some forms of nitrogen.

In the practical part this thesis was analyzed possibility of recovery phosphorus from sludge water struvite precipitation, the experiment passed in the laboratory KAVR FAPPZ CZU. The aim of the experiment was also achieved after precipitation with low concentrations of nitrogen and ammonia nitrogen in the sludge water. It was used sludge water from the WWTP in Prague. Before precipitation was adjusted input ratios of nitrogen, phosphorus and magnesium.

The highest removal efficiency of P and N_{amon} was reached after adding KH_2PO_4 .

Keywords: nitrogen, phosphorus, wastewaters, recycling of nutrients

Obsah

1	Úvod.....	8
2	Cíl práce	9
3	Literární rešerše.....	10
3.1	Nutrienty v přírodě.....	10
3.1.1	Dusík	10
3.1.1.1	Koloběh dusíku	10
3.1.1.2	Dusík v rostlinách	12
3.1.2	Fosfor	12
3.1.2.1	Koloběh fosforu	12
3.1.2.2	Fosfor v rostlinách.....	13
3.1.3	Vliv nutrientů na životní prostředí	14
3.1.3.1	Eutrofizace	14
3.2	Nutrienty v odpadních vodách	14
3.2.1	Odpadní vody	15
3.2.1.1	Dusík v odpadních vodách	15
3.2.1.2	Fosfor v odpadních vodách.....	16
3.2.1.3	Složení odpadních vod	16
3.2.2	Čištění odpadních vod.....	17
3.2.2.1	Odstraňování dusíku z odpadní vody.....	17
3.2.2.2	Odstraňování fosforu z odpadní vody	18
3.3	Recyklace nutrientů z odpadních vod	18
3.3.1	Srážení struvitu.....	19
3.3.1.1	Struvit jako hnojivo.....	20
3.3.2	Stripování amoniaku	20
3.3.3	Membránové technologie.....	21
3.3.4	Iontová výměna	21
3.3.5	Separace nutrientů u zdroje	22
3.3.6	Využití čistírenských kalů.....	24
3.3.6.1	Energetický potenciál odpadních vod	25
3.3.6.2	Mikrobiální palivové články	25
4	Materiál a metody	27
4.1	Použité metody.....	27
5	Výsledky	29
5.1	Pokus 1.....	29

5.2	Pokus 2.....	30
5.3	Pokus 3.....	30
5.4	Pokus 4.....	31
6	Diskuze.....	33
6.1	Odstranění fosforu.....	33
6.2	Odstranění N_{amon}	33
7	Závěr	35
8	Seznam použité literatury.....	36

1 Úvod

Voda je pro lidstvo nenahraditelnou surovinou, je jednou ze základních podmínek života na Zemi. Její ochrana by tedy měla být hlavním cílem nás všech. V současnosti je kladen velký důraz na čištění odpadních vod a do budoucna je velmi pravděpodobné, že požadavky na kvalitu vyčištěných odpadních vod se budou v zájmu ochrany životního prostředí ještě více zpřísňovat.

Nutrienty dusík a fosfor jsou nezbytné pro rozvoj a růst organismů. Zároveň se významně podílejí na znečištění půdy, vodních zdrojů i atmosféry. Kombinace čištění odpadních vod s následnou recyklací nutrientů představuje nový udržitelný systém čištění odpadních vod.

2 Cíl práce

Cílem bakalářské práce je vytvořit aktuální rešerši zaměřenou na možnosti recyklace a využití nutrientů obsažených v odpadních vodách. V rámci praktické části práce ověřit možnost získání fosforu srážením struvitu z kalové vody.

3 Literární rešerše

3.1 Nutrienty v přírodě

Pojmem nutrienty rozumíme živiny. Za živiny jsou všeobecně považovány látky, které přijímají organismy a požadují je k projevům všech svých životních funkcí (Vaněk, 2012). Mezi nutrienty řadíme dva významné prvky dusík a fosfor, které budou předmětem této práce.

Podle požadavků na živiny rozlišujeme organismy autotrofní a heterotrofní. Autotrofní organismy přijímají ze svého okolí anorganické látky a energii získávají oxidací těchto anorganických látek (hovořit můžeme o chemolitotrofních bakteriích), nebo ve formě světelné energie (tzv. fotoautotrofní organismy). Naproti tomu heterotrofní organismy přijímají jako zdroj energie organické látky (Rosypal, 2003).

3.1.1 Dusík

Dusík patří mezi základní prvky a spolu s uhlíkem, kyslíkem a vodíkem je hlavní součástí živé hmoty, neboť tvoří stavební složku mnoha důležitých makromolekul, jako například bílkovin a nukleových kyselin. Je tak nepostradatelný pro život na Zemi. Ve formě molekul N_2 tvoří hlavní složku atmosféry – 78,08 % objemových (Ambrožová, 2003; Bernhard, 2010).

3.1.1.1 Koloběh dusíku

Dusík spolu se svými sloučeninami podléhá v ekosystému řadě transformací. Mezi procesy koloběhu dusíku patří biologická fixace, amonifikace, nitrifikace a denitrifikace (Bernhard, 2010).

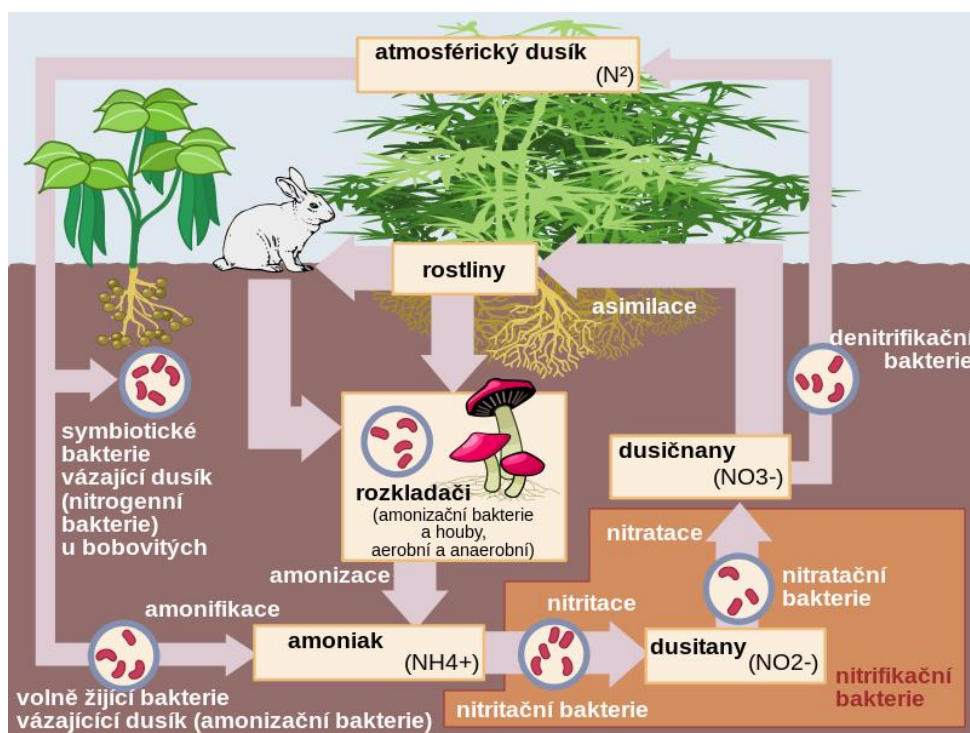
Biologická fixace dusíku je proces redukce molekulárního dusíku na amoniak. V přirozených systémech je biologická fixace hlavním zdrojem dusíku pro veškeré organismy. Biologickou fixaci provádějí prokaryotické organismy, vybavené enzymem nitrogenázou. Tento enzym spojuje plynný dusík s vodíkem za vzniku amoniaku, který je následně přeměněn bakteriemi na organické sloučeniny. Podmínkou fixace dusíku je přítomnost kyslíku v daném prostředí. Mezi tzv. fixátory dusíku patří některé bakterie (např. *Azotobacter*, *Clostridium*, *Rhizobium*) a sinice (např. *Nostoc*, *Anabaena*). Molekulární dusík fixují buď samostatně, případně v symbiózách s jinými organismy (Bashkin a Howarth, 2002).

Dusík vázaný rostlinnou biomasou může být vylučován zčásti do prostředí, částečně je využit konzumenty a zbytek se uvolňuje rozkladem uhynulých rostlin. Biomasou živočichů se část dusíku vrací do prostředí ve formě exkrečních produktů (amoniak, močovina, aminokyseliny a kyselina močová) a rozkladem tkání uhynulých živočichů. Organicky vázaný dusík je mineralizován a vylučován jako amoniakální dusík (N-amon). Proces označujeme jako amonifikaci (Lellák a Kubíček, 1992).

Nitrifikace je procesem, kdy se amoniak oxiduje na dusitany a následně dusičnany. Při denitrifikaci se dusičnany redukují na plynný dusík. Tyto dva procesy mají velmi úzký vztah k procesům probíhajícím ve vodních ekosystémech, proto budou blíže popsány v kapitole odstraňování dusíku z odpadních vod.

Další přeměny dusíku probíhají v půdě. Řadíme sem procesy mineralizace, imobilizace, oxidace a redukce. Při mineralizaci se organický dusík přeměňuje na minerální formy za účasti půdních organismů. Imobilizací, na které se podílejí půdní organismy a kořeny rostlin, je minerální dusík spotřebováván rostlinami nebo organismy a zabudován do biomasy. Při oxidaci a redukci jsou minerální formy dusíku využívány v energetickém metabolismu (Bashkin a Howarth, 2002; Bernhard, 2010).

Významným antropogenním zdrojem dusíku v přírodě jsou odpadní vody, odpady ze zemědělství a splachy ze zemědělsky obdělávané půdy hnojené dusíkatými hnojivy (Pitter, 2009).



Obr. č. 1 Cyklus dusíku (www.wikipedia.cz)

3.1.1.2 Dusík v rostlinách

Dusík je pro rostliny nepostradatelnou živinou. Rostliny ho přijímají ve formě iontů, a to kationtu amonného (NH_4^+) a aniontu dusičnanového (NO_3^-). Na příjem obou iontů mají vliv především vnější podmínky, ale také sama rostlina. Výrazný vliv má pH prostředí, kdy v kyselější oblasti převažuje příjem NO_3^- a v neutrální až alkalické oblasti pH je příjem iontů NH_4^+ vyšší či jsou oba ionty obsahově vyrovnané. Přijatý minerální dusík rostliny postupně využívají k tvorbě organických dusíkatých sloučenin (Vaněk, 2012).

Nedostatek dusíku u rostlin se projevuje omezením růstu rostliny a omezením tvorby důležitých orgánů jako jsou listy, stébla a lodyha. Při nedostatku dusíku jsou rostliny slabší a vzrůstově nižší a v důsledku snížené tvorby chlorofylu mohou být světlejšího zabarvení. Nadbytek dusíku se projevuje poškozením okrajů listů v podobě nekrotických a zasycháním okrajů listů vedoucím často až k úplnému zničení listů. Poškození bývají v přirozených a běžných podmínkách ojedinělé a vyskytují se hlavně v místech s lokálním přehnojením. Mnohem běžnější je výskyt těchto poruch u rostlin pěstovaných na umělých substrátech a s omezeným množstvím zeminy, kde může snadno dojít i k rychlému vyčerpání dusíku i ostatních živin (Balík et al., 2008; Vaněk, 2012).

3.1.2 Fosfor

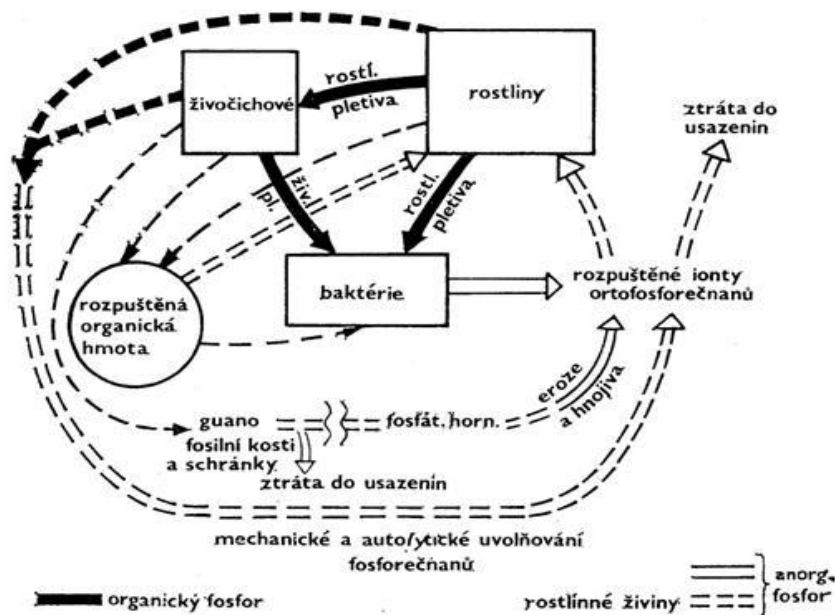
Fosfor je stejně jako dusík důležitým prvkem pro organismy. V přírodě se vyskytuje především ve formě minerálů apatitu [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], variscitu ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vivianitu [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$] a strengitu ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Sloučeniny fosforu hrají významnou úlohu v přírodním koloběhu látek a jsou nezbytné pro nižší a vyšší organismy, které je přeměňují na organicky vázaný fosfor (Ambrožová, 2003; Pitter, 2009).

3.1.2.1 Koloběh fosforu

Cyklus fosforu a jeho transformace probíhají oproti cyklu dusíku v delším časovém horizontu, má méně fází a je úzce spojen s koloběhem sedimentů, neboť fosfor se na Zemi nachází především v sedimentech a horninách (Heathwaite et al., 2000).

V zemské kůře je obsažen ve formě nerozpustných fosforečnanů vápenatých, hořečnatých, hlinitých a železitých. Tyto fosforečnany se do prostředí uvolňují procesem zvětrávání litosféry, případně katabolickými reakcemi živých organismů. Do ekosystému se fosfor dostává v podobě rozpustných orthofosforečnanů, které jsou poté primárními

producenty asimilovány a tak vstupují do dalších článků potravinového řetězce. Po uhynutí organismů se fosfor částečně vrací do koloběhu a část je vázána ve formě nerozpustných sedimentů. Lze tedy konstatovat, že hlavní podíl na koloběhu fosforu má látkový metabolismus živých organismů. Produkty metabolismu se dostávají do prostředí v rozpuštěné formě, která je přijatelná pro rostliny. Zvětváním hornin se značná část fosforečnanů dostává do vody a končí opět na dně oceánů v sedimentech (Orolínová, 2009).



Obr. č. 2 Cyklus dusíku (www.ekologie-v-kostce.blogspot.cz/)

3.1.2.2 Fosfor v rostlinách

Rostlinami je fosfor přijímán ve formě aniontů kyseliny trihydrogenfosforečné, a to ve formě H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} . Příjem jednotlivých forem je závislý na hodnotě pH půdy.

Nedostatek fosforu se u rostlin nijak zvláště často neprojevuje, obvykle se jedná pouze o latentní nedostatek, kdy na rostlinách nejsou sice žádné zjevné příznaky, ale v rostlině nemohou probíhat všechny biochemické funkce na potřebné úrovni. Nadbytek fosforu se u rostlin téměř nevyskytuje. Je to především z toho důvodu, že je velmi dobře sorbován půdou a jeho obsah zatím zdaleka nedosahuje kritických hodnot, kdy by přecházel ve vyšších koncentracích do půdního roztoku (Vaněk, 2012).

3.1.3 Vliv nutrientů na životní prostředí

Dusík společně s fosforem jsou dva nejvýznamnější nutrienty nacházející se ve vodních systémech, kde působí na produkci fytoplanktonu. Je však nutné dodat, že je potřeba pouze určité množství těchto živin. V případě, že je živin nadbytek, může dojít k eutrofizaci, která bude popsána v další kapitole.

3.1.3.1 Eutrofizace

Eutrofizace představuje proces obohacování stojatých a tekoucích povrchových vod živými minerálními látkami - především dusíkem a fosforem, vedoucím ke zvyšování biologické produkce a zarůstání vodního biotopu (Ambrožová, 2003).

Rozlišujeme eutrofizaci přírodní a eutrofizaci umělou, způsobenou člověkem. Přírodní eutrofizace je způsobena uvolňováním dusíku a fosforu z půdy, sedimentů a odumřelých vodních organismů. Tato forma eutrofizace je součástí přirozeného koloběhu nutrientů obsažených ve vodách. Umělá eutrofizace je zapříčiněna intenzivní zemědělskou výrobou, splachem dusíkatých a fosforečných hnojiv z polí, používáním polyfosforečnanů v pracích a čisticích prostředcích, některými druhy průmyslových odpadních vod a zvýšenou produkcí komunálních odpadních vod (Kočí et al., 2000).

Eutrofizace se projevuje tvorbou vodního květu sinic a vegetačním zbarvením, které způsobují řasy a některé druhy vyšších rostlin. Vlivem eutrofizace dochází k narušení kyslíkového režimu, mění se obsah organických látek ve vodě a rovněž výskyt mikroorganismů ve vodách způsobuje hygienické a problémy. Poměr sloučenin dusíku a fosforu ve vodě určuje, který z nich bude faktorem limitujícím, a tedy který z nich je nutné kontrolovat, aby se zamezilo nadměrnému růstu řas. Pro optimální růst organismů je poměr dusíku a fosforu přibližně 100:1. (Kočí et al., 2000; Schindler 2006).

3.2 Nutrienty v odpadních vodách

Člověk používá vodu dennodenně. Během využívání vody dochází k jejímu menšímu či většímu znečištění. Znečištění můžeme definovat jako změnu fyzikálních, biologických či chemických vlastností vody, která omezuje nebo dokonce znemožňuje její použití k danému účelu (Chudoba et al., 1991).

3.2.1 Odpadní vody

Odpadními vodami rozumíme použité vody, které mají změněné vlastnosti a již nevyhovují svému původnímu účelu. Existuje mnoho hledisek dělení odpadních vod. Nejznámější je rozdělení podle Pittera (2009), který rozděluje odpadní vody na tři hlavní skupiny, a to na odpadní vody splaškové, průmyslové a městské. Splaškové odpadní vody představují odpadní vody z domácností, objektů společného stravování, ubytování, hygienických a podobných zařízení. Průmyslové odpadní vody jsou vody znečištěné při výrobním procesu, které již nepodléhají dalšímu využití. Městské odpadní vody jsou směsí předchozích dvou typů odpadních vod.

Součástí městských odpadních vod jsou také tzv. balastní vody. Jedná se o podzemní vody, které se do veřejné kanalizace dostanou netěsnostmi v kanalizační síti. Tyto balastní vody mohou kanalizační systém zatěžovat nárazově (např. podzemní voda, voda vypouštěná do stok při havárii vodovodů), jiné mohou mít charakter stálého zatěžování, např. voda vnikající do stok netěsných vodovodů (Pytl et al., 2004).

3.2.1.1 Dusík v odpadních vodách

Dusík se uplatňuje při všech biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách a při biologických procesech čištění a úpravy vody. Dusík se ve vodách vyskytuje v různých oxidačních stupních, v iontové i neiontové formě. Ve vodách se stanovuje celkový dusík (N_{celk}), který se dělí na anorganicky a organicky vázaný (N_{anorg}, resp. N_{org}). Mezi hlavní formy anorganicky vázaného dusíku patří amoniakální, dusitanový a dusičnanový dusík. Dusitany společně s dusičnany patří k tzv. oxidovaným formám dusíku a jejich sumu značíme jako celkový oxidovaný dusík. Naproti tomu organicky vázaný dusík se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů (peptidů, aminokyselin), močoviny, alifatických a aromatických aminů, aminosacharidů, heterocyklických dusíkatých sloučenin apod., včetně dusíkatých látek vznikajících rozkladem biomasy mikroorganismů (Pitter, 2009).

Přísun dusíku a jeho sloučenin do přírodních vod prostřednictvím odpadních vod je nežádoucí z mnoha důvodů. Jedním z nich je vysoká spotřeba kyslíku na biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku. Dojde-li k vyčerpání rozpuštěného kyslíku na oxidaci N-amon, sníží se následně obsahu kyslíku v recipientu a vzniká riziko úhynu ryb a jiných vodních živočichů. Dalším důvodem je nebezpečí vzniku methemoglobinemie u kojenců, které je zapříčiněno

vysokým obsahem dusitanů nebo dusičnanů v pitné vodě. Velmi aktuální je také riziko eutrofizace povrchových vod a toxické účinky nedisociované formy amoniakálního dusíku N-amon (Chudoba et al., 1991).

3.2.1.2 Fosfor v odpadních vodách

Fosfor lze ve vodách najít v různých formách. Celkový fosfor se rozlišuje podle rozpustnosti na rozpuštěný (Prozp) a nerozpuštěný (Pnerozp). Rozpuštěný a nerozpuštěný se následně dělí na anorganicky (Panorg) a organicky (Porg) vázaný. Rozpuštěný anorganicky vázaný fosfor se ještě dále dělí na orthofosforečnanový (Portho) a polyfosforečnanový (Ppoly). Antropogenním zdrojem anorganického fosforu je především aplikace fosforečnanových hnojiv a odpadní vody z prádeln a dalších zařízení, do kterých se fosforečnany dostávají z pracích prostředků. Mezi další zdroje patří polyfosforečnany používané v čisticích a odmašťovacích prostředcích a jako protikorozi a protiinkrustační přísady. Člověk vylučuje denně asi 1,5 gramů fosforu, který ve formě splašků odchází do kanalizace (Pitter, 2009).

3.2.1.3 Složení odpadních vod

Složení odpadních vod je především určeno složením jejich jednotlivých částí, tzn. vod splaškových a průmyslových. Složení je tudíž velmi variabilní. Látky obsažené v odpadních vodách můžeme rozdělit podle velikosti částic a podle původu na organické a anorganické. Organické látky obsažené v odpadních vodách jsou obvykle tvořeny látkami rozpuštěnými, koloidními a suspendovanými. Anorganické látky jsou přítomny především v rozpuštěné formě. Anorganické složení odpadních vod je dáno složením pitné a užitkové vody pro domácnosti a hygienická zařízení. Anorganické látky pocházejí z moče, fekálií, kuchyňského odpadu. Mezi organické látky obsažené v odpadních vodách patří především sacharidy, tuky, bílkoviny, volné aminokyseliny, vyšší mastné kyseliny a rozpuštěné organické kyseliny (Pitter 2009; Dohányos 1996).

Splaškové odpadní jsou znečištěny anorganickými i organickými látkami, obsahují rovněž řadu mikroorganismů, které do odpadních vod přicházejí fekáliemi. Splaškové vody jsou proto velice rizikové z hlediska jejich infekčnosti (Pitter, 2009).

Látky	organické	anorganické	dusík	fosfor
Nerozp. látky	40	15	1	0,2
Nerozp. látky usaditelné	30	10	-	-
Rozp. látky	50	75	10	2,3
Látky celkem	90	60	11	2,5

Tabulka č. 1 Produkce látek ve splaškových odpadních vodách (Pytl, 2004)

Co se týče složení průmyslových odpadních vod, to je značně proměnlivé. Jejich znečištění je ovlivňováno charakterem výrobních procesů v průmyslovém podniku, z kterého odpadní voda pochází. S vývojem technologie průmyslové výroby se mění i produkce znečištění. Významné je rovněž kolísání koncentrace i množství odpadních vod v krátkých časových intervalech (Chudoba et al., 1991; Dohányos 1996).

3.2.2 Čištění odpadních vod

Proces čištění odpadních vod probíhá na čistírnách odpadních vod (ČOV). Nejprve odpadní voda prochází mechanickým čištěním (primárním čištěním). V jeho průběhu dochází k oddělení hrubšího materiálu na česlích a v lapácích písku. V dalším stupni jsou odstraněny ostatní usaditelné látky procesem sedimentace, která probíhá v usazovacích nádržích. Mechanickým čištěním lze obsah organických látek v městských odpadních vodách snížit zhruba o 30%. Poté následuje biologické (sekundární) čištění odpadní vody. Při biologickém čištění odpadních vod se uplatňují procesy, které jsou podmíněny činností aerobních mikroorganismů. Tyto mikroorganismy rozkládají organické látky za přítomnosti kyslíku. (Chudoba et al., 1991; Pytl, 2004).

3.2.2.1 Odstraňování dusíku z odpadní vody

Dusík lze z odpadní vody odstranit za pomoci fyzikálně-chemických a biologických metod.

Biologické postupy odstraňování dusíku jsou ve své podstatě napodobením a zintenzivněním samočisticích procesů probíhajících v přírodních vodách (Chudoba et al., 1991). Principem biologického odstraňování dusíku jsou reakce nitrifikace a denitrifikace.

Nitrifikace je reakce probíhající ve dvou stupních. V prvním stupni se amoniakální dusík oxiduje na dusitany pomocí nitrifikačních bakterií. Ve druhém stupni reakce jsou

vzniklé dusitany oxidovány na dusičnany. Rychlost nitrifikace je ovlivněna řadou faktorů, a to především koncentrací rozpuštěného kyslíku, teplotou, hodnotou pH, stářím aktivovaného kalu a složením odpadních vod. Druhá reakce, tzv. denitrifikace je reakce, při níž dochází k redukci dusičnanů a dusitanů na dusík či oxid dusný (Dohányos et al., 1996).

Další možností, jak z odpadní vody odstranit dusík jsou fyzikálně-chemické postupy. Tyto bývají obvykle spojeny s dávkováním různých chemických činidel. Tím narůstají pracovní náklady spojené s procesem čištění odpadních vod. Dalším negativem těchto fyzikálně-chemických postupů je vnášení cizorodých chemických látek do zpracované vody (Janssen et al., 2002).

3.2.2.2 Odstraňování fosforu z odpadní vody

Ke snižování koncentrací fosforu se na čistírnách odpadních vod používají dvě základní metody, a to biologické a fyzikálně-chemické.

Biologické odstraňování fosforu spočívá ve schopnosti některých mikroorganismů aktivovaného kalu za určitých podmínek akumulovat fosfor ve formě polyfosforečnanů. V současnosti je známo kolem 20 druhů mikroorganismů, které dokáží tyto polyfosforečnany akumulovat. Patří sem např. rody *Acinetobacter*. Mezi fyzikálně-chemické postupy můžeme zařadit chemické srážení solemi kovů či vápnem (Chudoba, 1991).

Každý z procesů má své výhody a nevýhody. Chemické odstraňování fosforu představuje oproti biologickému odstraňování nevýhodu v tom, že vede k větší produkci kalu, která je spojena s vysokými náklady na úpravu a zpracování kalů. Biologické odstraňování fosforu zase představuje určitou nevýhodu v tom, že celý proces je citlivý na změny a méně stabilní (Janssen et al., 2002).

3.3 Recyklace nutrientů z odpadních vod

S rostoucím počtem obyvatel planety a s tím spojenou poptávkou po surovinách roste potřeba hnojiv. Výroba hnojiv je spojena se spotřebou přírodních zásob fosforu a ty tím pádem začínají znatelně ubývat. Harrison (2006) uvádí, že roční spotřeba fosforečnanových hnojiv činí v rámci zemí EU více než 1,2 mil. tun. Cornel a Schaum (2009) uvádějí, že úplné vyčerpání zásob fosforu lze očekávat mezi 100 – 120 lety. Proto je nutné hledat alternativní zdroje fosforu. Recyklace fosforu je samozřejmě obrovskou výzvou do budoucna, bez samotného fosforu hnojit nelze, bez hnojiv nelze produkovat potraviny pro lidstvo. Neřešení

zmíněného problému může mít opravdu fatální následky a nelze jej neřešit. Je potřeba vymyslet zcela komplexní řešení.

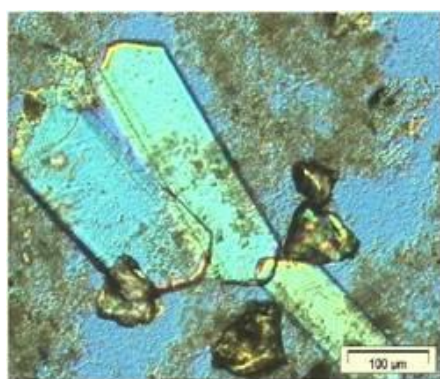
Existuje celá řada technologií, prostřednictvím kterých je možné dusík a fosfor recyklovat. Nabízí se srážení struvitu, stripování amoniaku, iontová výměna a použití membránových technologií. Recyklovat živiny lze také již přímo v místě jejich vzniku – separací žlutých, hnědých a šedých vod, které jsou ve velkém měřítku produkovány jednotlivými domácnostmi. Jednotlivé technologie budou popsány v následujících kapitolách.

3.3.1 Srážení struvitu

Z odpadní vody lze recyklovat fosfor spolu s dusíkem procesem srážení fosforečnanů a amoniakálního dusí ve formě hexahydrátu fosforečnanu hořečnat-amonného, tzv. struvitu ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Struvit je minerál tvořící krystalky bílé až hnědé barvy. Vyskytuje se v ptačím a netopýřím guánu a vzniká v odpadních vodách s vysokým obsahem živin, kde způsobuje problémy na čistírnách odpadních vod (Pitter, 2009).

Ke srážení struvitu dochází ve vodách s vyššími koncentracemi fosforu, hořčíku a amoniakálního dusíku (N-amon) za alkalického pH (Lhotský et al., 2013). Hodnota pH má při srážení klíčovou roli. Jako nejvhodnější hodnota pH se pro srážení struvitu jeví pH mezi 7,5 - 9,0. Kromě pH závisí účinnost srážení také na teplotě, provzdušňovací rychlosti, koncentraci a molárních poměrech Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} a na chování Ca^{2+} (Rahman et. al 2014).

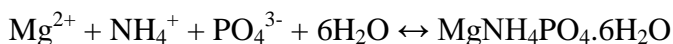


Obr. č. 3 Krystaly struvitu (Heinzmann, 2009)

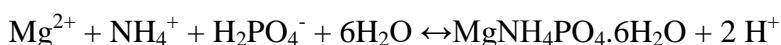
Aby reakce proběhla, je nutné dodat hořečnatý kationt například ve formě MgCl_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, či $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Důležitý je v této reakci molární poměr prvků Mg:N:P, pH prostředí ve kterém k reakci dochází, stupeň provzdušnění nebo typ reaktoru ve kterém je

struvit srážen. K vysrážení struvitu dojde ve chvíli, kdy se vodný roztok přesytí jednotlivými složkami odpovědnými za jeho vznik (Rahman et al., 2014).

Obecně lze srážení struvitu popsat následující rovnicí:



Rahman et. al (2014) uvádí rovnici:



Opětovné získávání fosforu srážením struvitu z kalových vod vede ke snížení negativního jevu zanášení trubního vedení i strojního vybavení sítí kalového hospodářství na čistírnách odpadních vod (Sýkorová et al., 2013).

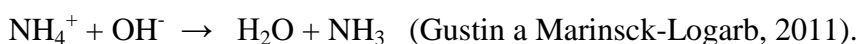
3.3.1.1 Struvit jako hnojivo

Struvit je považován za velmi cenné hnojivo. Jeho výhoda oproti ostatním využívaným hnojivům spočívá v jeho relativně nízké rozpustnosti. Po jeho aplikaci na pole tedy nedochází k tak snadnému vymývání živin v něm obsažených do vod (Sartorius et al., 2012).

3.3.2 Stripování amoniaku

Jednou z možností, jak odstraňovat a zároveň recyklovat dusík z odpadní vody je stripování amoniaku. Stripování amoniaku představuje proces, při kterém je vháněn vzduch do odpadní vody a amoniak je následně převeden z kapalně do rozpuštěné plynné fáze. Účinnost procesu závisí na hodnotě pH vody, které by se mělo pohybovat v rozmezí hodnot 10,8-11,5. Proto je zapotřebí vodu nejdříve alkalizovat, nejčastěji $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Proces vystihuje následující chemická rovnice:



Existuje několik faktorů, které ovlivňují proces stripování amoniaku. Mezi tyto faktory patří koncentrace N-amon v odpadní vodě, teplota vody, pH a intenzita provzdušňování.

Za výhody tohoto procesu jsou považovány především:

- Za předpokladu, že hodnota pH a teplota vzduchu jsou stabilní, operace je relativně jednoduchá
- Stripování amoniaku je řízený proces, který lze ovlivnit (Cai et al., 2013)

Nevýhody stripování amoniaku můžeme shrnout do následujících bodů:

- Voda musí být načerpána do stripovací věže, což může znamenat také vyšší náklady na údržbu
- Stripování amoniaku neodstraňuje dusitan a organický dusík.
- Může způsobit problémy se znečištěním ovzduší (Cai et al., 2013)

3.3.3 Membránové technologie

Obecně lze membránový proces označit jako separační metodu, která se zakládá na molekulárních vlastnostech oddělovaných látek. Základem této metody je membrána, která tvoří selektivní bariéru mezi pevnou a kapalnou fází. Membrána je charakteristická svou propustností – permeabilitou. Membránové procesy lze klasifikovat podle velikosti pórů a podle transmembránového tlaku, který samotnou separaci umožňuje. Látka zachycená membránou se nazývá retentát a látka procházející retentát nebo koncentrát. Snížení účinnosti děje vlivem usazení nečistot na povrchu membrány je označováno jako fouling.

Použití membránové technologie odpadních vod se začalo používat před třiceti lety. Nicméně, v průběhu posledního desetiletí došlo k rychlému nárůstu v objemu odpadních vod, které používají právě membránovou technologii. Membránová technologie zaručí vysoké standardy kvality, obvykle za účelem opětovného použití. V současné době je čím dál tím více membránová technologie používána.

Membránová technologie se v současné době používá jako terciární stupeň čištění vod za účelem odstranění dusíku a fosforu.

3.3.4 Iontová výměna

Dusík ve formě amonných iontů je možné z odpadní vody získat procesem iontové výměny. Ta představuje proces, při kterém dochází k výměně iontů mezi vodným roztokem a nerozpustnou pevnou látkou. Odpadní voda protéká přes speciální kolonu, která je naplněna přírodními nebo syntetickými iontovými měniči (tzv. ionexy). Podle druhu náboje rozlišujeme měniče iontů se záporným nábojem – katexy a anexy – měniče s kladným nábojem (Rahmani, 2006).

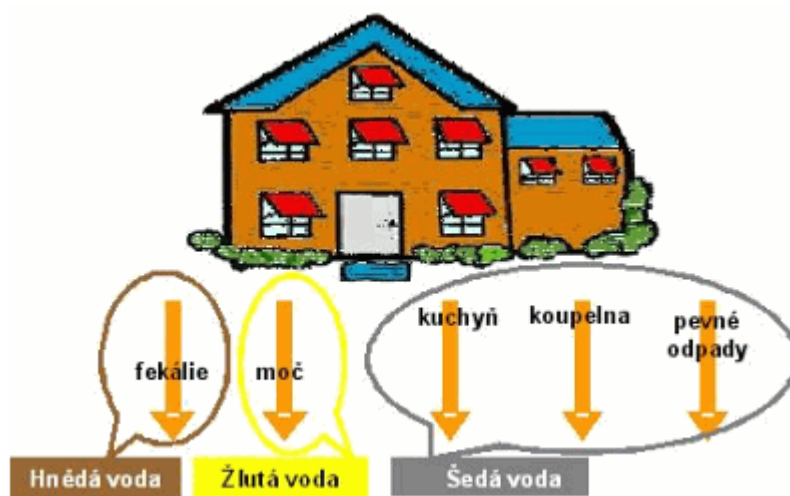
Pro odstraňování amoniakálního dusíku z odpadní vody se jako iontový měnič používá přírodní zeolit - klinoptylolit. Přírodní zeolity se vyznačují schopností selektivně adsorbovat molekuly plynů a na základě iontové selektivity vyměňovat vlastní kationty za kationty jiné. Klinoptylolit obsahuje kationty K^+ a Ca^{2+} . Odpadní voda protéká kolonou naplněnou klinoptylolitem, z které následně vytéká voda s podstatně nižší koncentrací vyměňovaného amonného iontu. Jakmile je absorpční kapacita zeolitu vyčerpána, je nutná regenerace. Regenerace se provádí pomocí roztoku NaCl, kdy je sodík v solném roztoku nahrazen amonnými ionty zachycenými v zeolitu (Johir, 2011; Rahmani 2006).

Takto amonnými ionty nasycený zeolit je možné zpracovávat dvěma způsoby. Jednou možností je použití jako hnojiva do půdy, druhou možností je převést amonné ionty na amoniak procesem stripování (Johir, 2011; Rahmani 2006).

Stevens (1999) uvádí, že v odpadní vodě s obsahem N-amon 25-30 mg/l byl za použití zeolitu snížen obsah N-amon na méně než 1 mg/l.

3.3.5 Separace nutrientů u zdroje

Nový přístup nakládání s odpadními vodami představuje koncept decentralizovaného odvádění a znovupoužití odpadních vod. Tento přístup je v zahraničí používán pod zkratkou DESAR (Decentralised Sanitation And Reuse). V praxi představuje DESAR dělení odpadních vod na vody žluté (moč), hnědé (fekálie) a šedé - kuchyňský odpad, voda ze sprch, praček a myček nádobí. V USA je decentralizované čištění odpadních vod aplikováno u téměř 25% domácností, v Německu u 10 % (Mifková, 2011).



Obr. č. 4 Koncept DESAR (Mifková, 2001)

Myšlenky dělení a využívání jednotlivých druhů odpadních vod jsou známy již z dřívějších let. Např. ve Švédsku byl v letech 1996 až 1999 vyvíjen a ve školách instalován separační systém na principu dělicích toalet a suchých pisoárů. Od roku 2000 se Švédsko stalo díky předchozím studiím a výzkumům mezinárodně uznávanou zemí v oblasti návrhu, výzkumu a výrobě separačních zařízení (Johannson, 2001).

Z hlediska obsahu nutrientů jsou komunální odpadní vody nejvíce zatíženy žlutými vodami (močí). Tyto žluté vody jsou nejzajímavější pro efektivní získání a využití nutrientů z odpadních vod. Hlavní koncept separace žlutých vod a jejich využití souvisí s recyklací tuhých odpadů. Při recyklaci tuhých odpadů bylo zjištěno a ověřeno, že separovaný sběr odpadu dle povahy a materiálu již v místě vzniku, je jednoznačně tou nejefektivnější cestou při recyklaci a znovuvyužití surovin. Proto i u čištění odpadních vod je technologie, která vodu ještě před zpracováním rozdělí, nejefektivnější z hlediska nákladů i kvality výsledných produktů (Vrána a kol. 2013).

Moč je produkována dospělým člověkem v množství 1-1,5 l za den. Její chemické složení závisí na příjmu potravy, velikosti těla a psychickém stavu jedince. Moč zdravého člověka neobsahuje choroboplodné mikroorganismy a vzhledem k poměru nutrientů N:P 18:2 je považována za dobré hnojivo (Pradhan, 2007). Ek et al., (2006) uvádí obsah dusíku v separované moči 3,60 kg/m³, co se týče obsahu fosforu, toho je v separované moči obsaženo 0,31 kg/m³.

Typ vod	Obsah nutrientů (%)	
	dusík	fosfor
Žluté	8	10
Hnědé	15	26
Šedé	64	43

Tab. č. 2 Procentuální zastoupení nutrientů ve žlutých, hnědých a šedých vodách

Při nakládání s močí je potřeba snížit objem na minimum, zajistit stabilizaci a hygienizaci. Velice důležité je skladování moči. Höglund et al. (2000) uvádí, že skladováním moči po dobu 6 měsíců při teplotě 20°C lze poté považovat moč za bezpečnou. Rovněž světová zdravotnická organizace WHO považuje moč za stabilizovanou, pokud je skladována alespoň 6 měsíců.

K separaci žlutých a hnědých vod slouží speciální toalety, tzv. No-mix toalety. Moč se

po oddělení od fekálií následně uskladňuje a zpracovává odděleně, lze ji například přímo použít na hnojení půdy.



Obrázek č. 5 Separální toaleta – No mix

3.3.6 Využití čistírenských kalů

Čistírenské kaly jsou produktem vzniklým vyčištěním odpadní vody. Přestavují zhruba 1-2% objemu čištěných vod a je v nich zkoncentrováno až 50-80% původního znečištění. Kromě toho jsou rovněž bohatým zdrojem nutrientů. V zemědělství lze kaly dále použít při kompostování, rekultivaci nebo je lze přímo aplikovat na půdu. Surový kal obsahuje zhruba 70% organických látek v sušině a vzhledem k možnému výskytu patogenních mikroorganismů je dle zákona o odpadech klasifikován jako nebezpečný odpad. Proto je před samotným použitím kalů nutné jejich zpracování. Především se používají technologie, které sníží obsah vody a patogenů v kalu a v neposlední řadě také odstraní z kalu znečišťující látky, jakou jsou např. těžké kovy. Ve většině případů je proto již na ČOV aplikována taková technologie úpravy a zpracování kalu, která promění surový kal ve stabilizovaný (Dohányos, 2006).

Stabilizované odvodněné kaly jsou díky vysokému obsahu nutrientů a biologicky aktivních látek vhodným typem hnojiva pro zemědělskou půdu. V tabulce níže je uveden obsah jednotlivých nutrientů v kalu, který je přepočtený na sušinu kalu.

Nutrient	Obsah nutrientů v sušině
N	3,7
P	2,2
K	0,6
Ca	3,0
Mg	0,8

Tab. č. 3 Obsah živin v kalu (Černý, 2009)

Hlavním limitujícím faktorem využívání kalů v zemědělství je obsah cizorodých látek, především těžkých kovů, organických chlorovaných látek a polycyklických aromatických uhlovodíků. Nežádoucí je rovněž přítomnost patogenních organismů (Černý, 2009).

3.3.6.1 Energetický potenciál odpadních vod

Organické látky obsažené v čistírenských kalesích z městských odpadních vod jsou rostlinného nebo živočišného původu a vysoký obsah těchto látek v kalu představuje významný energetický potenciál (Dohányos, 2006; Lee 2003).

Jednou z nejrozšířenějších metod získávání energie z kalu je anaerobní stabilizace. Při té je více než 50 % organických látek transformováno do bioplynu. Anaerobní stabilizací je možné z 1 kg odstraněných organických látek získat 1 Nm³ bioplynu. Jeden kg těchto organických látek má výhřevnost 22-25 MJ/kg. Bioplyn obsahuje cca 64 % metanu a 36 % CO₂. Bioplyn je ušlechtilý zdroj energie, který je možno v kogeneračních jednotkách přeměnit s vysokou účinností na elektrickou energii a teplo (Dohányos, 2006; Lee 2003).

3.3.6.2 Mikrobiální palivové články

Mikrobiální palivové články, představují zařízení, ve kterém dochází k přeměně chemické energie na elektrickou energii. Svou činností se podobají galvanickým článkům, na rozdíl od nich však vyvíjí elektrickou energii nepřetržitě díky plynulému přísunu paliva k anodě a oksličovadla ke katodě (Logan, 2006).

Přeměna je uskutečněna prostřednictvím enzymové výbavy mikroorganismů. Základními konstrukčními prvky těchto článků jsou anoda a katoda, jejichž povrch je pokryt mikroorganismy. Následně dochází na anodě prostřednictvím již zmíněných enzymů k procesu oxidace substrátu. Elektrony, které se při oxidaci uvolní, putují na katodu, kde jsou spotřebovány při redukci elektronového akceptoru (např. vzdušného kyslíku). Oproti současným způsobům výroby elektrické energie mají palivové články řadu výhod, zejména vyšší účinnost a ekologičnost celého procesu. Při využívání fosilních paliv se zpravidla provádí jejich spalování, vzniklé teplo je potom konvertováno na mechanickou nebo elektrickou energii. Tento nepřímý postup výroby elektřiny je provázen řadou ztrát a má tedy nízkou účinnost. Navíc značně zatěžuje životní prostředí tvorbou škodlivých emisí a skleníkových plynů (Logan, 2006).

K výrobě elektrické energie mohou být využity bakterie obsažené v lidské moči. Tyto

bakterie jsou schopné rozložit kyselinu močovou za vzniku energie. Kromě samotné moči je možné použít rovněž čistírenský kal a samotnou odpadní vodu (Logan, 2006).

4 Materiál a metody

Tato část práce popisuje experiment, jehož cílem bylo vysrážet co nejvyšší množství struvitu z kalové vody a současně po vysrážení docílit nízkých koncentrací fosforu a amoniakálního dusíku v kalové vodě. Experiment probíhal v laboratoři katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin České zemědělské univerzity a byla při něm použita kalová voda z ÚČOV v Praze.

Při každém pokusu probíhala série měření. Bylo měřeno pH kalové vody, obsah amoniakálního dusíku (N_{amon}), fosforečnanů $(\text{PO}_4)^{-\text{III}}$, dále se stanovovaly veškeré (VL), rozpuštěné (RL) a nerozpuštěné látky (NL) obsažené v kalové vodě. Tato měření probíhala ve třech fázích. Nejprve před zahájením experimentu, poté po nadávkování srážedla, a nakonec po uplynutí doby 24 hodin. Před každým měřením bylo vždy nutné vzorky kalové vody naředit, a to v případě měření u N_{amon} , 2000x a u $(\text{PO}_4)^{-\text{III}}$ 50x.

4.1 Použité metody

Koncentrace N_{amon} a $(\text{PO}_4)^{-\text{III}}$ byly měřeny pomocí spektrofotometru typu HACH DR/4000. Na změření koncentrace $(\text{PO}_4)^{-\text{III}}$ byl použit kyvetový test firmy HACH, Total Phosphate, Reagent Set 27 426-45. Koncentrace N_{amon} byla stanovována za pomoci tzv. indofenolové metody, kdy bylo použito vybarvovací činidlo a dichlorsokyanuratan sodný.

Stanovení VL, RL a NL byla prováděna gravimetrickou metodou a stanovována byla z důvodu rozlišení znečištění anorganického a organického původu. Stanovení VL bylo stanoveno pomocí misek z hliníkové folie. Nejprve se část vzorku kalové vody odpipetovala do předem zvážené misky, následně se vzorek nechal v misce na vodní lázni do sucha odpařit a po vysušení se hliníková miska se vzorkem vložila do sušárny, kde se sušila 2 hodiny při teplotě 105 °C. Po 2 hodinách v sušárně se miska dala vychladit do exsikátoru a po vychlazení se opět zvažila. Stanovení RL bylo měřeno stejným způsobem jako stanovení VL. Jediný rozdíl spočíval v tom, že vzorek kalové vody se předem odstředil. Stanovení NL bylo zjištěno rozdílem naměřených hodnot VL a RL.

Kromě stanovení VL, RL a NL bylo ještě provedeno stanovení ztráty žiháním (ZŽ). Stanovení probíhalo tak, že se zvážená vysušená hliníková miska po stanovení VL a RL nechala 1 hodinu žíhat v peci při teplotě 550 °C. Po vyžihání se miska dala vychladit do exsikátoru a po vychladnutí se zvažila. Ztráta žiháním vzorku odpovídala koncentraci veškerých organických látek (VLorg).

Po první sérii měření bylo do kalové vody dávkováno srážecí činidlo. Celkem byly provedeny 4 experimenty - ve dvou případech byl použit jako srážecí činidlo chlorid hořečnatý ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), v dalších dvou pak oxid hořečnatý (MgO). Jako zdroj fosforu byl ve dvou případech použit KH_2PO_4 , pomocí něhož byly upraveny vstupní poměry. Aby se použité srážedlo co nejlépe rozpustilo, byla kalová voda promíchávána na magnetickém míchadle.

5 Výsledky

V laboratoři byly měřeny celkem 4 pokusy. Rozdíl byl v použitých srážedlech. V pokusech č. 1 a 3 byl použit jako srážedlo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, naproti tomu v pokusech č. 2 a 4 byl použit MgO . Koncentrace fosforu v kalové vodě byla upravena přidavkem KH_2PO_4 , a to pouze v pokusech č. 3 a 4.

5.1 Pokus 1

V následujícím pokusu bylo použito srážedlo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, v poměru živin Mg:N 3:1, N:P 1:1 a Mg:P 3:1. Poměr N:P byl upraven přidavkem KH_2PO_4 . V tabulce jsou uvedeny naměřené hodnoty.

	Před zahájením	Po rozpuštění srážedla	Po 24 hod
pH	8,42	6,54	7,46
Koncentrace $\text{N}_{\text{amon.}}$ (mg.l^{-1})	1 415,2	-	951,4
Koncentrace P (mg.l^{-1})	35,7	3 133	31,98
VL (mg.l^{-1})	3,08	20,49	18,50
VL _{org.} (mg.l^{-1})	2,1	10,16	9,58
RL (mg.l^{-1})	1,93	18,02	14,89
NL (mg.l^{-1})	1,15	2,47	3,61

Tab. č. 4 Naměřené hodnoty pokusu č. 1

Po přidání srážecího činidla je patrný pokles hodnoty pH z 8,42 na 6,5. Po uplynutí 24 hodin hodnota pH vzrostla, a to na hodnotu 7,46. Koncentrace N_{amon} byla snížena z počáteční hodnoty $1415,2 \text{ mg.l}^{-1}$ na hodnou $951,4 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace P se po přidání KH_2PO_4 zvýšila na $3 133 \text{ mg.l}^{-1}$, po 24 hodinách klesla na hodnotu $31,98 \text{ mg.l}^{-1}$. Co se týče koncentrace VL, ta po přidání srážedla vzrostla na hodnotu $20,49 \text{ mg.l}^{-1}$ (z toho $10,16 \text{ mg.l}^{-1}$ byly VL_{org.}), po 24 hodinách se snížila o $0,58 \text{ mg.l}^{-1}$ na $18,50 \text{ mg.l}^{-1}$. Rovněž koncentrace RL v kalové vodě po přidavku srážedla zdatelně vzrostla, a to z hodnoty $1,93 \text{ mg.l}^{-1}$ na hodnotu $18,02 \text{ mg.l}^{-1}$, po 24 hodinách byl stejně jako u VL zaznamenán pokles na hodnotu $14,89 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace NL

se zvýšila nejen po přidavku srážedla o $1,32 \text{ mg.l}^{-1}$, ale také po uplynutí 24 hodin o dalších $1,14 \text{ mg.l}^{-1}$.

5.2 Pokus 2

V tomto pokusu bylo použito srážedlo MgO , v poměru živin N:P 1:1 a Mg:P 1,3:1. Poměr N:P byl opět upraven přidavkem KH_2PO_4 .

	Před zahájením	Po rozpuštění srážedla	Po 24 hod
pH	8,35	8,98	8,70
Koncentrace $N_{\text{amon.}}$ (mg.l^{-1})	1 310	-	575,6
Koncentrace P (mg.l^{-1})	35,4	2900	10,12
VL (mg.l^{-1})	3,08	6,52	5,87
VL _{org.} (mg.l^{-1})	2,1	2,64	2,55
RL (mg.l^{-1})	1,93	4,77	4,68
NL (mg.l^{-1})	1,15	1,75	1,19

Tab. č. 5 Naměřené hodnoty pokusu č. 2

U druhého pokusu se hodnota pH po přidání srážecího činidla zvýšila z 8,35 na 8,98, po 24 hodinách pH mírně kleslo na hodnotu 8,70. Koncentrace N_{amon} se přidavkem srážedla snížila po 24 hodinách z 1310 mg.l^{-1} na hodnotu 576 mg.l^{-1} . Co se týče koncentrace P, ta se po přidání KH_2PO_4 zvýšila na 2900 mg.l^{-1} , po 24 hodinách poté klesla na hodnotu $10,12 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace VL se po rozpuštění srážedla zvýšila z $3,08 \text{ mg.l}^{-1}$ na $6,52 \text{ mg.l}^{-1}$, po 24 hodinách se hodnota snížila o $0,65 \text{ mg.l}^{-1}$ na $5,87 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace RL se po 24 hodinách zvýšila z $1,93 \text{ mg.l}^{-1}$ na $4,68 \text{ mg.l}^{-1}$. Co se týče koncentrace NL, tam byl po 24 hodinách jen nepatrný nárůst, a to z počáteční hodnoty $1,15 \text{ mg.l}^{-1}$ na $1,19 \text{ mg.l}^{-1}$.

5.3 Pokus 3

V následujícím pokusu bylo použito srážedlo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, v poměru živin Mg:P 3:1. Poměr N:P v tomto pokusu upravován nebyl, tudíž KH_2PO_4 použit nebyl.

	Před zahájením	Po rozpuštění srážedla	Po 24 hod
pH	8,35	8,37	8,42
Koncentrace $N_{\text{amon.}}$ (mg.l^{-1})	1 452,4	-	1 428
Koncentrace P (mg.l^{-1})	46,7	46,7	11,09
VL (mg.l^{-1})	3,08	4,41	3,26
VL _{org.} (mg.l^{-1})	2,1	2,02	1,65
RL (mg.l^{-1})	1,93	2,80	2,31
NL (mg.l^{-1})	1,15	1,61	0,95

Tab. č. 6 Naměřené hodnoty pokusu č. 3

U následujícího pokusu se hodnota pH po přidání srážecího činidla zvýšila jen zanedbatelně, a to z hodnoty 8,35 na 8,37, po 24 hodinách se pH zvýšilo na 8,42. Koncentrace N_{amon} se přidavkem srážedla snížila po 24 hodinách velmi málo, z 1 452,4 mg.l^{-1} na 1 428 mg.l^{-1} . Koncentrace P se po rozpuštění srážedla vůbec nezměnila, neboť jak již bylo uvedeno, KH_2PO_4 dávkován nebyl. Po 24 hodinách srážení se ale koncentrace P snížila o 35,61 mg.l^{-1} na 11,09 mg.l^{-1} . Koncentrace VL se po rozpuštění srážedla zvýšila z 3,08 mg.l^{-1} na 4,41 mg.l^{-1} , po 24 hodinách se hodnota snížila na 3,26 mg.l^{-1} . V případě koncentrace RL, ta se po 24 hodinách zvýšila z 1,93 mg.l^{-1} na 2,31 mg.l^{-1} . Koncentrace NL se po rozpuštění srážedla zvýšila z 1,15 mg.l^{-1} na 1,61 mg.l^{-1} a po 24 hodinách se snížila na 0,95 mg.l^{-1} .

5.4 Pokus 4

V následujícím pokusu bylo použito srážedlo MgO, v poměru živin Mg:P 1:1. Stejně jako v předešlém pokusu KH_2PO_4 jako zdroj fosforu použit nebyl.

	Před zahájením	Po rozpuštění srážedla	Po 24 hod
pH	8,34	8,47	8,47
Koncentrace $N_{\text{amon.}}$ (mg.l^{-1})	1 363,2	-	1 112
Koncentrace P (mg.l^{-1})	33,9	33,9	18,11
VL (mg.l^{-1})	3,08	3,36	2,68
VL _{org.} (mg.l^{-1})	2,1	2,35	1,81
RL (mg.l^{-1})	1,93	2,11	2,03
NL (mg.l^{-1})	1,15	1,25	0,65

Tab. č. 7 Naměřené hodnoty pokusu č. 4

U čtvrtého pokusu se hodnota pH po přidání srážecího činidla zvýšila z 8,34 na 8,47 a po 24 hodinách srážení zůstala zcela stejná. Koncentrace N_{amon} se přidavkem srážedla snížila z 1 363,2 mg.l^{-1} na 1 112 mg.l^{-1} . Koncentrace P se po 24 hodinách srážení snížila z původních 33,9 mg.l^{-1} na 18,11 mg.l^{-1} . Koncentrace VL se po rozpuštění srážedla zvýšila o 0,28 mg.l^{-1} a po 24 hodinách zase snížila na hodnotu 2,68 mg.l^{-1} . U koncentrace RL došlo po 24 hodinách srážení k mírnému zvýšení z 1,93 mg.l^{-1} na 2,03 mg.l^{-1} . Koncentrace NL se po rozpuštění srážedla zvýšila z 1,15 mg.l^{-1} na 1,25 mg.l^{-1} a po 24 hodinách se snížila na 0,65 mg.l^{-1} .

6 Diskuze

6.1 Odstranění fosforu

Jak již bylo uvedeno, cílem pokusu bylo docílit po vysrážení co nejnižší koncentrace fosforu v kalové vodě. Účinnost odstranění fosforu byla vypočtena přímou úměrou z koncentrace fosforu po rozpuštění srážedla a koncentrace fosforu po 24 hodinách.

Pokus	Použité srážedlo	Přídavek KH_2PO_4	Účinnost odstranění (%)
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ANO	98,98
2	MgO	ANO	99,65
3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NE	76,25
4	MgO	NE	46,58

Tab. č. 8 Účinnost odstranění fosforu

Z výše uvedených hodnot uvedených v tabulce je patrné, že nejvyšší účinnosti odstranění fosforu, téměř 100 %, bylo dosaženo v druhém pokusu, kdy byl jako srážecí činidlo použit MgO v poměru živin N:P 1:1 a Mg:P 1,3:1. Druhé nejvyšší účinnosti odstranění fosforu, téměř 99 % bylo dosaženo v prvním pokusu, kdy byl použit jako srážedlo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, v poměru živin Mg:N 3:1, N:P 1:1 a Mg:P 3:1.

U třetího a čtvrtého pokusu, kdy do kalové vody nebyl přidán KH_2PO_4 a tudíž nebyl upravován poměr živin N:P, bylo dosaženo nejnižší účinnosti odstranění fosforu, a to v případě použití srážecího činidla MgO necelých 47 % a v případě srážedla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 76,25 %.

6.2 Odstranění N_{amon}

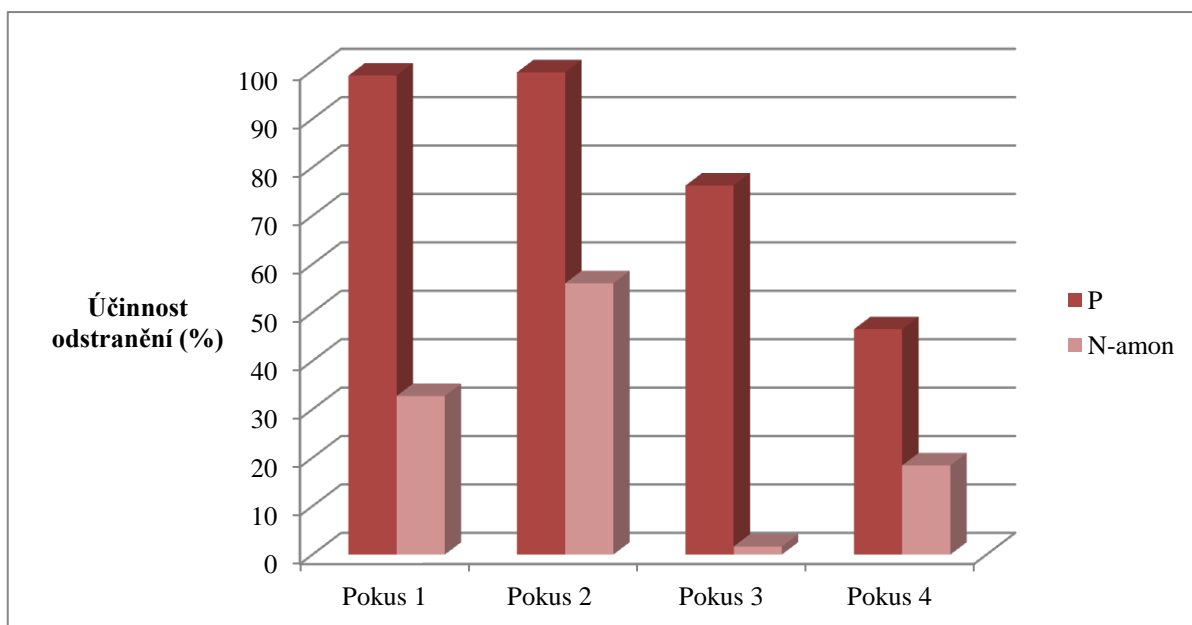
Účinnost odstranění N_{amon} byla vypočtena přímou úměrou z koncentrace N_{amon} na začátku pokusu a koncentrace N_{amon} po 24 hodinách.

Pokus	Použité srážedlo	Přídavek KH_2PO_4	Účinnost odstranění (%)
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ANO	32,77
2	MgO	ANO	56,06
3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NE	1,68
4	MgO	NE	18,43

Tab. č. 9 Účinnost odstranění N_{amon}

Nejvyšší účinnosti odstranění N_{amon} – 56%, bylo dosaženo v druhém pokusu, kdy byl jako srážedlo použit MgO v poměru N:P 1:1, Mg:P 1,3:1. O něco nižší účinnosti, 32,77 % bylo dosaženo v prvním pokusu.

U čtvrtého pokusu bylo dosaženo druhé nejnižší účinnosti odstranění, a to 18,43 %. U třetího pokusu, kdy stejně jako u čtvrtého pokusu nebyl přidáván KH_2PO_4 bylo dosaženo nejnižší účinnosti, a to pouhých 1,68 %.



Graf č.1 Účinnost odstranění P a N_{amon}

Nejvyšší účinnosti odstranění P a N_{amon} bylo dosaženo po přidání KH_2PO_4 . Jako nejvhodnější molární poměry živin se jeví poměry z první a druhé varianty, tedy N:P 1:1; Mg:P 3:1 a N:P 1:1; Mg:P 1,3:1. Evans (2007) uvádí pro maximální účinnost získání fosforu molární poměr živin Mg:P 1,3:1 a hodnotu pH 9.

7 Závěr

- V literární rešerši této práce byl popsán význam nutrientů v přírodě a v odpadních vodách
- Byly popsány možnosti recyklace a využití živin obsažených v odpadních vodách
- V praktické části práce bylo zjištěno, že na srážení struvitu mají vliv vstupní koncentrace živin, jejich molární poměr a pH
- Nejvyšší účinnosti odstranění fosforu, téměř 100 %, bylo dosaženo v druhém pokusu, kdy byl jako srážecí činidlo použit MgO v poměru živin N:P 1:1 a Mg:P 1,3:1
- Nejvyšší účinnosti odstranění Na_{mon} – 56%, bylo dosaženo v druhém pokusu, kdy byl jako srážedlo použit MgO v poměru N:P 1:1, Mg:P 1,3:1

8 Seznam použité literatury

Ambrožová, J. 2003. Aplikovaná a technická hydrobiologie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 226 s. ISBN 80-7080-521-8.

Balík, J., Kulhánek, M., Pavlíková, D., Tlustoš, P., Wisniowska-Kielian, B. 2008. Racionální použití hnojiv. Česká zemědělská univerzita v Praze. Praha. 185 s. ISBN: 9788021318564.

Bashkin, V a Robert Warren HOWARTH. Modern biogeochemistry. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2002.

Bernhard, Anne. The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact. In: Nature Education Knowledge [online]. 2010 [cit. 2015-12-11]. Dostupné z: <<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-nitrogen-cycle-processes-players-andhuman-15644632>>

Cai, Ting, Stephen Y. Park, and Yebo Li. "Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects." Renewable and Sustainable Energy Reviews 19 (2013): 360-369.

Cornel, P. and Schaum, C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, Water Science and Technology, 59 (6), pp. 1069-1076.

Dohányos, M. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. CZ Biom - České sdružení pro biomasu [online]. 9.5.2006. [cit. 03.04.2016]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu>>

Dohányos, Michal, Pavel Jeníček a Jana Záborská. Anaerobní technologie v ochraně životního prostředí. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1996. Phare. ISBN 80-85368-90-0.

Gustin S. and Marinsek-Logarb R., Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent, Process Safety and Environmental Protection 89 (2011), 61-66

Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. Sci. Total Environ. 367 (2-3), 481-49

- Heathwaite, A.L., Dils, R.M. Characterising phosphorus loss in surface and subsurface hydrological pathways. *Science of the Total Environment*, 251-252, 2000, s. 523-538
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. *Biologické čištění odpadních vod*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 468 s. ISBN 80-03-00611-2.
- Höglund, C., Vinneras, B., Stenström, T.A. and Jönsson, H. 2000. Variation of chemical and microbial parameters in collection and storage tanks for source separated human urine. *Journal and Environmental Science and Health A35(8)*: 1436-1475.
- Ek, M., Bergström, R., Bjurhem, J. E., Björlenius, B., Hellström, D.: Concentration of nutrients from urine and reject water from anaerobically digested sludge. *Water Science and Technology*, vol. 54, No. 11-12, p. 437-444
- Janssen, P. M. J., Stowa, Meinema, K., Van der Roest, H. F., 2002. *Biological phosphorus removal. Manual for Design and Operation*, IWA Publishing, London.
- Johansson, M. *Source-Separated Human Urine – A Future Source of Fertilizer for Agriculture in the Stockholm Region*. Final report of the R&D project „Source-Separated Human Urine – a Future Source of Fertilizer for Agriculture in the Stockholm Region“. 2001.
- Johir, M. A. H., et al. Removal and recovery of nutrients by ion exchange from high rate membrane bio-reactor (MBR) effluent. *Desalination*, 2011, 275.1: 197-202.
- Kočí, V., Burkhart, J., Maršálek, B. 2000. *Eutrofizace na přelomu tisíciletí*. Sborník semináře Eutrofizace 2000, 10. října 2000. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 3 – 13. ISBN 80-7080-396-7.
- Lee D.J., Tay J.H. (2003): *Energy recovery in sludge management processes*. IWA International Specialist Conf. BIOSOLIDS 2003 – Wastewater Sludge as a Resource, NTNU Trodheim, Norsko 23 – 25. June 2003.
- Lellák, J., Kubíček, F. *Hydrobiologie*. 1. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992, 257 s. ISBN 80-7066-530-0.
- Lhotský, O., Sýkorová, E., Hudcová, T., Šereš, M., 2014. *Poloprovodní ověření možnosti recyklace nutrientů z odpadní vody z chovu prasat ve formě struvitu*. [online]. Odpadoveforum. 25. dubna 2014 [cit. 2016-03-12]. Dostupné z <www.odpadoveforum.cz/TVIP2014/dokumenty/anotace/214.pdf>.

Logan, Bruce E., et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental science & technology* 40.17 (2006): 5181-5192.

Mauer, Max, Pronk Wouter, Larsen T.A. Treatment processes for source-separated urine. *Water Research*, 2006, no. 40, s. 3151-3166.

Morse, GK, et al. "Review: odstranění fosforu a využití technologie." *Věda o celkové prostředí* 212,1 (1998): 69 až 81.

Orolínová, Mária. *Chémia a životné prostredie* [online]. Trnavská univerzita v Trnavě, Pedagogická fakulta, 2009, 122 s. ISBN 978-80-8082-298-9. [cit. 2015-12-09] Dostupné z: <pdfweb.truni.sk/elskripta/chzp.pdf>

Pitter, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009, viii, 579 s. ISBN 9788070807019.

Plotěný, K. Separace žlutých vod – Možnost minimalizace odtoku nutrient na odtoku z ČOV [online]. [Cit. dne 19.03.2016]. Dostupné z WWW: <http://oscao.cz/wa.cz/doc/HORY2013/02-HORSKE_COV_VRANA-VINKLARKOVA-PLOTENY.pdf>

Pradhan K., Yield and quality of vegetables fertilized with human urine and wood ash, Publication of the University of eastern Finland, ISBN 978-952-61-0061-6, Dissertation, 2010.

Pytl, V. a kol.: *Příručka provozovatele čistírny odpadních vod*. 1. vyd. Praha: Medium, spol. s. r. o., 2004. s. 34-38. ISBN 80-239-2528-8.

Rahman M.M., Salleh M.A.M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M.M., Ra C.S. 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabien Journal of Chemistry*.7. 139-155.

Rahmani, A. R., and A. H. Mahvi. "Use of ion exchange for removal of ammonium: a biological regeneration of zeolite." *Global NEST Journal* 8.2 (2006): 146-150.

Rosypal, Stanislav. Nový přehled biologie. 1. vyd. Praha: Scientia, 2003. ISBN 80-7183-268-5.

Sartorius, C., et al. Phosphorus Recovery from Wastewater – Expert Survey on Present Use and Future Potential. *Water Environ. Res.*, 84 (4), 2012, 313-321.

Schindler, David W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51.1: 356-363.

Song Y.-H., Qiu G.-L., Yuan P., Cui X.-Y., Peng J.-F., Zeng P., Duan L., Xiang L.-C., Quian F. 2011. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystalization without chemical additions. *Journal of Hazardous Materials*. 190. 140-149.

Stevens, G W. Ammonia removal from wastewaters using natural Australian zeolite. 1: Characterization of the zeolite. *Separation science and technology* [online]. 1999. ISSN 01496395.

Sýkorová E., Wanner, J., Beneš, O. 2014 Analýza znovuzískávání fosforu srážením struvitu z kalových vod na vybraných čistírnách odpadních vod. *Chemické listy*. 108. 610-614.

Vaněk, Václav. Výživa zahradních rostlin. Vyd. 1. Praha: Academia, 2012. ISBN 978-80-200-2147-2.

Visvanathan, C. (2009). Treatment of industrial wastewater by membrane bioreactors. *Waste Water Treatment Technologies-Volume II*, 76.