

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA APLIKOVANÉ EKOLOGIE

**ODSTRAŇOVÁNÍ A RECYKLACE FOSFORU
V KONVENČNÍCH ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Ing. Adam Jan Sochacki, Ph.D

Bakalant: Václav Bursík

2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Václav Bursík

Krajinářství

Územní technická a správní služba

Název práce

Odstraňování a recyklace fosforu v konvenčních čistírnách odpadních vod

Název anglicky

Phosphorus removal and recovery in conventional wastewater treatment plants

Cíle práce

Cílem práce je přehled a popis standardních a perspektivních metod odstraňování a recyklace fosforu v konvenčních čistírnách odpadních vod. Dalším cílem bude posouzení využití metod odstraňování fosforu v čistírnách odpadních vod v ČR a jejich připravenosti na recyklaci tohoto prvku.

Metodika

Práce bude rozdělena do tří částí:

1. Aktuální stav poznání (aktuální technologie a perspektivní technologie budoucnosti, připravenost a potenciál ČOV na recyklaci P).
2. Právní rámec, legislativní požadavky a možné legislativní překážky v nasazování technologií, ale hlavně využívání recyklovaného P v praxi.

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

čištění odpadních vod; recyklace fosforu; odstraňování fosforu

Doporučené zdroje informací

- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J. J., & Smit, A. L. (2011). Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747-758.
- Cornel, P., Schaum, C. 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science and Technology*, 59 (6), pp. 1069-1076.
- Jaffer, Y., Clark, T. A., Pearce, P., & Parsons, S. A. (2002). Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, 36(7), 1834-1842.

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FŽP

Vedoucí práce

Adam Jan Sochacki

Garantující pracoviště

Katedra aplikované ekologie

Elektronicky schváleno dne 1. 4. 2019

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 1. 4. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 28. 06. 2020

ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma: Odstraňování a recyklace fosforu v konvenčních čistírnách odpadních vod vypracoval samostatně a citoval jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil, a které jsem rovněž uvedl na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědom, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědom, že odevzdáním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 11/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů ve znění pozdějších předpisů, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Sedlci-Prčici dne 24.6.2020

.....

PODĚKOVÁNÍ:

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Adamu Janu Sochackému Ph.D za cenné připomínky, trpělivost a vstřícnost při vedení bakalářské práce. Dále chci poděkovat mojí rodině, zvláště manželce za podporu během celého studia.

Abstrakt:

Cílem bakalářské práce je předložit seznam metod použitelných k odstranění a recyklaci fosforu z odpadních vod, čistírenského kalu a kalového popela na konvenčních čistírnách odpadních vod. Úvodem jsou zmíněny obory, kde se fosfor využívá, jeho zdroje a problémy s tím spjaté. Následující část je věnována fyzikálně-chemickým a biologickým metodám opětovného získávání fosforu, včetně uvedení jejich výhod a nevýhod. Práce se dotýká rovněž legislativních požadavků spojených s recyklací fosforu. Předložené poznatky jsou dále diskutovány a shrnuty v závěru, kde jsou zvláště zdůrazněny jako perspektivní technologie odstraňování fosforu biologické loužení a pyrolýza čistírenského kalu s možností jejich dalšího výzkumu v rámci diplomové práce. Diskutována je rovněž budoucnost čistíren odpadních vod jako potenciálních chemických továren pro odstraňování fosforu a výrobu hnojiv.

Abstract:

The aim of the bachelor thesis is to present a list of methods applicable to the removal and recycling of phosphorus from wastewater, sewage sludge and sludge ash in conventional wastewater treatment plants. In the introduction, the fields where phosphorus is used, its sources and the problems associated with it are mentioned. The following section is devoted to physico-chemical and biological methods of phosphorus recovery, including their advantages and disadvantages. The work also touches on the legislative requirements associated with the recycling of phosphorus. The presented findings are further discussed and summarized in the conclusion, where they are especially emphasized as promising technologies for phosphorus removal, biological leaching and pyrolysis of sewage sludge with the possibility of their further research in the thesis. The future of wastewater treatment plants as potential chemical plants for phosphorus removal and fertilizer production is also discussed.

Klíčová slova:

čistění vod, odpadní voda, čistírenský kal, kalový popel, hnojivo

Keywords:

water treatment, wastewater, sewage sludge, sludge ash, fertilizer

Obsah

1. Úvod	1
2. Cíle práce	2
3. Fosfor, jeho využití a zásoby	2
3.1 Zásoby fosforu	2
3.2 Naleziště fosforu	4
3.3 Vliv fosforu na živé organismy	4
3.4 Využití fosforu	5
3.4.1 Hnojiva	5
3.4.2 Další aplikace fosforu	6
3.5 Distribuce fosforu ve vodním prostředí	8
4. Komunální odpadní vody	9
4.1 Fosfor a odpadní vody	9
4.2 Koncentrace fosforu	10
4.3 Dusík a odpadní vody	11
4.4 Těžké kovy a odpadní vody	12
5. Snižování koncentrace a odstraňování fosforu	13
5.1 Srážení fosforu	13
5.2 Místa aplikace srážedel	13
6. Metody recyklace fosforu z odpadních vod	14
6.1 Produkty chemického srážení při recyklaci fosforu	15
6.1.1 Struvit	15
6.1.2 Hydroxyapatit	16
6.2 Absorpce fosforu	16
6.3 Realizované aplikace	18
6.3.1 Recyklace fosforu ze supernatantu	18
6.3.2 Separace fosforu z moči	20
7. Fyzikálně-chemické metody recyklace fosforu z kalů a popela	20
7.1 Loužení pomocí kyselin	20
7.1.1 Realizované aplikace loužení fosforu z čistírenského kalu	21
7.1.2 Realizované aplikace loužení fosforu z kalového popela	23
7.2 Loužení fosforu pomocí zásad	24
8. Termochemické metody recyklace fosforu z kalů a popela	25

8.1	Realizované aplikace recyklace fosforu z čistírenských kalů pomocí pyrolýzy	26
8.2	Sušárny čistírenských kalů	27
8.2.1	Kondukční sušárny čistírenských kalů (nepřímé)	27
8.2.2	Konvenční sušárny čistírenských kalů	27
8.3	Realizované aplikace recyklace fosforu z kalového popela	28
9.	Biologické způsoby recyklace fosforu	31
9.1	Biologické loužení fosforu	32
9.2	Recyklace fosforu pomocí vodních mikroorganismů a řas	32
9.2.1	Mělké oxidační nádrže	33
9.2.2	Využití ukotvených řas	33
9.3	Recyklace fosforu pomocí makrofyty	34
10.	Nakládání s kaly z pohledu legislativy	35
10.1	Legislativa EU	35
10.2	Legislativa ČR	35
10.2.1	Skládkování čistírenských kalů	37
10.2.2	Přímá aplikace čistírenských kalů	37
10.2.3	Kompostování	38
10.2.4	Spalování	39
10.3	Zpřísnění legislativy	39
10.4	Stav v některých státech EU s nakládáním s kaly	40
11.	Budoucnost odstraňování a recyklace fosforu v ČR	41
11.1	Spotřeba hnojiv v ČR	41
11.2	Aktuální stav v ČR	42
11.3	Perspektivní procesy	43
11.4	Čistírny odpadních vod, nebo chemické továrny?	44
11.5	Domácí čistírny odpadních vod	44
12.	Závěr a perspektivy	45
13.	Přehled literatury a použitých zdrojů	47
14.	Přílohy	53

1. Úvod

Fosfor je patnáctým prvkem Mendělejevovy Periodické soustavy prvků. Objev se přičítá alchymistovi Henningu Brandtemu, který jej v roce 1669 izoloval z vlastní moči. Samotnou izolaci Brandt provedl destilací moči zahuštěné pískem, kdy páry nechal kondenzovat pod vodní hladinou. Výsledným produktem byla na vzduchu ve tmě světélkující nažloutlá látka. Tato vlastnost dala vzniknout latinskému názvu Phosphorum, což v překladu znamená světloňoš.

Jako chemický prvek je znám v několika formách. Jako bílý fosfor, který je vysoce reaktivní, na vzduchu lehce vzplane a v noci světélkuje. Červený fosfor vzniká zahříváním bílého fosforu na teplotu přibližně 260 °C. Černý fosfor se rovněž připravuje zahříváním bílého fosforu za velmi vysokého tlaku nebo za přítomnosti rtuti jako katalyzátoru. Je ze všech modifikací fosforu nejméně reaktivní a vlastnostmi se spíše podobá kovům. Fialový fosfor vzniká z červeného fosforu, který zahříváme na teplotu 530 °C. Lze také připravit rozpouštěním bílého fosforu v olovené lázni za teploty 500°C. Následné pomalé ochlazování taveniny umožňuje krystalizaci fialového fosforu.

Fosfor patří společně s dalšími prvky jako jsou uhlík, vodík, kyslík a další mezi tzv. biogenní prvky, tedy prvky nutné pro život. Přestože je obsažen v míře výrazně menší než ostatní dříve zmíněné prvky, hraje nezastupitelnou roli v energetickém metabolismu biomasy.

Pro růst rostlin je dostupnost využitelného fosforu limitujícím faktorem a při jeho nedostatku nedosáhne rostlina ideálního růstu. V době dnešního intenzivního zemědělství je však jeho přirozený výskyt v půdě nedostatečný, a proto je dodáván za pomoci umělých hnojiv, fosfor obsahujících. Právě hnojiva jsou v největší míře vyráběna z fosforu, který se získává z těžných hornin. Pouze malé procento připadá na fosfor aplikovaný formou organických hnojiv jako je například guano.

V lidského organismu je nenahraditelný pro přechovávání genetických informací nebo při tvorbě kostí.

Evropská unie stojí v oblasti využití fosforu před několika problémy. Zmíňme namátkou jen několik z nich. Geografické umístění a související politická nestabilita regionů, kde jsou naleziště fosfátových rud. Závislost Evropské unie na dovozu

z takových oblastí, čistota těžené rudy a také nákupní cena rudy podléhající spekulaci. Zároveň však nadužívání fosforu v EU vede ke zhoršování kvality povrchových vod.

2. Cíle práce

Práce si klade za cíl seznámit se s metodami odstraňování a recyklace fosforu z odpadních vod a produktů odpadních vod přímo na čistírnách odpadních vod. Fosfátové rudy bývají znečištěny hlavně těžkými kovy jako uran, cadmium nebo thorium. Krüger et al. (2017) píše, že ministerstvo životního prostředí Spolkové republiky Německo předpokládá, že současně s používáním fosfátových hnojiv dochází ke vnosu 160 tun uranu do zemědělské půdy. I to je důvod ohlížet se po alternativních zdrojích vhodných k výrobě hnojiv. Všeobecně známou skutečností je výskyt fosforu v komunálních i průmyslových odpadních vodách, který je v rámci čistíren odpadních vod odstraňován za účelem ochrany povrchových vod před eutrofizací. Dnešní běžně používané metody však neumožňují využití, takto získaného fosforu na zemědělských půdách. Proto je třeba hledat takové způsoby, které toto využití umožňují.

Jedním z cílů práce je proto i zhodnocení dostupných technologií pro odstraňování fosforu a recyklace fosforu a predikce, které z nich mají možnost uchytit se v běžném provozu s ohledem na jejich udržitelnost. Poukázání na výhody a nevýhody jednotlivých metod s příklady procesů, které popisované metody využívají. Práce se také dotkne legislativních předpisů týkajících nakládání s produkty vzniklými při odstraňování a recyklaci fosforu. Posledním cílem je zhodnocení získaných poznatků.

3. Fosfor, jeho využití a zásoby

3.1 Zásoby fosforu

Hlavním zásobníkem fosforu jsou horniny s nerozpustnými fosforečnany (fosfátové rudy). Přirozeně je do prostředí uvolňován zvětráváním hornin a činností mikroorganismu, nejčastěji ve formě orthofosforečnanů. Jeho cyklus v přírodě je otevřený, také můžeme použít termín sedimentační, neboť je splavován z pevniny do oceánů, kde se usazuje v pobřežním pásmu, nebo je distribuován dále do hlubinných sedimentů. Dle Šálka (2015) je ročně v hlubinných sedimentech uloženo okolo 13 mil tun fosforu. Velmi malou část fosforu recyklují mořští ptáci ve formě jejich trusu, případně je navrácen zpět rybolovem. Šálek (2015) dále uvádí, že rybolovem se zpět na pevninu vrátí přibližně 50 milionů tun, přibližně 13 milionu tun fosforu je obsaženo

v roční dávce zemědělských hnojiv a okolo 2-3 milionů tun projde domácnostmi ve formě odpadů.

Zásoby fosforu se dle různých pramenů liší. Obecně se odhaduje, že při současném růstu počtu obyvatel a spotřebě fosforu, budou zásoby vyčerpány v horizontu 30-50 let. Cordell (2012) však hovoří až o 400 letech. Na první pohled velký časový rozptyl je dán jednak různými odhady budoucí spotřeby fosforu a jednak určitou nejistotou ohledně velikosti a kvality světových zásob. Jisté je, že se vzrůstajícím objemem vytěžené fosfátové rudy dochází k odtěžování relativně čistého materiálu. Zbývající hornina je více znečištěná, s menším obsahem fosforu a vyššími celkovými náklady na výrobu fosforečnanů. Tento stav zřejmě nastane dříve než samotné vyčerpání zásob.

Další okolnosti ovlivňující cenu fosfátových rud jsou i spekulace na trhu a fakt, že jak USA, tak Čína drasticky omezili jejich vývoz. Toto opatření vedlo k výraznému nárůstu ceny fosfátových rud v roce 2008, kdy se podle Světové banky pohybovala na hodnotě 346 dolarů na rozdíl od roku 2006, kdy byla 44 dolarů za tunu. Jak uvádí Holba et.al. (2012) lze problémy očekávat i u obchodování s touto komoditou, protože ložiska fosfátových rud jsou soustředěny do třech zemí (Čína, Maroko a USA). Jak bylo uvedeno, Čína i USA drasticky omezily jejich vývoz, což se odrazilo i na rapidním nárůstu cen fosfátových rud, kdy údaje Světové banky udávají ceny 44 \$/t v roce 2006, 71 \$/t v r.2007 a 346 \$/t v roce 2008. Průměrná cena za tunu fosfátové rudy za rok 2018 je 87.90 \$/t.

V současné době probíhá identifikace alternativních zdrojů fosforu, mezi něž lze zařadit nejen mořskou vodu, biomasu nebo popel, ale i vodní prostředí, kde jeho zvýšený vnos ještě navíc zpravidla vyvolává nepříznivé dopady, což zmiňuje Holba et al. (2012). Dále uvádí, že přestože existuje několik způsobů, jak tento dopad mírnit, tak mnohem praktičtější je řešit příčinu problému a fosfor do recipientů pouštět pouze v míře neškodící životnímu prostředí. Existuje řada technologií čištění odpadních i povrchových vod, které fosfor nejenže z vod odstraňuje, ale zároveň jej jsou schopny v bakteriemi a mikroorganismy využitelné formě recyklovat a snižovat tlak na brzký plánovaný nedostatek tohoto esenciálního nutrientu.

3.2 Naleziště fosforu

Pro Evropskou unii je důležitá skutečnost, zmíněná Reijndensem (2014), který uvádí jako jediná využitelná dosažitelná ložiska fosforu umístěná ve Finsku. Ta však zdaleka nestačí. Největšími nalezišti fosfátové rudy disponují již dříve uváděné státy: Čína, Maroko a USA, dále pak lze uvést Alžírsko nebo Sýrii. Pro další vyspělé státy světa včetně Evropské unie je to jinde, než je spotřebitel fosfátových rud. Evropská Unie vnímá možný nedostatek fosforu jako vážný, a tak jej dala na seznam kritických surovin. Evropská komise (2017) ve svém sdělení Critical Raw Materials, které se týká pro EU kritických surovin, uvádí, že je na dovozu apatitu ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) závislá z 88 % a na dovozu fosforu dokonce ve 100 %. V uvedeném sdělení zabývajícím se pro EU kritickými surovinami, lze zjistit i největší dovozce do EU, kterými jsou Maroko, Kazachstán, Rusko, Sýrie, Alžírsko. Tedy státy s nepříliš stabilním politickým prostředím, proto je nutné hledat cesty k získání tohoto biogenního prvku z jiných zdrojů a snížit tak svoji závislost. Takovým zdrojem jsou i odpadní vody. Pouze část světových odpadních vod protéká přes čistírny odpadních vod, kde již dnes dochází ke snižování koncentrace fosforu ve vypouštěné odpadní vodě. Rovněž se hledají cesty, jak odstraněný fosfor z odpadních vod dále využít, bohužel se však tímto problémem zabývají spíše rozvinuté ekonomiky světa.

3.3 Vliv fosforu na živé organismy

Fosfor je nezaměnitelný svou schopností přenosu energie na rozličných úrovních biosféry. Jak uvádí Lewin et al. (2011) jedním z mnoha úkolů, které tento prvek zastává je významná role při přenosu genetických informací, kdy společně s cukry tvoří strukturální součást jak DNA, tak RNA. Dále se podílí na účasti v ATP-ADP cyklu. Podílí se také na fotosyntéze, rostlinném dýchání, zlepšuje kvalitu plodů, zlepšuje metabolismus vody, zvyšuje šanci na úspěšné přezimování a urychluje vývoj rostlin.

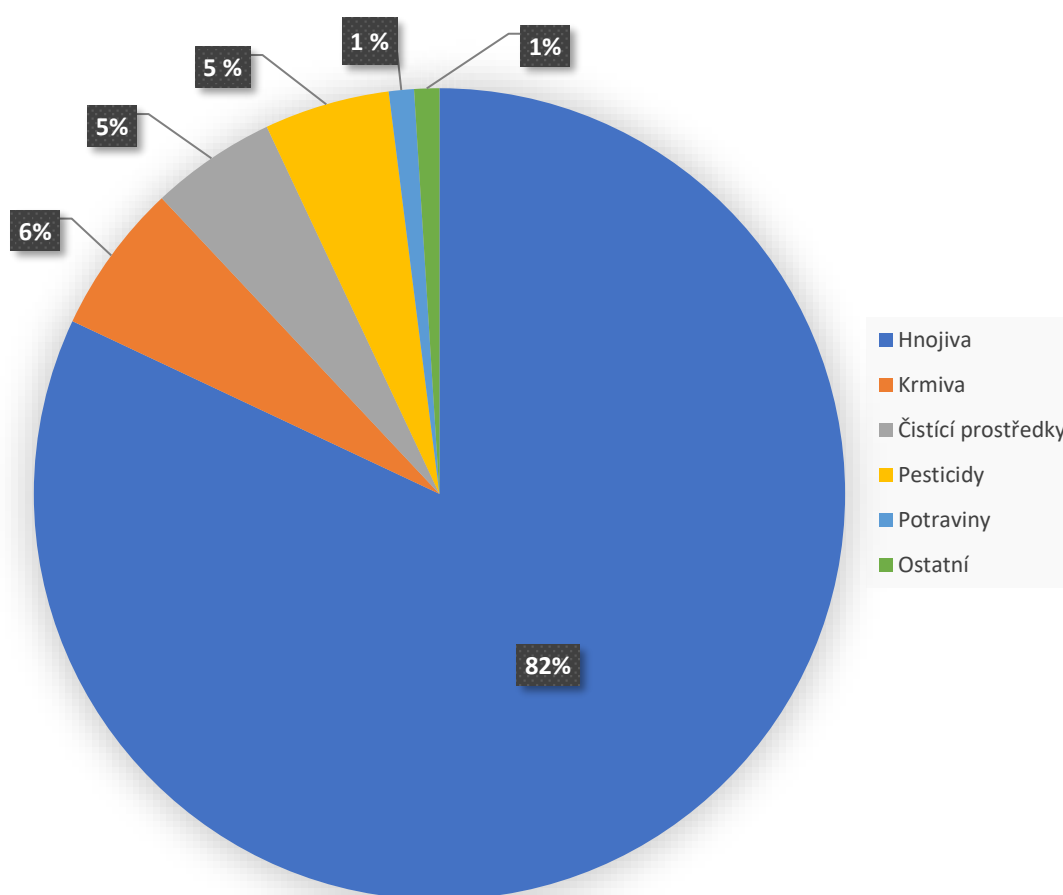
Z výše uvedeného je jasné, že fosfor je pro lidský organismus nenahraditelný. Největší zásobárnou fosforu jsou v lidském těle zuby a kosti na jejichž stavbě se společně s vápníkem podílí. Dle Tůmové (2014) je denní spotřeba fosforu na jednoho člověka činí přibližně 700 mg, kterou přijímá v potravinách, které konzumuje. Zde je obsažen jednak v přirozené podobě, jednak v podobě aditiv pro zlepšení vlastností potravin. Takto obohacené přispívají v nadužívání fosforu v lidské stravě. Pro představu lze zmínit složení jednoho nejoblíbenějších nápojů světa: Coca-Coly, která, kromě

vody, cukru (umělých sladidel), kofeinu, karamelu (barvivo) a dalších ingrediencí, obsahuje také kyselinu fosforečnou. Jedná se vlastně o ochucený roztok této kyseliny.

3.4 Využití fosforu

Obrázek č. 1 obsahuje graf, jenž znázorňuje poměrově v procentech oblasti, kde se nejvíce využívá fosfor. Daleko největší objem fosforové rudy (cca 80 %) z celkového vytěženého objemu je zpracováván na umělá hnojiva. Výrazně menší, byť nezanedbatelné zastoupení mají krmiva, čisticí prostředky a pesticidy.

Obrázek č. 1: Podíl fosforu podle oblastí použití. Zdroj: Reijnders L., 2014



3.4.1 Hnojiva

Reijnders et al. (2014) uvádí jako jeden z faktorů rozvoje prvních civilizací i přirozenou dostupnost a využitelnost fosforu rostlinami v půdě. Proto se některé civilizace rozvinuly v oblastech, které měly přirozenou schopnost doplňování fosforu do půd pro zajištění dlouhodobé úrodnosti. Typickými zástupci takových lokalit jsou

oblasti v okolí řeky Indus a Nil. V současnosti je obsah fosforu v půdách nedostatečný, a proto je doplňován umělými hnojivy. Příklady hnojiv obsahujících fosfor uvádí Tabulka č. 1.

Tabulka č. 1: Příklady hnojiv využívajících fosfor

Název	Chemický vzorec	Zdroj
Dihydrogenfosforečnan amonný	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	N + P
Dihydrogenfosforečnan diamonný	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	N + P
Dihydrogenfosforečnan vápenatý	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	P
Hydrogenfosforečnan vápenatý	CaHPO_4	P

3.4.2 Další aplikace fosforu

Tabulka č. 2 ukazuje nejběžněji používané sloučeniny fosforu. Oblast využití je široká od pracích prostředků, přes různá aditiva do potravin, použití ve vodárenství až po oblast hutnictví a vojenství.

Tabulka č. 2: Nejběžněji používané sloučeniny fosforu

Název	Chemický vzorec	Využití
Difosforečnan tetrasodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	zahušťovadlo zadržování vody v masných výrobcích zubní hygiena
Dihydrogendifosforečnan disodný	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	kypřidlo zadržování vody v masných výrobcích
Dihydrogenfosforečnan vápenatý	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	fosfátování ocelí kypřidlo přísada krmiv pro dobytek
Dihydrogenfosforečnan zinečnatý	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	fosfátování ocelí
Hydrogenfosforečnan diamonný	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	retardér hoření aditivum do tabáku
Trifosforečnan pentasodný	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	emulzifikátor zadržování vody v masných výrobcích změkčovač vody retardér hoření
Organofosfáty (dimethoat, diazinon, phorat a jiné)	estery kyseliny fosforečné	retardéry hoření herbicity, insekticidy rozpouštědla, plastifikátory

3.5 Distribuce fosforu ve vodním prostředí

Jak již bylo řečeno fosfor se v přírodě vyskytuje přirozeně, nicméně je do ní rovněž vnášen také antropogenní činností.

Celosvětově větší část odpadních vod s rozpuštěnými i nerozpuštěnými fosfáty putuje dále do vodního prostředí a následně nejen do mořských vod, ale i vod jezer a dalších vodních nádrží. Zde dochází k přirozenému srážení a sedimentaci. I při teoretické schopnosti sedimenty vytěžit a fosfor separovat se jedná o nákladná řešení, neboť se tento prvek často váže na těžké kovy, jejichž odstranění celý proces značně prodražuje. V praxi tak dochází k vytěžení fosforu ze zdrojů dostupných a jeho uložení do zdrojů reálně zatím nedostupných. Proto je nutné zkoumat způsoby odloučení fosforu ještě před jeho vstupem do těchto sedimentů.

V souvislosti s antropogenním vnosem zmiňme problém eutrofizace vod. Častěji jsou tímto fenoménem postižena méně vodnatá povodí. Při zvýšeném vnosu živin (fosfor, dusík) do vodního prostředí se zvýší produkce organické hmoty, zejména planktonu a sinic. Následně dojde ke snížení diverzity druhů potřebujících pro svůj život vodu kvalitní, bez zákalu a větší vodní rostliny ustupují v mezidruhové konkurenci. Následným odumřením této organické hmoty dochází v nádržích k jejímu poklesu ke dnu a ke spotřebování kyslíku na rozklad této hmoty. Vzniká kyslíkový deficit, který má často za následek úhyn celé rybí obsádky. Nežádá se o škody v milionech korun. Výsledkem je velmi výkonné společenstvo sinic a řas, ovšem s nízkou druhovou diverzitou. Esteticky dobře také nevypadá hladina pokrytá vodním květem, nehledě na zdravotní rizika, které z toho plynou pro člověka. Rovněž úprava těchto vod na vodu pitnou je složitá. Problém eutrofizace je navíc díky oteplování ještě zvýrazněn.

Nejvýrazněji se na obohacování povrchových vod fosforem podílí komunální odpadní vody. Jedním ze způsobů, jak se fosfor dostává do povrchových vod jsou bodové zdroje znečištění, jako jsou komunální čistírny odpadních (ČOV) a domovní čistírny odpadních vod (DČOV), vyústění splaškové kanalizace do vodoteče u obcí a obyvatel, kteří nemají likvidaci odpadních vod vyřešenou jiným způsobem. V souvislosti s čistírnami odpadních vod lze doplnit pozorování autora bakalářské práce z extrémně suchého léta roku 2018. Městská čistírna odpadních vod pro 2550 EO byla v nejsušší fázi tohoto roku jediným zdrojem dotujícím jinak vyschlou vodoteč, do

které je zaústěný odtok z čistírny. Z tohoto pozorování lze vyvozovat, že takto postižených lokalit bylo po České republice více.

Zemědělství bylo minulosti významným odvětvím zvyšujícím koncentraci fosforu ve vodním prostředí. Po společenských změnách v roce 1989 se změnilo i zemědělství. Jak uvádí Fiala et al. (2013) došlo za posledních 30 let ke snižování stavu dobytka a prasat. S tím souvisí i klesající spotřeba statkových hnojiv. Bohužel ke škodě úrodnosti, tvorbě humusu a zadržování vody na polích. Rovněž spotřeba průmyslových hnojiv razantně poklesla a stagnuje na úrovni, kdy nedochází k přehnojování. Všechny tyto aspekty se okamžitě projeví na kvalitě vody ve vodních tocích. Fiala et al. (2013) přímo zmiňuje, že lze na základě rozsáhlých výsledků uvést, že voda odtékající ze zemědělské půdy má násobně nižší eutrofní stupeň než hodnoty naměřené provozním monitoringem ve všech měřených profilech pod malými obcemi a městy.

4. Komunální odpadní vody

Komunální odpadní voda je tvořena nejen vodou samotnou, ale také organickými a anorganickými látkami, rozpuštěnými a suspendovanými látkami a také mikroorganismy. Z organických látek jmenujme sacharidy, oleje a tuky. Mikroorganismy zastupuje široká škála bakterií, řas, virů a protozoi. Nicméně složení odpadní vody se mění v závislosti na klimatu, ekonomické a sociální situaci obyvatelstva, a proto se u odpadních vod využívá nepřímých ukazatelů znečištění a kvality. Z pohledu sledovaného fosforu má význam zvláště jeho koncentrace a forma.

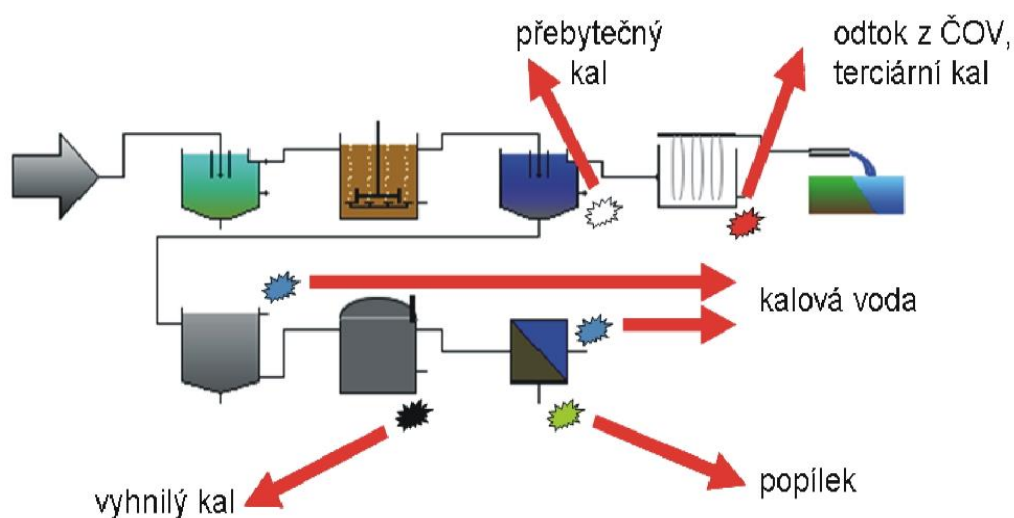
4.1 Fosfor a odpadní vody

Hlavními zdroji fosforu v odpadních vodách jsou metabolické produkty, zbytky potravin, případně emise z různých chemických, zdravotnických, potravinářských provozů a dalších.

Obrázek č. 2 znázorňuje hlavní zdroje fosforu v odpadní vodě na čistírnách odpadních vod. Fosfor se nejčastěji vyskytuje ve formě sloučenin anorganického i organického druhu. Organické sloučeniny fosforu jsou fyziologického původu a v nich vázaný fosfor je primárně na částech organické hmoty. Nicméně téměř tři čtvrtiny fosforu je vázáno v anorganických sloučeninách. Většina z těchto sloučenin jsou vodou rozpustné poly a orthofosforečnany.

Polyfosforečnany mají podobu komplexních sloučenin se dvěma a více atomy fosforu a hydrolyzou jsou měněny na orthofosforečnany, které jsou důležitější formou fosforu v odpadních vodách. Důležitost spočívá v možnosti jejich přímého zpracování většinou organismů. Tento princip se uplatňuje při antropogenní eutrofizaci. Nejčastěji se vyskytují v odpadních vodách jako hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}), dihydrogenfosforečnany (H_2PO_4^-), případně jako fosforečnany (PO_4^{3-}) a kyseliny fosforečné. V jaké formě se vyskytnou záleží na pH odpadní vody.

Obrázek č. 2: Zdroje fosforu na čistírnách odpadních vod. Zdroj: www.asio.cz



4.2 Koncentrace fosforu

Určování koncentrace fosforu v odpadních vodách je důležitým faktorem hned ze dvou důvodů. Prvním z nich je mnohokrát zmiňovaná důležitost pro organismy jakožto zdroje živin. Příliš vysoká koncentrace v přírodních vodních tocích může způsobit narušení rovnováhy živin, a tak přispívat k spuštění procesu eutrofizace. Proto legislativně dochází k regulaci na odtocích čistíren odpadních vod.

Dalším důvodem pro zjištění koncentrace je stanovení vhodného procesu recyklace fosforu z odpadní vody, kde se může vyskytovat v rozmezí 4-15 mg/l. Typická koncentrace fosforu se pohybuje v rozmezí 7–8 mg/l. Tabulka č. 3 uvádí příklady koncentrace fosforu v některých zdrojových materiálech. Z hlediska recyklace se jedná o téměř zanedbatelné číslo, nicméně s ohledem na vysoké průtoky čistírnou může být množství získaného fosforu zajímavé. Je nutné hledat metody, které

umožní odstranit fosfor z odpadní vody i při takto nízkých koncentracích, nebo koncentraci fosforu v odpadních vodách zvýšit.

Tabulka č. 3: Koncentrace fosforu v některých zdrojových materiálech pro jeho recyklaci

Zdroj	Koncentrace fosforu	Jednotky
Odpadní voda	7-8	mg*l ⁻¹
Moč	200	mg*l ⁻¹
Čistírenský kal (cca 3,5% sušiny)	1,4	g*kg ⁻¹
Zahuštěný čistírenský kal (cca 10% sušiny)	7	g*kg ⁻¹
Odvodněný čistírenský kal (cca 30% sušiny)	12	g*kg ⁻¹
Kalový popel	50-130	g*kg ⁻¹

4.3 Dusík a odpadní vody

Dusík se vyskytuje v odpadních vodách přirozeně v několika formách a v procesu recyklace fosforu je ve formě amoniaku nezastupitelný. V první fázi rozkladu organické hmoty se vyskytuje amoniak v neutrální nebo ionizované formě. V následující se vyskytuje organický dusík ve formě aminokyselin, močoviny a proteinů. Posledními formami jsou produkty oxidace amoniaku ve formě dusitanů a dusičnanů. Těchto reakcí se využívá při čistírenských procesech. Z hlediska recyklace fosforu jsou důležité produkty z první fáze rozkladu organické hmoty, či-li amoniak. Ten se podílí na chemické reakci vedoucí ke tvorbě struvitu. Sperling (2007) uvádí, že poměr forem amoniaku je dán zejména pH směsi. Při pH <8 je téměř všechen dusík obsažen ve formě NH₄⁺. Při pH pohybujícím se okolo 9,5 dochází k rovnováze mezi NH₄⁺ a NH₃. Hodnoty pH>11 znamenají výskyt dusíku ve formě NH₃.

Jak však upozorňuje Sperling (2007), pH není jediným faktorem. Rovněž teplota má na poměr zastoupení jednotlivých forem dusíku velký vliv.

4.4 Těžké kovy a odpadní vody

Fosfor v odpadních vodách a surovém čistírenském kalu se často váže s těžkými kovy. V určitém stopovém množství jsou těžké kovy pro lidský organismus pro jeho správné fungování potřebné. Nicméně mnohé z těchto kovů vyskytujících se ve větších koncentracích mohou způsobovat závažná zdravotní rizika. Problémem je vysoká koncentrace těžkých kovů právě v případě recyklace fosforu na produkty, které mohou být použity jako hnojiva na zemědělské půdě. Je nutné zamezit nadměrnému vnosu těchto produktů do půdy a potažmo do potravinového řetězce.

Proto je jejich množství v pitné vodě legislativně regulováno vyhláškou č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Nejčastěji se vyskytující těžké kovy v odpadních vodách včetně jejich toxických účinků a limitního množství představuje následující Tabulka č. 4.

Tabulka č. 4: Nejčastější těžké kovy v odpadních vodách

Těžký kov	Toxicita	Limitní množství dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Arsen	Onemocnění kožní a oběhového systému, rakovinotvorný	10
Kadmium	Poškození ledvin, rakovinotvorný	5
Chrom	Bolesti hlavy, zažívací potíže, nevolnost, zvracení, rakovinotvorný	50
Olovo	Poškození mozku u plodu, onemocnění ledvin, oběhového a nervového systému	10
Rtuť	Onemocnění ledvin, oběhového a nervového systému	1

5. Snižování koncentrace a odstraňování fosforu

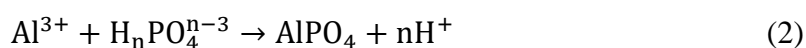
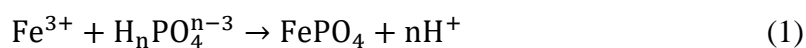
Fosfor z odpadních vod můžeme odstranit v zásadě pomocí absorpčních nebo srážecích metod. Jedná se o relativně jednoduché procesy, které jsou však ovlivněny mnoha faktory jako pH, stupeň disociace kyseliny fosforečné, přítomná forma sloučenin fosforu, sorpční děje, konkurenční děje a další.

5.1 Srážení fosforu

V současnosti nejvíce používaným postupem pro snižování koncentrace nebo odstraňování fosforu z odpadních vod se využívá dávkování činidel na různých místech ČOV, která fosfor sráží. Fosfor se ukládá do biomasy čistírenského kalu, se kterým může být následně odváděn do kalojemů k dalšímu využití.

Používanými činidly bývají nejčastěji sloučeniny dvoumocného a trojmocného železa, pro které je nejlepší pH v rozmezí 4,5-5. Nieminen (2010) udává, že i hodnota pH 7 je pro odstranění fosforu dostačující.

Srážení fosforu v odpadních vodách dochází díky přidávání solí trojmocného železa a hliníku v podobě chloridů a síranů, při tvorbě nerozpustných hlinitých a železitých fosforečanů. Následující rovnice (1) a (2) popisují zkoumanou chemickou reakci.



Potřebný molární poměr pro sloučeniny železa je Fe:PO₄ je 1:1. Srážení je ovlivněno reakčními podmínkami zvláště hodnotou pH, koncentrací aktivovaného kalu, mícháním, přítomností komplexotvorných látek a koncentrací reagujících složek. V praxi však voda není nijak upravována a reakce probíhá v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí.

Sloučeniny hliníku mají minimální rozpustnost mezi pH 5,5 a 6,5. Jak uvádí Nieminen (2010) je jejich výhodou oproti železitým sloučeninám účinné odstranění fosforu při neutrální pH.

5.2 Místa aplikace srážedel

Někdy se lze setkat s označením metody odstraňování fosforu podle místa aplikace činidla určeného pro srážení.

Při primárním srážení se srážedlo dávkuje před usazovací nádrž, případně do lapáku písku do surové odpadní vody a fosforečnany odcházejí z usazovací nádrže společně s primárním kalem. Zde musíme dodržet dávku srážedla, která byla vypočtená. V opačném případě hrozí úplné vysrážení fosforu, který je v dalším procesu čištění odpadní vody významnou živinou podporující růst aktivovaného kalu. Udávaná vhodná zbytková koncentrace pro další postup odpadní vody v čistírenském procesu je 1,5-2,5 mg/l.

Simultánní (sekundární) srážení je nejběžnější způsob srážení fosforu na čistírnách odpadních vod. Principem simultánního srážení je dávkování srážedel přímo do aktivačních nádrží. Dávka srážedel a výsledek postupu jsou dány především zkušeností provozovatele. V případě nepředvídatelných problémů na stokové síti však často dochází k odchylkám. Svoji roli hraje i způsob uspořádání stokové sítě a to, zda je oddílná nebo jednotná. V případě jednotné dochází vlivem přívalových dešťů k naředění surové odpadní vody, a tak ke snížení koncentrací v ní obsažených nutrientů včetně fosforu. Nejčastěji používanými srážedly jsou 41% roztok síranu železitého nebo síran hlinitý $Al_2(SO_4)_3$. Výsledná sraženina je společně s přebytečným kalem odváděna z aktivační nejčastěji do kalojemu, kde dochází ke stabilizaci surového čistírenského kalu, pro jeho další využití, které bude popsáno v další části této práce. Nevýhodou popisované metody je vysoká náročnost na spotřebu chemikálií.

Při terciálním srážení dochází ke srážení fosforu na odtoku z dosazovací nádrže v odděleném reaktoru. Právě oddělené srážení působí pozitivně na mnoho negativních vlivů způsobených biomasou v aktivačních nádržích. Při srovnání všech srážecích metod, lze dosáhnout koncentraci fosforu pod 1 mg/l, zároveň je tato metoda i nejméně náročná na chemikálie. Oproti ostatním způsobům je výhodou oddělený koloběh aktivovaného kalu od kalu chemického. Nevýhodou jsou vyšší náklady na pořízení reaktoru a míchadel.

6. Metody recyklace fosforu z odpadních vod

Jak uvádí Holba et al. (2012) známe v současné době přibližně dvacet metod recyklace fosforu na komunálních čistírnách odpadních vod, které můžeme rozdělit podle zdroje fosforu a způsobu jeho recyklace. Problémem, že řada z nich je dostupných pouze v laboratorním procesu. Dílčí specifikum České republiky je, že na rozdíl od zahraničí (zvláště Německo) není dle dostupných informací v současné době

nasazena jediná metoda, byť ve světě rozšířená a jednou z mála aplikací chápajících čistírenský kal jako surovinu je v roce 2016 zprovozněná sušárna čistírenských kalů na ČOV Karlovy Vary.

Většina recyklačních procesů využívá chemické srážení jako poslední fázi k získání finálního produktu. Důvodem je skutečnost, že na konci jednotlivých recyklačních fází se vyskytují fosfáty již v dostatečné koncentraci a jednotlivé technologie recyklace fosforu se většinou liší pouze ve způsobu nakládání s obsaženými těžkými kovy, organickými či anorganickými nečistotami.

Chemickou krystalizaci lze dle Penga et al. (2018) rozdělit do tří kroků. Prvním krokem je přesycení roztoku závisící na pH a koncentraci iontů v roztoku, které se podílejí na krystalizaci. Po dosažení přesycení roztoku je dalším krokem nukleace a růst krystalů. U nukleace jsou popsány tři případy krystalizace. Homogenní krystalizace nastává pouze v případě vysoce přesycené směsi neobsahující žádné nečistoty. Druhým případem je heterogenní krystalizace nastávající v případě, že směs obsahuje velké množství suspendovaných nečistot, případně záměrně přidané prvky. Posledním případem je sekundární krystalizace na primárních krystalech. Peng et al. (2018) dále uvádí, že převládajícími případy krystalizace jsou poslední dva jmenované. Důvodem je přítomnost velkého množství pevných nečistot ve zpracovávaných odpadních vodách. Dle Pratta et al. (2012) po úvodní precipitaci dochází k růstu částic kontaktem se samotným materiálem ve směsi (např. písek) nebo společným spojováním malých částic – aglomerací. Pro správný průběh těchto dějů je třeba pevný materiál udržovat ve vznosu mícháním nebo provzdušňováním. Krystalickou formu fosforu použitelného v zemědělství lze získat volbou vhodného koagulantu. Nejčastější volbou jsou vápenné a hořečnaté ionty.

6.1 Produkty chemického srážení při recyklaci fosforu

6.1.1 Struvit

Struvit je bílá nebo žlutohnědá ve vodě nerozpustná látka. Typickými vodami pro vznik sraženiny struvitu jsou vody s vyššími koncentracemi dusíku, fosforu nebo hořčiku. Rovnice (3) popisující vznik struvitu:



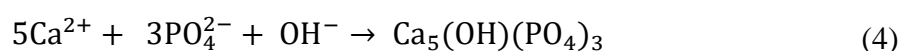
Struvit se získává srážením pomocí amonných činidel. Účinnost srážení struvitu, udávaná do 40 % je ovlivňována teplotou, přítomností nečistot a přesycením

jednotlivých iontů. Srážení je závislé na pH, které se musí pohybovat v intervalu 7-9,5. Pro optimální průběh srážení je nutné dosáhnout stechiometrický poměr 1:1,2:1 (N:Mg:P), případně je jej možno upravovat dle požadovaného hnojiva. Hořčík se při srážení struvitu dodává z důvodu jeho malé koncentrace v odpadních vodách. Použití čistých forem Mg^{2+} však může navyšovat cenu výsledného produktu a tvořit až 75% nákladů na jeho výrobu. Nejčastěji se používá $MgCl_2$, MgO a $MgSO_4$. Z výše zmíněných důvodů se však uvažuje o alternativních zdrojích hořčíku. Katakai et al. (2015) uvádí, že pomocí může koncentrát z nanofiltrace mořské vody, surová mořská voda, popel ze dřeva nebo odpad po precipitaci halitu či brucit.

Nespornou výhodou je zisk fosforečného produktu, který můžeme při rekrystalizaci získat, vhodného pro použití na hnojivo v zemědělství, protože kromě fosforu obsahuje i dusík, navíc v této podobě se oba nutrienty uvolňují do půdy pomalu, na rozdíl od průmyslových hnojiv. Použití struvitu proto nepředstavuje riziko antropogenní eutrofizace vodních těles. Nejlepších výsledků dosahuje při použití na kyselé nebo neutrální půdy, kde může konkurovat komerčním minerálním hnojivům, jakým je například trojitý superfosfát.

6.1.2 Hydroxyapatit

Často využívaným způsobem srážení fosforu je i s pomocí hašeného vápna $Ca(OH)_2$. Výsledným produktem je sloučenina hydroxyapatit - $Ca_5(PO_4)_3OH$. Jeho vznik je popsán následující rovnicí (4):



Melia et al. (2017) uvádí, že u metod používajících k recyklaci fosforu Ca^{2+} dochází často k zisku směsi jednotlivých meziproductů krystalizace hydroxyapatitu. Takové produkty lze označit jako Ca-fosfáty. Ve srovnání se struvitem je Ca-fosfát vhodnější pro použití na kyselé půdy, neboť na bazických není rozpustný. Výhodou Ca-fosfátu je možnost vyrábět jej v případě, že odpadní voda neobsahuje dostatek Mg^{2+} . Dále takto vyrobený produkt je podobnější horninám obsahujícím fosfor, které slouží pro jeho zisk primárně.

6.2 Absorpce fosforu

Absorpce fosforu z odpadních vod je nejčastěji využívána v případech, kdy během čištění odpadních vod nedochází k zvýšení koncentrace fosforu pro možnost

využití jiných metod recyklace. Reijnders et al. (2014) uvádí, že tato metoda je schopna odstranit 75-90 % fosforu v odtoku z čistírny odpadních vod, vůči jeho nátoku na čistírnu. I tento proces lze rozdělit do několika fází. V první fázi dochází ke shromažďování fosforu na povrchu absorbentu. Toto lze realizovat kondenzací fosfátů v pórech absorbentu, povrchovou precipitací fosfátů na povrchu absorbentu, usazováním pomocí van der Waalsových sil, tvorbou vodíkových můstků, iontovou výměnou nebo elektrostatickou přitažlivostí. Jak vidno některé z těchto metod jsou závislé na elektrickém náboji. Díky této skutečnosti je proces absorpce závislý na pH, proto je vhodné v takových odpadních vodách udržovat pH v rozmezí 2,13 – 7,20. Za takových podmínek je hlavní formou fosfátu dihydrogenfosforečnan, jak uvádí Fagbohunge et al. (2017). Rovněž zmiňuje, že po obsazených všech volných absorpčních míst dochází k zastavení děje. V tento moment je nutné oddělit absorbent od odpadních vod. Sengupta (2015) píše, že v případě absorpce na pevné lože, lze použít odklonění toku odpadních vod mimo tyto lože. V případě dispergování absorbentu v odpadní vodě je nutné jej odstranit ze sedimentační nádrže. Následný postup se liší podle druhu absorbentu. Nelze-li absorbent recyklovat dochází zpravidla k přímé aplikaci na půdu ve stavu obohaceném o fosfor. Pakliže je absorbent schopný recyklace, dochází k jeho desorpci. Podle Ye et al. (2017) tento proces probíhá za pomoci kyselin zásad nebo solí. Nejčastěji se používají NaCl, KCl nebo NaOH. Vzniklou směs obohacenou o fosfáty lze přímo aplikovat jako hnojivo, nebo ji v případě nutnosti dále upravit chemickým srážením. Dle Ye (2015) se k tomuto postupu se přistupuje v případě vysoké salinity při použití NaCl nebo KCl. Ideálním by byl případ, kdy si absorbent po desorpci plně zachová své sorpční schopnosti a lze jej takto několikanásobně použít.

Pro komerční využití není tato metoda příliš vhodná, neboť s absorpcí fosfátů může docházet rovněž k absorpci těžkých kovů. Zároveň absorbenty ztrácejí část své sorpční schopnosti po opakované recyklaci, a to z důvodu změn v jejich struktuře, které způsobují použité chemikálie během desorpce.

Melia et al. (2017) předkládá seznam absorbentů používaných pro absorpci fosforu. Zmiňuje také, že se výzkum v této oblasti potýká s dříve uváděnými problémy, kterými jsou těžké kovy, snižování absorpční kapacity a tím zvýšených nákladů na provoz čistíren odpadních vod. Tabulka č. 5 uvádí nejčastěji používané absorbenty používanými při absorpci fosforu.

Tabulka č. 5: Materiály absorbentů fosforu z odpadních vod.

Absorbent	Absorpční kapacita fosforu [mg*g ⁻¹]
Okara obohacená o zirkon	14,4
Práškový hydrotalcit	26,1
Nanočástice Ce-Zr oxidu	36,6
Hydroxid lanthanitý	107,5
Práškový zeolit s vrstvou sulfidů	111,5

6.3 Realizované aplikace

6.3.1 Recyklace fosforu ze supernatantu

Při recyklaci fosforu z odpadních vod se lze setkat s pojmem supernatant. Jedná se o vodu s vysokou koncentrací fosforu, který zůstane po odvodnění nebo zahuštění čistírenských kalů. V této oblasti existuje mnoho patentovaných řešení a dobře použitelných procesů. V praxi se lze setkat s názvy jako NuReSys, Phospaq, REPHOS, nebo STRUVIA. Dobrá využitelnost spočívá v přirozené krystalizaci struvitu (případně dalších sloučenin fosforu) ze supernatantu v trubkách, pumpách a dalším vybavení čistíren odpadních vod. Tato skutečnost vede k vyšší poruchovosti a nižší účinnosti těchto zařízení. Sereš et al. (2014) se zmiňuje, že se struvit (Obrázek č. 3) může objevit i ve formě ledvinových kamenů. Proto procesy produkující struvit nebo hydroxyapatit přispívají ke snížení výrobních nákladů díky prodloužení životnosti vybavení čistírny. Příloha č. 1 přináší schématický náčrt procesu NuReSys.

Během výroby krystalizuje struvit ve formě pelet. Podmínky krystalizace lze upravovat pomocí změn pH, kdy se nejčastěji používá NaOH nebo stripování CO₂. Samotná krystalizace probíhá v reaktorech kónického nebo válcového tvaru částečně naplněných pískem nebo krystalky výsledného produktu. Takto naplněné reaktory zrychlují proces krystalizace, díky poskytnutí nutných zárodků. Výsledné chemické vlastnosti jsou dány přidáváním Mg nebo Ca. Koncový produkt je po vysušení sterilní a velmi čistý.

Společnost Veolia vlastní mobilní demonstrační jednotku technologie STRUVIA, která je umístěná v kontejneru a disponuje celkovým objemem reaktoru 500 litrů, směsný objem reaktoru je 320 litrů. Maximální kapacita této demo jednotky je 1 m³/h. Součástí jednotky je i automatické dávkování chemikálií MgCl₂ a NaOH k dosažení optimálního pH. Byly rovněž provedeny pilotní testy technologie na několika ČOV. Reaktor je tvořen ve spodní části míchacím zařízením a v horní části lamelami, sloužícími pro separaci vysráženého struvitu od kalové vody. Vločky struvitu klesají ke dnu reaktoru, odkud jsou dopravovány vně reaktoru k dalšímu zpracování. Z výsledného produktu lze vytvářet pelety pro použití jako hnojiva v zemědělství.

Obrázek č. 3: Struvit vyrobený na ČOV Braunschweig Zdroj: Sborník konference Nové metody a postupy při provozování odpadních vod 2018, Moravská Třebová



NuReSys je dvoustupňový proces, složený ze stripovacího a krystalizačního reaktoru. Ve stripovacím reaktoru je řízena pH vstříkovaním vzduchu. Uvolněný CO₂ je odtažován a tím se pH zvyšuje. Jedná se o efektivní způsob zvyšování pH, které je hlavním hnacím motem procesu, bez použití chemikálií. Hlavní částí procesu je NuReSys je krystalizační míchaný tankový reaktor s dávkováním hořčíku. Ten reaguje s přítomným fosforem a dusíkem a tvoří struvit (MgNH₄PO₄·6H₂O).

Proces je plně automaticky řízen a dávkovat $MgCl_2$ lze na více místech reaktoru. Během procesu probíhá on-line měření fosfátů a řídí spotřebu $MgCl_2$. Pro úpravu pH se používá hydroxid sodný NaOH.

6.3.2 Separace fosforu z moči

Roy (2017) uvádí, že v roce 2009 bylo na celém světě v moči obsaženo na 1,7 milionu tun fosforu, což odpovídá 50-70% fosforu v komunálních odpadních vodách. Nicméně Egle et al. (2015) píše, že v EU je to jen 1 % hmotnostního toku odpadních vod. Při vstupu do kanalizace se fosfor obsažený v moči navíc výrazně zředí dalšími odpadními vodami. Markantní je to zvláště u jednotných kanalizačních systémů. Proto je vhodné separovat moč (tzv. žluté vody) od vod šedých a hnědých. Toto lze dosáhnout například No-mix toaletami. Toto řešení se nabízí zejména u velkých provozů majících vlastní čistírny odpadních vod a kde může mít samotná organizace nad procesem separace přímou kontrolu. Takovými mohou být letiště, nemocnice, nákupní centra, školy a další. Výsledným produktem může být struvit, dihydrogenfosforečnan amonný nebo Ca-fosfáty. Nicméně proces naráží na dva výrazné problémy. Roy (2017) poukazuje na obsah farmaceutických reziduí a hormonů v moči. Dalším problémem je výskyt patogenů a některých parazitů.

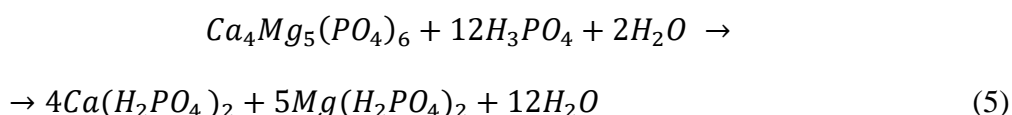
7. Fyzikálně-chemické metody recyklace fosforu z kalů a popela

Fosfor je v kalech a popelu vzniklém při spalování kalu obsažen ve vysokých koncentracích. Nicméně přímým aplikacím těchto produktů brání obsah těžkých kovů případně dalšího biologického znečištění a také malá biologická dostupnost sloučenin fosforu v nich přítomných. To je způsobené jejich nerozpustností ve vodě. Z tohoto důvodu je nutné kaly a kalový popel dále zpracovávat, jak uvádí Ye et al. (2017). Ten rovněž navrhuje jako jeden z možných způsobů zpracování loužení. V tomto případě se obsažené fosfáty rozpouští pomocí silných kyselin nebo zásad. Jakmile se fosfáty uvolní dojde k chemickému srážení nebo adsorpci k vytvoření produktu vhodného pro zemědělské použití. Egle et al. (2015) zmiňuje tepelné mechanismy jako termo-chemický nebo termo-elektrický proces.

7.1 Loužení pomocí kyselin

Tato metoda spočívá v loužení kalu a kalového popela pomocí kyselin. Nejčastěji se používají kyselina chlorovodíková, sírová nebo fosforečná. Tabulka č. 6 ukazuje, kolik je zapotřebí kyseliny sírové na jeden kilogram sušiny pro požadované

pH a účinnost loužení fosforu. Tímto způsobem se může získat až 80 % fosforu obsaženého v kalu nebo v kalovém popelu během loužení při $\text{pH} < 2$, jak dále uvádí Egle et al. (2015). Během loužení dochází rovněž ke snížení znečištění kalů a popela. Následující chemická rovnice (5) popisuje probíhající loužení fosforu za pomoci kyseliny fosforečné, která se používá při tomto způsobu přednostně. Vzniklá sloučenina je velmi podobná trojitému superfosfátu.



I tato metoda má problém, kdy se společně s loužením fosforu rozpouští i těžké kovy obsažené v kalech a popelu. Podle Ye et al. (2017) se řešení nabízí v úpravě pH na hodnoty v rozmezí 3 - 4, nicméně to snižuje množství vyluhovaného fosforu.

Tabulka č. 6: Množství potřebné H_2SO_4 a procentuální množství rozpuštěného P při zvoleném pH

pH	98% H_2SO_4 [kg/kg sušiny)	Rozpuštěný fosfor
1,5	0,55	>90 %
2	0,5	75-90 %
3	0,35	50-75 %
4	0,27	30-55 %

Ye et al. (2017) doporučuje těžké kovy z vyluhu odstranit dalšími procesy, ke kterým patří nanofiltrace případně iontová výměna.

7.1.1 Realizované aplikace loužení fosforu z čistírenského kalu

Z patentovaných technologií pracujících na principu loužení fosforu z čistírenských kalů lze jmenovat proces Seaborne, Stuttgart a Budenheim process. Ye et al. (2017) zmiňuje Seaborne (Příloha č. 2) proces jako plně realizovaný v Německu ve městě Gifhorn. Zde je součástí závodu o kapacitě 1000 tun vysušených čistírenských kalů ročně. Ostatní dva jsou provozovány na úrovni pilotních projektů.

Proces Seaborne je možné rozdělit do několika kroků, které popisuje Egle et al. (2015). Prvním krokem je snížit pH digestovaného kalu za pomoci silných kyselin jako je kyselina sírová. Jakmile je v prostředí dosaženo pH 4, následuje rozpouštění vázaného fosforu s jistým množstvím organické složky a těžkých kovů. Uvolněná organická složka je zachycována v odstředivce a během filtrace se dále zpracovává odvodněním a spalováním. Takto vzniklý popel je vrácen zpět na vstup celého procesu. V kroku po filtraci organické hmoty se do procesu přivádí sulfan, který vznikl při digesci čistírenského kalu. Následně reaguje s těžkými kovy za vzniku sloučenin na bázi síry. Tyto sloučeniny se odstraňují pásovým filtrem. Zde nastává problematická část celého procesu. Odstranění sloučenin závisí na jejich velikosti, a tak odstranění pásovým filtrem nemusí být dostatečné. Po odstranění těžkých kovů se pomocí hydroxidu sodného zvedne pH na 5,7 a přidá se rovněž hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$, který v procesu zajišťuje zdroj hořčíku pro reakci s fosforem a amoniakem. Tato reakce vede k vytvoření struvitu. K jeho odstranění z roztoku dochází pomocí odstředivky. Zbylý roztok bohatý na amoniak je promýván kyselinou sírovou v koloně, kde dochází ke stripování pomocí vzduchu. Ye et al. (2017) uvádí, že tak je z procesu odstraněn přebytečný amoniak ve formě síranu amonného.

Tímto procesem lze odstranit až 99.9 % fosforu z digestovaného kalu. Aby se tak stalo je nutné, aby počáteční rozpouštění probíhalo při $pH < 2$, což však vede i ke zvýšenému loužení těžkých kovů. Následně by tyto nebylo možné odstranit sulfanem v dostatečné míře a bylo by nutné použít nákladnější technologie. V praxi se volí $pH = 4$. Při tomto pH lze podle Egleho et al. (2015) dosáhnout recyklace fosforu na úrovni 40-50 % z celkového fosforu v čistírenském kalu a asi 35-45 % z celkového obsahu fosforu při vstupu na čistírnu.

Výhodou popisovaných procesů je absence patogenů a nízký obsah těžkých kovů ve výsledném produktu. Nicméně určitou nevýhodou jsou proměnlivé požadavky na množství chemikálií potřebných ke zpracování vstupního čistírenského kalu.

Extraphos (Budenheim) proces je postaven na principu pod tlakem vhněného oxidu uhličitého do čistírenského kalu. Zde se mění na kyselinu uhličitou, která snižuje pH kalu a zároveň rozpouští část fosforečnanů obsažených v kalu. Během procesu zůstávají pevné částice kalu, které se od vytvořeného roztoku separují běžnými odvodňovacími způsoby a mohou se dále zpracovávat. Ze vzniklé kapaliny obsahující rozpuštěný fosfor se následně oxid uhličitý, mezitím přecházející opět do plynné fáze

odebírání a upravuje k dalšímu použití. Ve speciálním reaktoru se fosfor následně získává ve formě fosforečnanu vápenatého s pomocí vápníku již v roztoku obsaženém a s pomocí vápenného mléka přidávaného do roztoku. Fosforečnan se dále zpracovává sušením. Výsledným produktem je fosforečnanový prach, který lze dále zpracovávat. Pro účely zemědělství dochází ke granulaci, aby jej šlo lépe aplikovat na pole jako hnojivo.

Opět je výhodou této metody je její relativní ekologičnost. Nevznikají při ní škodlivé odpady, neznečišťuje vzduch, jako činidlo se využívá oxid uhličitý, který je možné použít opakovaně. Navíc je metoda nasaditelná přímo na čistírně odpadních vod. Hnojivo takto vyrobené lze použít přímo v blízkém okolí ČOV, čímž se ušetří nejen dopravní náklady. Hnojivo také neobsahuje toxické kovy a organické i anorganické škodliviny. Majitel patentu německá chemička Budenheim (2016) předpokládá výtěžnost téměř 50 % fosforu vyskytujícího se v kalu. V roce 2010 byl započat experimentální provoz na dvou místech v Německu, kdy se proces zkoušel v 50 1 reaktorech po dávkách. První kontinuální pilotní kolona o kapacitě 2 m³ za hodinu byla zprovozněna koncem roku 2016 na čistírně odpadních vod v Mainz-Mombach.

7.1.2 Realizované aplikace loužení fosforu z kalového popela

Také v této oblasti existují patentovaná řešení a komerčně plně použitelné procesy, lišící se pouze řešením znečištění výsledného výlohu těžkými kovy. Procesy EcoPhos a TetraPhos multimodulární dekontaminace, která je patentována a pravděpodobně z těchto důvodů není zveřejněna. Schéma procesu EcoPhos zobrazuje Příloha č. 3. Proces BioCon využívá iontové výměny, proces Eberhard využívá precipitaci síry a těžkých kovů a v neposlední řadě PASCH, který využívá kapalinovou extrakci. Proces LEACHPHOS je pilotním provozu a průmyslově implementován je i proces RecoPhos, jak popisuje Amann et al. (2018).

Proces LEACHPHOS je složen z kyselé extrakce s následným srážením fosforečnanu. Tento způsob je podobný úpravě popílku ze spaloven komunálního odpadu za účelem získání těžkých kovů.

Prvním krokem tohoto procesu je loužení kalového popela (SSA - Sewage Sludge Ash) ve zředěné kyselině sírové v reaktoru s míchadlem po dobu 30-120 minut. Změnou koncentrace kyseliny a poměru pevná-kapalná fáze lze regulovat objem rozpuštěného fosforu a kovů. Tímto způsobem lze do výluhu převést 70-90 % hm

fosforu. Ve druhém kroku dochází k filtraci nerozpuštěného popela od výluhu buď na pásovém vakuovém filtru nebo ve filtračním lisu. Vzniklý filtrační koláč se likviduje. Přefiltrovaný výluh je přepouštěn do dalšího míchaného reaktoru na vysrážení rozpuštěného fosforu pomocí vápna nebo hydroxidu sodného. Při zvýšeném $\text{pH} = 6$ se sice dosahuje vysoké účinnosti srážení fosforečnanů, nicméně dochází také k vysrážení určitého množství těžkých kovů. Vápno je cenově přijatelné srážecí činidlo a je z tohoto důvodu preferováno. V případě použití vápna jsou ve výsledném produktu obsaženy fosforečnany vápenaté a hlinité.

Ve třetím reaktoru se zbylý kapalný odpad dále upravuje přidáním vápna až na $\text{pH}=9$ s následným sulfidickým srážením kovů. Posledním krokem je oddělení kapalné a pevné fáze za pomoci kalolisu. Odpadní voda je prosta většiny kovů a je po úpravě na $\text{pH}=7$ vypouštěna na ČOV.

V roce 2013 začal vývoj procesu TetraPhos. Principem tohoto způsobu recyklace je rozpuštění popela v kyselinách fosforečné a sírové. Kyselinu fosforečnou obohatí fosfor obsažený v SSA a následně se zpracovává v několika stupních. Vznikne tak několik koncových produktů včetně kyseliny fosforečné dále použitelné pro výrobu fosfátů, sádrovce pro stavební průmysl, dále železitých a hlinitých solí, použitelných zpět na ČOV ve formě srážecích činidel. Pilotní jednotka je postavena v Hamburku a zpracovává kolem 25 tisíc tun popela.

7.2 Loužení fosforu pomocí zásad

K loužení fosforu z kalu a kalového popela se v těchto procesech používá zásad, zvláště pak hydroxidu sodného NaOH. Nicméně dle Petzeta et al. (2012) se při loužení pomocí kyseliny dosahuje vyšší účinnosti než při používání zásady. Avšak z kalů i kalového popela se loužením zásadou dá získat 60-70 % obsaženého fosforu při $\text{pH}>11$, jak píše Ye et al. (2017). Dále popisuje, že při procesu loužení dochází k eliminaci biologického znečištění zpracovávaných produktů. Tento způsob loužení kalů je zmiňován Eglem et al. (2015) jako úspěšně využitý v Japonsku (ČOV v Gifu) kde se tento proces nazývá LOTUS-Project.

Celý proces spočívá v přidávání NaOH nebo KOH do kalového popela za teplot 50-90°C. Celý proces se dvakrát opakuje, aby se dosáhlo vysokého podílu vyluhovaného fosforu. Následně se do výluhu přidává hydroxid vápenatý v molárním poměru

Ca:P přibližně 1,5:1. Díky tomu se až 99 % přítomného fosforu vykrystalizuje ve formě sloučenin s vápníkem.

Výhodou této metody je, že se těžké kovy nerozpouští v zásaditém prostředí a výsledný produkt je tak minimálně znečištěn.

8. Termochemické metody recyklace fosforu z kalů a popela

Prvním nezbytným krokem před energetickým využitím surového čistírenského kalu je nutnost jeho usušení. Usušením se dosáhne až 90% objemové redukce a 50% hmotnostní redukce v porovnání se surovým čistírenským kalem. Takto upravený materiál usnadňuje samotný proces recyklace a přispívá k teoretické výtěžnosti až 90%.

Při spalování čistírenských kalů při 1000 °C se fosfor chová stabilně a většina ho zůstává v popelu. Protože fosfor tvoří při spalování stabilní fosforečnany s Ca, K nebo Mg, působí proti průběhu aglomeračních procesů. Nicméně pro recyklaci fosforu je nutné mono-spalování kalů bez přídavku dalšího paliva.

Uvádí se, že v popelu z kalů je obsah fosforu přepočtený jako P₂O₅ běžně mezi 11-25 %. Běžně těžžený fosfor obsahuje sice dvojnásobnou koncentraci P₂O₅, ale i tak to je zajímavá alternativa zdroje fosforu už jen s ohledem na velmi omezené zásoby fosforu na světě.

Fosfor v popelu nejběžněji nalezneme jako Ca₃(PO₄)₂ nebo AlPO₄ případně FePO₄. Zde záleží na použitém koagulantu. Hlavní složky popela jsou SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ a již zmiňovaný P₂O₅. Koncentrace množství fosforu v popelu je zapříčiněn složením kalu, sezonními jevy, charakterem čistírny odpadních vod a její lokalitou.

Výživovou hodnotu popela pak zajišťují i CaO (12–20 %), K₂O (0,5–3 %), MgO (1,0–2,5 %) a NaO (pod 1 %). Podíváme-li se na obsah fosforu u běžných fosforečných hnojiv, zjistíme, že obsahují okolo 18 % P₂O₅, některá vícesložková PK nebo NPK hnojiva pak jen 9-12 % P₂O₅, uvádí Donatello et al. (2010). Pro průmyslové zpracování je dle Sartorius et al. (2012) ekonomické zpracovávat surovinu s obsahem 5-40 % P₂O₅. Dle použitého flokulačního činidla během čištění odpadních vod, obsahuje popel často vysoký podíl oxidického Fe či Al. Obsah dalších prvků, vyskytujících se v menší míře, závisí na charakteru čištěných odpadních vod a rozsahu průmyslových

a zemědělských aktivit v místě. Při termickém využití je odstraněn obsah organických residuí. Problémem popela získaného z čistírenských kalů jsou však těžké kovy, které znesnadňují nebo brání jeho přímému použití. Velmi důležitá je proto následná úprava popela, která zajistí dostatečné odloučení fosforu a těžkých kovů.

8.1 Realizované aplikace recyklace fosforu z čistírenských kalů pomocí pyrolýzy

Pyrolýza je termický rozklad materiálu za nepřístupu kyslíku v reaktoru, do kterého se vkládá částečně nebo zcela usušený kal. Dochází k ohřevu materiálu a destrukci většiny organických látek, tedy i endokrinních disruptorů a dalších škodlivin, na menší a jednodušší molekuly plynu, oleje a pevného zbytku – biocharu.

Pomalou pyrolýzou chápeme postupné narůstání teploty nejčastěji na 500-600 °C, ale koncová teplota se může pohybovat až do 800°C. Při takto probíhajícím procesu vzniká 20-25 hm. % oleje, 25-35 hm.% plynu a 35-55 hm. % biocharu. Pokud pyrolýzou zpracováváme čistírenský kal na hnojivo, snažíme se konfigurovat reaktor na zvýšenou produkci biocharu a provozními podmínkami potlačit produkci oleje a podpořit vznik plynu, který lze využít k zabezpečení pyrolýzy po stránce energetické. Plyn je spalován ve speciálních nízko-emisních hořácích, který je součástí celé linky pyrolýzéro. Mezi výhody pyrolýzy patří i energetická soběstačnost či tepelná přebytečnost, kdy je odpadní teplo využíváno k sušení vstupního materiálu.

Vstupní materiál, podmínky pyrolýzy a zejména výsledná teplota reakce významně ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti biocharu a proto je certifikován pro každý konkrétní případ. Kos (2016) píše, že biochar lze obecně označit jako výsledný produkt obsahující až 90 % uhlíku skládající se z aromatických sloučenin s typickými šesti atomy uhlíku. Takové strukturní uspořádání nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci v půdě, neboť takto složité sloučeniny mikroorganismy jen těžko využívají. Měřítkem rozsahu pyrolýzy konkrétního materiálu a pozdější náchylnosti na oxidační změny v půdě jsou poměry vodíku, kyslíku a uhlíku (O:H, O:C, C:H).

Biochar dále obsahuje přibližně 60% hmotnosti sušiny čistírenského kalu, zvyšuje zadržování vody v půdě a nachází se v něm další živiny (vápník, dusík, hořčík), ale bohužel obsahuje i další stopové prvky jako těžké kovy s výjimkou rtuti, která odchází jako součást pyrolýzního plynu. Biochar při aplikaci na zemědělskou půdu zvyšuje její úrodnost, zpomaluje uvolňování dusíku a fosforu z hnojiv do podzemních

vod a krátce po aplikaci může nahradit hnojiva na bázi fosforu a dusíku a rovněž vápenato-hořečnatá hnojiva, kdy z důvodu vysokého obsahu vápníku upravuje pH půdy. Zajímavostí na této metodě je schopnost sekvestace uhlíku.

8.2 Sušárny čistírenských kalů

Pro většinu aplikací recyklace fosforu, které pracují s čistírenským kalem, je třeba čistírenský kal nejdříve upravit na potřebnou formu v sušárnách čistírenských kalů. Sušení lze chápat jako fyzikální stabilizaci čistírenských kalů a je vhodné hlavně tam, kde není možné aplikovat kaly přímo na zemědělskou půdu. Takto upravený kal má několik nesporných výhod. Jednou z nich se snížení objemu a snadnější manipulace s takto ošetřeným kalem, oproti surovému kalu. Účelem této práce není podrobný popis jednotlivých principů sušáren, ale pro úplnost je vhodné některé používané typy uvést. Sušárny lze rozdělit na přímé a nepřímé.

8.2.1 Kondukční sušárny čistírenských kalů (nepřímé)

Sušení čistírenského kalu probíhá pomocí přenosu tepla od vnitřního povrchu zařízení. Topným médiem bývá pára nebo horký olej a medium není v přímém kontaktu s kalem.

Diskové sušárny

Jedná se o prostorově nenáročné zařízení. Otáčivé disky ohřívají a promíchávají kal a posouvají jej kupředu. Tyto sušárny mohou pracovat s vyhnilým i nevyhnilým kalem.

Lopátkové sušárny

V sušárně se otáčejí proti sobě dva hřídele, na kterých jsou umístěny speciální klínové lopatky promíchávající kal. Vyhřívání nejsou lopatky, ale plášť sušárny.

Tenkosrtvá sušárna

Speciální lopatky roztírají dávky kalu po stěnách válce sušárny, který je vyhříván.

8.2.2 Konvenční sušárny čistírenských kalů

Na rozdíl od kondukčních sušáren pracují na principu sušení proudícím plynem. Někdy jsou označovány jako přímé.

Rotační bubnové sušárny

Sušárny jsou kontinuální zařízení obsahující rotující válec sklopený směrem k výstupu. Válcem procházející hmota je protiproudě sušena horkým vzduchem.

Pásové sušárny

Jsou schopné vysušit čistírenský kal až na sušinu 90 %. Pomocí trysek je na perforované pásy přiváděn odvodněný čistírenský kal. Obsah sušiny na vstupu musí být větší než 20 %. Teplota se pohybuje běžně od 70-140 °C s ohledem na zdroj tepla a intenzitu sušení. Aktuálně jsou preferované nízkoteplotní sušárny s konstantní teplotou.

Fluidní sušárny

Sušárny nemají uvnitř žádné pohyblivé součásti a ventilátory jsou umístěny mimo hlavní tělo a přivádějí turbulentní proudění topného plynu do hlavního těla čímž vytvářejí fluidní lože. Na loži je ve vrstvě umístěn granulovaný kal a celé lože je prouděním vzduchu promícháváno.

Solární sušárny

Pro sušení čistírenského kalu je využito slunečního záření, teplotu uvnitř zařízení reguluje ventilátor pracující na základě měřených hodnot teploty a vlhkosti ve skleníku. Plocha sušárny nesmí být zastíněna. Pro vyšší účinnost je kalové pole obráceno pomocí zařízení na podlaze skleníku. Účinnost sušárny lze zvýšit podlahovým topením. Přestože je tento typ sušárny z velké míry závislý na slunci, jedná se o velmi ekonomicky efektivní způsob sušení.

8.3 Realizované aplikace recyklace fosforu z kalového popela

Při tomto způsobu recyklace fosforu dochází k separaci fosforu od těžkých kovů na principu různé těkavosti za teplot zpravidla vyšších než 1000°C. Podle složení popela z čistírenských kalů se teplota tavení pohybuje mezi 1150-1250°C. Těžké kovy jako rtuť, kadmium, olovo, zinek se za těchto teplot odpařují a odcházejí z popela v podobě plynné fáze. Méně těkavé kovy (železo, měď, nikl) se v případě, že je pracovní teplota procesu pod teplotou tavení popela nacházejí v popelu společně s fosforem. V teplotním režimu, kdy je pracovní teplota vyšší, než teplota tavení popela se fosfor koncentruje v minerální strusce a méně těkavé kovy se přetavují do kovové taveniny.

Dle teploty tavení popela v zařízení k tomu určeném rozlišujeme dva termické způsoby získání fosforu:

- pracovní teplota je pod hraniční teplotou tavení popela
- pracovní teplota je nad hraniční teplotou tavení popela

Pyrometalurgické procesy jsou zajímavou možností získávání fosforu, neboť dochází k hmotnostní a objemové redukci zpracovávané suroviny. Nezanedbatelnou výhodou je i likvidace toxických organických látek. Další výhodou je, že na rozdíl od hydrometalurgických procesů lze zpracovávat většinu druhů čistírenských kalů. Výraznou nevýhodou je ovšem vysoká technologická a energetická náročnost, která vede k vysokým provozním nákladům. Rapf et al. (2012) proto uvádí, že se taková zařízení musí provozovat ve velkém měřítku, aby vyrobené produkty byly ekonomicky zajímavé při srovnání s běžnými hnojivy.

AshDec (Příloha č. 4) proces je zástupcem způsobu separace fosforu, kdy je pracovní teplota nižší než teplota tavení popela. Ye et al. (2017) uvádí, že proces byl v Evropě provozován pod názvem Susan a fungoval mezi lety 2005-2008. Během tohoto období závod v rakouském Leobenu zpracovával 4 tuny popela za hodinu.

Samotný proces je založen na odstraňování snadno těkavých těžkých kovů za přidávání chloračního činidla, kterými zpravidla jsou chlorid vápenatý nebo hořečnatý. Tato činidla se smísí s popelem, nebo vhodným plnidlem a takto upravená směs je ve formě pelet či granulí zpracovávána v rotační peci za vzniku chloridů těžkých kovů. Podle Egleho et al. (2015) je ideální rozsah teplot v rotační peci je 750-1050 °C, při kterém probíhá nejúčinnější odstraňování těžkých kovů. Doba expozice pelet v peci je 40 až 120 minut. Boutoussov (2009) uvádí, že při teplotách nad 1100 °C může docházet ke spékání granulí a snížení účinnosti procesu. Přidáváním plniv se ovlivní rovněž složení výsledného produktu. Nejčastěji používanými plnidly jsou oxid hlinitý, namletý odpadní papír, jemný dřevní odpad nebo jemně namleté uhlí. Adam (2009) uvádí, že v rámci projektu Susan bylo zjištěno, že procesem lze odstranit více než 90 % hm. kadmia, mědi, olova a zinku, dále pak více než 70 % hmotnostních molybdenu a cínu. Zároveň je tento proces neúčinný pro nikl a chrom. Dostupnost fosforu získaného tímto procesem se pro půdy s pH 7 zvýšila z 30-50 % až na 100 %. Důvodem byla přeměna fosforečnanu hlinitého a vápenatého na zejména chlorapatit.

Laboratorní testy prokázaly, že rozpustnost fosforu v peletách v kyselině citrónové je 80-100 hm. % a více než 70 hm. % je rozpustných ve vodě.

V rámci rozvoje procesu se vyvíjel také alternativní postup vycházející z Rhenia procesu. Odstraňování snadno těkavých těžkých kovů probíhá v redukčním prostředí za přídavku síranu sodného (Na_2SO_4) za teplot v rozmezí 900-950 °C v rotační peci a retenčním čase přibližně 20 minut. Použitým redukčním činidlem byl suchý čistírenský kal s obsahem sušiny nad 80% dávkovaný ve formě granulí. Při takto nastavených parametrech procesu reagují fosforečnany s přidávaným síranem sodným a vzniká biologicky dostupná forma NaCaPO_4 .

SSA je během zpracování naředěn velkým množstvím síranu sodného, přičemž dochází ke snížení hmotnostní frakce prvků v produktu. Výjimkou jsou pochopitelně sodík a síra. Pro optimalizaci procesu došlo k použití muflové pece a zde bylo dosaženo rozpustnosti fosforu i vyšší než 90 % zakládá dobrou výchozí pozici pro budoucí průmyslové využití. Koncentrace fosforu v konečném produktu oxidu fosforečném (P_2O_5) je v rozmezí 15-25 hm.%. Proces dokáže odstranit kolem 60 hm. % arsenu, 80 % hm. kadmia, 70 hm. % rtuti, 40 hm. % olova, 66 hm. % thallia a 9 hm. % zinku. Jak vidno, v souladu s Adamem et al. (2015) je odstranění těžkých kovů za pomoci chloridů účinnější než ta pomoci síranu sodného. Muflová pec je využívána pro spalování tekutých průmyslových odpadů nebo takových odpadů, které mění během spalování své skupenství. Specifikem této pece je, že nepoužívá rošty a spalování probíhá na podlaze pece v keramické nístěji.

Merphrec proces je zástupcem separace fosforu za pracovních teplot vyšších, než je teplota tavení popela. Jeho principem je tavení a zplyňování suchých čistírenských kalů, případně popela vstupujících do procesu jako brikety za teplot nad 1450 °C v redukčních podmínkách za přidávání koksu, nebo dalších aditiv (vápenec či dolomit) v šachtové peci. Do pece se materiál dává shora. Při takto nastavených podmínkách snadno těkavé těžké kovy odcházejí v plynném skupenství, ale méně těkavé kovy jsou odváděny diskontinuálně jako metalická tavenina. Fosfor je získáván jako minerální struska oddělována od této taveniny při teplotě 1450 °C a je kontinuálně vedena sifonem do vodní nádrže. Konečným produktem je na fosforečnany a křemičitany vápenatá bohatá struska obsahující mezi 5-10 % fosforu s rozpustností v neutrální citronanu amonném 15–45 %. Pro zvýšení rozpustnosti lze takový produkt vystavit teplotám nad 1500 °C a jeho následným zchlazením na pokojovou teplotu dosáhnout

rozpuštěnosti až 80 %. Podle požadavků na kvalitu a nutriční hodnoty výsledného hnojiva se struska granuluje za přidání dalších prvků. Jak uvádí Adam et al. (2015) kovovou taveninu lze dále zpracovat pro oddělení kovů. Poléťavý prach obsahující těžké kovy se vrací zpět do šachtové pece nebo se s ním počítá na likvidaci.

Proces Recophos vzniknuvší v rámci evropského projektu Recophos je založený na tavení popela v indukční peci za vysokých teplot opět v redukčních podmínkách. Dochází při něm k redukci méně těkavých kovů do metalické formy a v tavenině jsou odváděny. Více těkavé kovy se odstraňují společně s fosforem. Odtud pramení jedna z nevýhod celého procesu a tou je nemožnost použití SSA s větší koncentrací těžkých kovů s malou teplotou varu. Lehké kovy přecházejí zejména do křemičité nebo vápenité strusky. Jako běžná výroba fosforu, tak i RecoPhos využívá elektrickou obloukovou pec. Při vysoké teplotě a nízkém parciální tlaku dochází k reakci fosforečnanů s uhlíkem z uhlíkového lože, nebo přídatných aditiv (rozemleté uhlí) a oxidem křemičitým k redukci fosforečnanů na bílý fosfor. Chemickou reakci popisuje následující rovnice (6):



Vzniklý plyn tvořený hlavně oxidem uhelnatým a fosforem se poté spaluje ve spalovací komoře při čemž vzniká oxid fosforečný a oxid uhličitý, které díky nastaveným podmínkám jsou udržovány v plynné fázi až do vstupu do vodní pračky. Zde dochází k reakci fosforu a vody za vzniku kyseliny fosforečné, hlavního produktu této reakce potažmo procesu.

I v tomto procesu lze vidět několik problémů z nichž pravděpodobně tím největším je silná afinita fosforu a železa. Současné experimenty se proto zaměřují zvláště na izolaci fosforu od železa pro minimalizaci ztrát, ale i vysoký obsah fosforu ve strusce může komplikovat výrobu cementu, která by se musela zlikvidovat jako odpad. Probíhající studie rovněž řeší vliv hlinitého a železitého činidla používaného k odstranění fosforu z odpadní vody na proces jako takový. Uvedený proces je ve stádiu laboratorních testů, ale Schonberg et al. (2014) předpokládá potřebu termické úpravy vstupního popela pro separaci těžkých kovů.

9. Biologické způsoby recyklace fosforu

V úvodu této práce bylo zmíněno, že je fosfor esenciálním prvkem, proto je nezbytným rostlinám pro jejich metabolismus. Některé rostliny a bakterie jej dokáží

využívat, vstřebávat a také hromadit. Proto biologické způsoby recyklace fosforu využívají posledně zmíněného faktu, kdy dochází k hromadění fosforu v biomase a zároveň probíhá jeho odstraňování z okolního prostředí. Biomasa obohacená o fosfor je vhodná pro další zpracování do produktů s vysokou koncentrací fosforu, nebo je možno ji aplikovat přímo do půdy. Nicméně prvně zmíněná varianta je lepší z pohledu přepravy.

9.1 Biologické loužení fosforu

Probíhá podobně jako loužení fosforu z odpadních vod v kyselém prostředí, tedy při $\text{pH} < 4$. Při loužení dochází k rozpouštění sloučenin fosforu z kalů nebo kalového popela. Melia et al. (2017) popisuje, že se při loužení uvolňují rovněž těžké kovy, které je nutno před dalším zpracováním odstranit. Specifikum tohoto postupu je způsob, kterým se snižuje pH. Využívá k tomu bakterie produkující kyselinu sírovou nebo organické kyseliny: octovou, šťavelovou, mléčnou, citrónovou, itakonovou a další. Příkladem mikroorganismů schopných produkce kyselin jsou *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* a další.

Organické kyseliny se projevují vlastností nazývanou chelatace. Tato schopnost způsobuje rozpouštění větší fosforečných sloučenin za vyššího pH. Díky tomu je ve výluhu obsaženo méně těžkých kovů, jak uvádí Priha et al. (2014).

V laboratorně aplikovaných procesech následuje po loužení fosforu separace tuhé a pevné složky. Z tekuté fáze se fosfor odstraňuje pomocí PAOs, která se může dále zpracovávat, nebo přímo použít dle Melia et al. (2017). Účinnost odstranění fosforu je až 90 %. Příkladem procesu, který tuto technologii využívá je Inocre.

9.2 Recyklace fosforu pomocí vodních mikroorganismů a řas

Popisované mikroorganismy se vyskytují mimo jiné v oxidačních nádržích, o nichž bude pojednáno dále. V těchto nádržích jsou bakterie a řasy v symbióze a odbourávají a stabilizují biologické znečištění odpadní vody. Během tohoto procesu na dně nádrže sedimentují odumřelé organismy, které jsou rozkládány anaerobními mikroorganismy za vzniku oxidu uhličitého, dusíku, methanu a sulfanu. Tyto produkty vystoupají k hladině, kde dochází k fotosyntéze, během které je produkován rozpuštěný kyslík a pH přechází do zásadité oblasti (pH až 11). V tomto prostředí vznikají uhličitany a sírany z produktů anaerobního rozkladu. Vzniklé látky společně s koloidy

tvoří potravu pro aerobní bakterie, které produkují biomasu, oxid uhličitý a vodu. Oxid uhličitý je využíván řasami k fotosyntéze produkující kyslík, který spotřebovávají aerobní bakterie. Těmito řasami vyprodukovaná biomasa sedimentuje na dně nádrže a je rozkládána, což dokumentuje Tharavathy et al. (2013). Fosfor je v tomto případě živina pro řasy a některé druhy bakterií. Pokud je prostředí bohaté na dostupný fosfor, organismy, které jej využívají, jsou schopny vstřebat větší množství fosforu než potřebují pro vlastní metabolismus. V jejich buňkách se tento přebytečný fosfor ukládá jako polyfosfáty. Nicméně tento proces je velmi závislý na světle, koncentraci fosforu a teplotě uvádí Shilton et al. (2012).

Biomasa vzniknuvší v oxidačních nádržích je vytěžena a zpracována. Nevýhodou této technologie je poměrně proměnlivá akumulace fosforu zmiňovanými organismy. Shilton et al. (2012) uvádí, že podíl fosforu v biomase těchto mikroorganismů je cca 1 %. Protože dnešní nádrže nejsou navrženy na maximální produkci řas, které následně nejsou schopny využít veškerý obsažený fosfor, je nutné hovořit o mělkých oxidačních nádržích.

9.2.1 Mělké oxidační nádrže

Mělké oxidační nádrže mají zlepšit stav v oblasti recyklace fosforu z odpadních vod pomocí řas a mikroorganismů. Existují návrhy na pomalu mísené, mělké oxidační nádrže s vysokým průtokem. Zde by řasy a další mikroorganismy našly vhodné prostředí pro svůj vývoj a mohly by tak maximalizovat produkci biomasy. Bohužel důraz na malou hloubku, při zachování odpovídajícího objemu nádrže, stupňuje požadavky na zábor plochy pro vybudování nádrže. Což zvyšuje náklady na stavbu čistíren odpadních vod. Nicméně koncentrace fosfátů v biomase z těchto nádrží v suchém stavu může být vyšší než 3 %. Přestože proces nebyl zatím použit na úrovni čistíren odpadních vod, odhaduje se, že takto upravená biomasa by snížila až o 60% provozní náklady píše Shilton et al. (2012). A to nejvíce z důvodu nižších nákladů na dopravu.

9.2.2 Využití ukotvených řas

Jednou z dalších možností zefektivnění recyklace fosforu z odpadních vod je použití ukotvených řas a dalších vodních organismů. Fierro et al. (2008) využívá bakterie *Scenedesmus* sp. a *Scenedesmus obliquus*, které jsou ukotveny v chitosanových korálkách. řešení použito zatím pouze laboratorně, ale dosahuje odstranění až 94 % fosfátu

ve srovnání s 60% úspěšností u kontrolního procesu využívajícího suspendovaných řas. Výhodou popisované metody je schopnost chitosanových korálek samostatné absorpce fosfátů. Ve zmíněné laboratorní studii připadlo celých 60 % z celkově odstraněných fosfátů právě na chitosan. Dalšími použitelnými materiály jsou kyselina alginová nebo karagenan.

Technologií dnes už velmi rozšířenou je ukotvení řas na pevných površích. Na pevném povrchu se za přítomnosti kalu po čase objeví biofilm, který obsahuje řasy absorbující fosfáty z okolí. Shilton et al. (2014) dále píše že Tento biofilm je možné snadno setřít. Využití této technologie nachází v oblasti zemědělských farem specializujících se na chov prasat či skotu.

9.3 Recyklace fosforu pomocí makrofyt

Emerzní makrofyty je označení pro skupinu vyšších rostlin vyskytujících se v mělkých vodách. Typickou vlastností je zakoření ve dně nádrže a části rostlin, které využívají fotosyntézu jsou nad hladinou. Díky lepšímu přístupu ke slunečnímu záření je jejich fotosyntéza efektivnější než u řas. K velmi vysoké produkci biomasy přispívá poloha kořenů, které umožňují čerpat živiny, jak z vody, tak z půdy dna. Tuto schopnost popisuje Hasan et al. (2009). Shilton et al. (2012) uvažuje o ukotvení emerzních makrofyt do plovoucích koberec umístěných v odpadních vodách. Makrofyty si z těchto vod berou živiny a přebytečný fosfor ukládají ve svých buňkách. Vedlejším efektem takového řešení je tvorba mikrofilnu z řas a bakterií na jejich kořenech které rovněž absorbují fosfor.

Makrofyty vhodné k tomuto použití jsou *Lemna* (okřehek), *Spirodela* (závitka), *Wolffia* (drobnička). Všechny uvedené rostliny patří do čeledi Araceae (áronovité). Obecně rostliny z této čeledi jsou velmi zajímavé pro svou vysokou produkci biomasy, která může obsahovat koncentraci fosforu až 3 % hmotnosti sušiny. K zajímavým rostlinám využitelným při tomto procesu lze řadit také *Eichhorniacrassipes* – vodní hyacint, uvádí Roy (2017).

Výhodou použití makrofyt je jejich jednoduchá sklizeň, nevýhodou však zůstává nutnost dalšího zpracování pro koncentraci fosforu a zefektivnění dopravy výsledného produktu.

10. Nakládání s kaly z pohledu legislativy

Přestože se na první pohled může zdát, že legislativa žádným způsobem neošetřuje recyklaci fosforu z čistírenských kalů, má podstatný vliv na složení čistírenských kalů, stanovuje limity pro vyčištěnou odpadní vodu a rovněž určuje způsoby, jak čistírenské kaly dále využívat a potažmo jak nakládat se všemi nutrienty v nich obsaženými, tedy včetně fosforu.

10.1 Legislativa EU

Požadavek na využití pouze upravených kalů je dán již směrnicí Rady Evropy 86/278/EHS ze dne 12.června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Nařizuje používání čistírenských kalů způsobem nepoškozujícím půdu, rostliny, zvířata a člověka.

Směrnice Rady 91/271/EHS ze dne 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod způsobila výrazné zvýšení produkce kalu. Mohou za to nejen směrnici nastavené parametry vypouštěné odpadní, ale také nárůst obyvatel připojených do kanalizační sítě. Ve článku 14 se uvádí, že čistírenské kaly mají být v maximální možné míře recyklovány. Další využití je odvislé na jejich parametrech, ale nesmí být ohrožena příroda a zakazuje aplikaci těchto kalů, pokud překračují limitní hodnoty těžkých kovů a dalších ve směrnici vyjmenovaných prvků.

Směrnice rady 1999/31/ES ze dne 26.dubna 1999 o skládkách odpadů popisuje skládkování jako neudržitelný způsob nakládání s biologicky rozložitelným odpadem a podporuje zpětné využití odpadů.

Směrnice Rady 91/676/EHS ze dne 12.prosince 1991 o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů se kalového hospodářství dotýká v článku 2, odst. e), který zařazuje kaly z čistíren odpadních vod mezi hnojiva. Také stanovuje podmínky použití čistírenských kalů jako hnojiva v nevhodných podmínkách, na velmi strmých svazích, na zmrzlé, podmáčené nebo sněhem pokryté půdě.

10.2 Legislativa ČR

Z principu transpozice směrnic EU je zřejmé, že se výše uvedené normy musí objevit v naší legislativě. Naším nejdůležitějším regulačním nástrojem nakládání s kaly z čistíren odpadních vod je zákon 223/2015 Sb., o odpadech ze dne 12. srpna 2015, kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech. Zákon o odpadech v § 25 zařazuje

čistírenský kal mezi vybrané odpady, dále zákon v ustanovení § 32 označuje kaly z čistíren odpadních vod za biologicky rozložitelný odpad. Zákon dále definuje použití čistírenských kalů v zemědělství. Další podrobnosti, technické podmínky a povinnosti určuje vyhláška č. 437/2016 Sb. o použití upravených čistírenských kalů v zemědělství. Vyhláška č. 437/2016 Sb. nahrazuje vyhlášku č. 382/2001 Sb., která je zrušena dnem platnosti nové vyhlášky, a to ke dni 1.1. 2017. Zároveň vyhláška provádí novelu vyhlášky č. 383/2001Sb. o podrobnostech nakládání s odpady a vyhlášky č. 341/2008 Sb. o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady. Použití kalů v na zemědělské půdě se dotýká novela vyhlášky č. 474/2000 Sb. ve znění vyhlášky č. 237/2017 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva, zavádějící mikrobiologické ukazatele na hnojiva z čistírenských kalů. Pro použití kalů z čistíren odpadních vod je zákonem o odpadech a jeho prováděcích předpisech stanovena povinnost používat na zemědělskou půdu pouze upravené kaly s důrazem na potřeby výživy rostlin v souladu s programem použití kalů, tak jak jej stanovuje jejich původce. Samotné použití čistírenských kalů na zemědělskou půdu nesmí ovlivnit kvalitu zemědělské půdy a kvalitu povrchových a podzemních vod. Nová vyhláška, tak znemožnila řadě subjektů přímé využití čistírenských kalů na zemědělské půdě. Od 1. ledna 2020 bude lze aplikovat na zemědělské půdě pouze kal kategorie I (Příloha č. 4, tabulka č. 1 vyhlášky). Podmínkou aplikace je opakované ověření účinnosti hygienizace kalů provozovaných čistíren do 31.12.2019 a rovněž splnění požadovaných parametrů kvality. Vyhláška dále definuje sloučeniny a prvky, které se mohou v čistírenském kalu vyskytovat. Složení odpadních vod zásadně ovlivňuje složení čistírenského kalu a použitá technologie čištění téměř nehraje roli. V případě nadlimitních koncentrací sledovaných nebezpečných látek, nelze kal aplikovat na půdu a je nutné jej likvidovat jiným způsobem. I v případě, že na čistírnách odpadních vod dochází k anaerobní stabilizaci kalu, tento často nesplňuje podmínky prováděcích vyhlášek k zákonu o odpadech a není možné ani plnit nároky na ověření účinnosti hygienizace kalu. Důvodem je, že stávající kalové hospodářství je navrženo dle historických zkušeností na účinnost procesu, nikoli na požadavky vyplývající z relativně nových zákonných norem.

Dalším právním předpisem je zákon č. 169/2013 Sb., který měnil zákon č. 185/2001 Sb. a zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů.

O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu hovoří vyhláška č. 294/2005 Sb. a vyhláška č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady, s novou implementací evropské legislativy týkající se zpřísnění podmínek možnosti ukládání biologicky rozložitelných odpadů na skládkách. Dalším předpisem souvisejícím s nakládáním s čistírenskými kaly je vyhláška č. 93/2016 Sb. o Katalogu odpadů. Tento právní předpis stanovuje katalogová čísla odpadů. Kaly z čistírenských procesů jsou označeny kódem 190805. Rovněž se kalů dotýkají i oborové technické normy. Norma TVN 758 090 Hygienizace kalů v čistírnách odpadních vod, určuje zásady pro navrhování a provozování hygienizace kalů z čistíren odpadních vod s ohledem k dalším způsobům využití.

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. platném od 1.1.2016, kde jsou stanoveny limity pro fosfor ve vyčištěných odpadních vodách.

Na základě výše zmíněných právních předpisů lze rozlišit celkem pět základních kategorií nakládání s čistírenskými kaly:

- Přímá aplikace a rekultivace
- Kompostování
- Skládkování
- Spalování
- Jinak

10.2.1 Skládkování čistírenských kalů

Aktuální odpadová politika EU se odklání od ukládání odpadů, a naopak podporuje jejich eliminaci a recyklaci. Členské země mají do roku 2025 zastavit ukládání recyklovatelných odpadů na skládky a od roku 2030 mají skládkování zcela opustit. V ČR se připravuje novelizace zákona o odpadech a pro provozovatele čistíren odpadních vod bude tento vývoj s největší pravděpodobností znamenat postupné omezení možnosti nakládání s čistírenskými kaly v jejich ukládání na skládku ať už přímo, či jako technická vrstva či rekultivace.

10.2.2 Přímá aplikace čistírenských kalů

Přímou aplikaci upravuje již dříve zmíněná vyhláška č. 437/2016 Sb., o použití čistírenských kalů na zemědělské půdě. Všechna opatření zmiňovaná již v kapitole 4.1.

představují pro provozovatele ČOV, obzvláště pro provozovatele menších obecních ČOV, jednoznačně změnu stávajícího způsobu ukládání čistírenských kalů na zemědělskou půdu. Protože se v posledních letech prosazuje názor, že čistírenské kaly na pole nepatří, dochází také k opouštění tohoto způsobu nakládání.

Na druhé straně se snad omezí stávající praxe zvláště malých ČOV, kde se odvodněný kal za pomoci flokulantů, odváží na malou obecní kompostárnu, kde se smísí s dalšími travními a dřevními zbytky a následně se celý obsah kompostárny odveze k zemědělci na hnojiště. Zemědělec potom toto všechno společně s chlěvskou mrvou rozmetá po poli a zaorá. Lze předpokládat, že takto aplikovaný kal bude mít podobné problémy jaké jsou zmiňovány v kapitole pojednávající o kompostování.

10.2.3 Kompostování

V srpnu roku 2017 Ministerstvo zemědělství vydalo vyhlášku č. 237/2017 Sb. kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Tato vyhláška přináší zpřísnění mikrobiologických požadavků na organická hnojiva a substráty, při jejichž výrobě byly použity odpady z čistíren odpadních vod ve shodě s vyhláškou č. 437/2017 Sb. o využití čistírenských kalů na zemědělské půdě, ovšem na rozdíl od přímé aplikace na zemědělskou půdu bez přechodného období. I v tomto případě je zpřísnění požadavků zásahem do zavedené praxe a již dnes jsou v ČR kompostárny, které čistírenský kal odmítají.

Nová vyhláška č. 437/2016 Sb., 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) umožňuje upravovat kal s nebezpečnou vlastností „Infekčnost“ bez povolení krajského úřadu pro úpravu nebezpečných látek, jak to v ostatních případech nebezpečných odpadů vyžaduje zákon o odpadech a jak to vyžadovala vyhláška č. 382/2001 Sb. Přestože je jasně dokázána prospěšnost vlivu organické hmoty kalů a živin v nich obsažených na zemědělskou půdu, diskutuje se v posledních letech i její negativní vliv na životní prostředí z důvodu znečištění nejen patogenními mikroorganismy. Přítomnost patogenních a často vůči antibiotikům

rezistentních organismů obsažených v čistírenských kalech je celosvětový problém. Nicméně nebezpečí spočívá i v přítomnosti řady nebezpečných látek jako jsou nanostříbro, ftaláty, dioxiny, drogy, mikroplasty a mnoho dalších. Všechny tyto složky jsou limitující pro použití kalu na zemědělské půdě.

10.2.4 Spalování

Pro spalování čistírenských kalů je nutné tyto nejdříve usušit. Čistírenský kal s takto vysokým podílem sušiny je pak vhodný k následnému termickému zpracování, které je v České republice v současné době bohužel využíváno jen minimálně. Tepelné zpracování čistírenských kalů spočívá ve spalování jako přídatná surovina při spalování ostatních odpadů nebo jako vhodnější monospalování čistírenských kalů pro další separaci fosforu.

Další možností termického zpracování je výše uvedená v práci popisovaná pyrolýza čistírenských kalů. Obě možnosti mají své přednosti a úskalí, a proto jejich nasazení vždy záleží na konkrétních případech.

Nepříliš dobrým řešením se jeví pouhé spalování čistírenského kalu bez dalšího využití takto vzniklého popílku, neboť cena za likvidaci tuny kalu se pohybuje kolem 2 000 korun. Navíc kapacita stávajících spaloven komunálního odpadu neumožňuje takto likvidovat všechn v ČR vyprodukovaný kal.

10.3 Zpřísnění legislativy

Lze očekávat další zpřísnování limitů znečišťujících látek u minerálních fosforečnanových hnojiv a popelů ze samostatného spalování biomasy, tak jak je dnes stanovuje vyhláška č. 474/2001 Sb. ve znění pozdějších prepisů v příloze č.1. Navíc nově projednávaný návrh evropské směrnice EU o hnojivech, zakazuje pro výrobu kompostu (KSM3) použití kalů z čistíren odpadních vod, průmyslových kalů nebo vybagrovaných kalů. Plánuje se vydání této směrnice v rámci tzv. Balíčku k oběhovému hospodářství. Dnes platná směrnice o hnojivech bude zrušena. Budoucí řešení bude založeno na principu End of Waste na čistírenské kaly, které se dle předpokladů promítne i do nového českého zákona o odpadech. Již dnes má mnoho států EU přísnější podmínky pro nakládání s čistírenskými kaly, než stanovuje naše vyhláška č. 437/2016 Sb. Příklady z některých států EU jsou uvedeny v následující kapitole.

10.4 Stav v některých státech EU s nakládáním s kaly

Většina evropských států má stanoveny podmínky, způsoby a pravidla pro aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu. Samozřejmě jsou rovněž stanovené parametry pro anorganická a organická rezidua a parametry pro mikrobiologické ukazatele kvality čistírenských kalů. Mikrobiologické ukazatele pro Francii, Polsko, Itálii, Maďarsko jsou uveřejněny v European Union legislation on sewage sludge management.

Švýcarsko v roce 2015 zavedlo jako první země na světě s povinnou recyklací fosforu z čistírenského kalu a odpadů z jatek. Nařízení vstoupilo v platnost 1.1.2016 na přechodnou dobu 10 let. Švýcarsko zakázalo přímé použití kalu na půdy již v roce 2006 a proto nařízení přednostně řeší recyklaci ve formě anorganických solí.

V Německu 18. ledna 2017 prošla vládou nová vyhláška o čistírenských kálech, která byla před tím bez výhrad notifikována EU. Všem čistírnám větším než 50 000 EO tato vyhláška zakazuje stávající využití čistírenských kalů k zemědělským účelům a nařizuje všem získávat fosfor z čistírenských kalů, pokud je jeho obsah v sušině kalu větší než 2 %. Využití čistírenských kalů v zemědělství bude možné jen pro čistírny s menší kapacitou než 50 000 EO. Vyhláška také stanovuje přechodné období pro splnění těchto požadavků a nařizuje všem stávajícím čistírnám vypracovat koncepci získávání fosforu do roku 2023. Na nové německé předpisy již reagovalo Bavorsko, jehož cílem je celkové využití tepelné energie obsažené v kálech. Koncovým produktem materiálové transformace má být recyklovaný fosfor. Již v tuto chvíli se převážná část bavorských čistírenských kalů používá k energetickým účelům. Pouze 15 % kalu se používá v zemědělství. Jedním z příkladů řešení je společný projekt 25 provozovatelů čistíren odpadních vod z okresů Schwandorf, Regensburg, Amberg a Neustadt postavit Společné centrum pro termické využívání čistírenských odpadních kalů Schwandorf. Cílem tohoto centra je usušit čistírenské kaly členů sdružení a následně je energeticky využít v již existujícím zařízení jednoho ze členů sdružení. V roce 2018 je před dokončením nízkoteplotní sušárna kalu s roční kapacitou 50 000 tun odvodněného kalu.

Spolkový plán odpadového hospodářství v Rakousku byl zveřejněn 27.ledna 2017 a bylo tak zahájeno projednávání za účasti veřejnosti. Návrh obsahuje zákaz přímé aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu jako hnojiva nebo jeho

kompostování z ČOV s kapacitou vyšší než 20 000 EO. Diskutuje se o zavedení přechodného období 10 let. Čistírny nad 50 000 EO budou muset získávat fosfor z kalů přímo v místě v případech, že jeho koncentrace bude vyšší než 2% a nebo čistírenské kaly dodávat do spaloven, kde bude zajištěno jejich monospalování a následné získávání fosforu z popílku.

Ve Švédsku se tamní vláda rozhodla zahájit šetření, jehož cílem je navrhnout zákaz přímého využívání kalu z čistíren odpadních vod a zavést požadavek na recyklaci fosforu z odpadních vod. Z důvodu škodlivých látek v čistírenských kálech lze ve Švédsku na zemědělské půdě využít jen asi 30 % vyprodukovaného kalu. Zbytek je využíván bez využití živin třeba na pokrývání skládek nebo rekultivace. Cílem švédské vlády je vytvořit podmínky pro cirkulární ekonomiku. Zároveň Švédsko zavedlo několik opatření, mezi které patří povinnost označovat komposty z čistírenských kalů. Tato povinnost platí i pro všechny produkty vypěstované na půdě, kde byly čistírenské kaly aplikovány. Výsledek na sebe nenechal dlouho čekat a spotřeba takto označených produktů klesla několikanásobně. Vedlejším efektem je, že se snižuje i množství aplikovaných kalů na zemědělskou půdu.

11. Budoucnost odstraňování a recyklace fosforu v ČR

Jak bylo zmíněno na začátku této bakalářské práce, jejím cílem je zanalyzovat stávající stav metod používaných k recyklaci a odstraňování fosforu. Příloha č. 5 přináší přehled těch, kterými se tato práce zabývá. Dalším cílem je doporučení možných perspektivních technologií použitelných pro recyklaci fosforu i s ohledem na konečný vzniklý produkt recyklace. Následující podkapitoly vyjadřují pohled autora na danou problematiku.

11.1 Spotřeba hnojiv v ČR

Obecně se udává, že cca 80-90% světové produkce fosforu je použito pro zemědělské účely.

Roční spotřeba P_2O_5 v minerálních hnojivech v ČR je cca 69 411 tun při aplikaci 19,9 kg P_2O_5 na hektar zemědělské půdy. Rosenbergerová et al. (2018) uvádí, že při 50 % výtěžnosti fosforu z celkové produkce čistírenského kalu v ČR (173 709 tun) a při průměrné koncentraci fosforu v sušině odvodněného kalu 30 g/kg, může dojít k nahrazení 8–9 % používaných minerálních hnojiv. Potenciálně jde přibližně o 6 tis. tun fosforu vyjádřeného v P_2O_5 . Jak dále uvádí Resenbergerová et al. (2018) se hodnota

tohoto materiálu dá odhadnout na teoretických 50-100 milionů Kč. Tento odhad vychází z aktuální ceny běžného hnojiva DAP. Tržní cena struvitu vyrobeného na ČOV v Japonsku je 6250 Kč/t, a proto se dá tržní cena struvitu v ČR očekávat nižší než cena průmyslově vyrobených hnojiv.

Přestože aktuální trend v EU je zamezení přímé aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu a jde se spíše cestou jeho energetického využití a následné recyklace fosforu, lze s ohledem na dobré výživové parametry kalu a nepříliš dobrý stav zemědělské půdy v některých lokalitách naší země předpokládat, že poptávka po přímé aplikaci čistírenského kalu opět vzroste. Přes obecně prosazovaný názor je třeba se zabývat malými čistírnami zpracovávající vody minimálně zatížené těžkými kovy a dalšími polutanty. Vždyť lokálně mnohem udržitelnější může být aplikace takového kalu na zemědělskou půdu pro zvýšení obsahu organických látek a zlepšení absorpčních vlastností půdy z hlediska živin a půdy.

Autor práce se však přiklání k většímu zaměření na produkci struvitu nebo hnojiv z produktů vzniklých při termickém způsobu zpracování čistírenského kalu.

11.2 Aktuální stav v ČR

V odborných kruzích se živě diskutuje o technologiích pro odstraňování a recyklaci fosforu z odpadních vod, ale co je však pro ČR limitujícím faktorem je ekonomická, technologická a také odborná připravenost provozovatelů čistíren odpadních vod. Dnes je po stránce nasazených technologií v provozu pouze sušárna kalů v Karlových Varech a připravuje se projekt sušení a pyrolýzy čistírenských kalů na ČOV Trutnov a Písek. To je z aktuálně dostupných informací vše.

Velkým problémem bude zpřísnující se legislativa zvláště pro menší provozovatele ČOV v menších sídlech. V tuto chvíli nejsou sice stanoveny limity pro koncentraci fosforu ve vyčištěné odpadní vodě pro ČOV do 2000 EO, ale dá se předpokládat, že stávající limity budou rozšířeny o tuto kategorii. Na menších ČOV obecně lze očekávat problémy s nasazením dražších technologií recyklace fosforu. Zde mohou být zajímavé lokální zpracovny čistírenského kalu umístěné u velkých ČOV nebo jen pro tento účel vybavené speciální provozy viz uváděný příklad z Bavorska. Taková okresní centra, kam by se stabilizovaný kal z menších provozů vozil na zpracování. Představený model může zlepšit návratnost investice do drahých zařízení na velkých čistírnách.

Jedním z paradoxů typických pro ČR je, že jsou sice fosfáty zakázány pro běžnou potřebu domácností ve formě pracích prostředku, ale již nejsou zakázány jako detergenty v průmyslově používaných pracích prostředcích. Zároveň je možné fosfáty používat i při úpravě pitných vod, a tak fosfor dále vnášet do vodního prostředí nad rámec jejich přirozeného výskytu, zvyšovat koncentraci fosforu na čistírnách odpadních vod a následně i náklady na jeho odstranění a recyklaci.

11.3 Perspektivní procesy

Je třeba hledat udržitelné cesty s nakládáním s čistírenskými kaly. Za udržitelný způsob nakládání s čistírenskými kaly nebo biomasou vzniklou při biologickém odstraňování fosforu lze považovat jejich sušení. A to kvůli několika nesporným výhodám. Za nejvýraznější lze považovat až 70 % redukci objemu kalu, který na ČOV vzniká. Stále však není úplně vyřešen problém, jak dále nakládat s usušeným kalem, nicméně problém je velmi redukován. Další výhodou je, že usušený kal je plně hygienizován a dobře se skladuje a přepravuje. Využití usušeného kalu ve formě produktu je závislé na jeho vstupní kvalitě, ale s ohledem na nízký obsah vody (cca 10 %) a rozumné výhřevnosti jej lze využít jako paliva, nebo v zemědělství, jde-li o kal splňující předpisy použití na zemědělské půdě.

Zajímavou cestou získávání fosforu na čistírnách odpadních vod je jeho selektivní srážení do formy krystalických hnojiv z kalové vody a fugátu. I tato technologie má svá omezení týkající se hlavně limitního obsahu fosforu pro minerální hnojiva (5 %) vyplývající z vyhlášky č. 237/2017 Sb. Nejeefektivnějším místem nasazení této technologie jsou čistírny pracující v režimu zvýšeného biologického odbourávání fosforu, dále čistírny s termickou nebo mechanickou hydrolyzou a čistírny, kde již dochází k technologickým problémům se zanášením trubního vedení a strojního vybavení sítí kalového hospodářství. V uvedených případech dosahuje kalová voda vyšších koncentrací fosforu a nasazení selektivního srážení je rychlou a ekonomicky přijatelnou variantou řešení možného problému.

I v této práci zmiňovaný způsob získávání fosforu ve formě biocharu je metodou, která zároveň řeší konečnou likvidaci čistírenského kalu. Vstupní kal již musí být upraven sušením. Avšak využití biocharu je omezeno několika limitujícími faktory. Prvním je poměr vstupního podílu anorganické a organické hmoty ve zpracovávaném kalu, neboť vyšší úroveň stabilizace často zvyšuje anorganický podíl v kalu nad 50 %

a tím vyřazuje vzniklý produkt a jeho další využití. Druhým limitem této technologie je problém s likvidací těžkých kovů, který opět omezuje využití výsledného produktu v udávaných cílových oblastech jeho využití.

Z hlediska výtěžnosti je nejefektivnější variantou získávání fosforu z popela čistírenských kalů. Rosenbergerová et al. (2018) uvádí jako hlavní problém tohoto procesu ekonomiku projektů, které nejsou v současné době rentabilní a rentability lze dosáhnout pouze zvýšením plateb za likvidaci kalu v porovnání se současnými cenami. S ohledem na princip získávání fosforu z popela je zde i problém odstranění těžkých kovů ze vzniklých roztoků a nutnost původu popela z monospalování čistírenských kalů. U tohoto způsobu získávání fosforu je opět nutno zmínit i enviromentální hledisko, které je ze všech uvedených možností získávání fosforu nejvíce diskutabilní.

11.4 Čistírny odpadních vod, nebo chemické továrny?

Je nutné zdůraznit skutečnost, že základním účelem čistíren odpadních vod je čištění odpadních vod.

Protože na všech čistírnách nejde aplikovat relativně jednoduché srážení struvitu kvůli nízkým koncentracím P-PO₄, využití tohoto zbývajícího potenciálu znamená výstavbu monospaloven čistírenských kalů doplněných o technologie separace těžkých kovů. Z popsaných způsobů recyklace a odstraňování fosforu, lze však dovodit, že v budoucnu se čistírny mohou stát chemickou továrnou, která bude rovněž sušit a spalovat čistírenské kaly, separovat těžké kovy, těžit a možná vyrábět hnojiva. Zde se nabízí zásadní otázka, zda je takové jednání ekonomicky, a především enviromentálně přijatelné. Bezpečnost obsluhy při nakládání s chemickými látkami při loužení popílku je třeba také brát v úvahu.

11.5 Domácí čistírny odpadních vod

Problém odstraňování fosforu je také problémem na domácích čistírnách odpadních vod. Zde bude zřejmě nutné změnit způsob dohledu nad majiteli a parametry vyčištěné odpadní vody v domovních čistírnách odpadních vod (dále jen DČOV), protože zde často není majitel čistírny zaškolen a žije v domnění, že vše je bezúdržbové. Čistírny pak neplní správnou funkci a dochází k odtoku nečištěné splaškové vody přes čistírnu do recipientu. Nic na tom nemění ani povinnost pravidelné revize odborně způsobilou osobou zařízení v intervalu dvou let u DČOV postavených tzv. na ohlášku.

Otázkou zůstává, jak tyto bodové zdroje znečištění mohou ovlivnit fosforovou bilanci v povodích.

12. Závěr a perspektivy

Jedním z cílů práce bylo zmapování dostupných technologií, které jsou k dispozici k řešení daného problému. Podařilo se popsat biologické, fyzikálně-chemické a termické zpracování fosforu z kalové vody, čistírenského kalu a kalového popela. Jednotlivé technologie zároveň ukázaly na problémy nastávající při recyklaci fosforu. Jsou jimi nízká koncentrace zpracovávaného fosforu, znečištění zpracovávané suroviny biologickými nečistotami nebo těžkými kovy a také nízká biologická dostupnost některých vyskytujících se sloučenin fosforu. Ukazuje se také, že některé metody jsou sice efektivní, ale provozně nákladné z důvodu množství použitých chemikálií, případně dalším zpracováním meziproductů pro odstranění těžkých kovů. Příkladem takových je loužení pomocí kyselin a zásad. Dalšími představiteli provozně drahých řešení jsou termické procesy, kde se ke spotřebě chemikálií přidává i vysoká energetická náročnost. To samozřejmě zvedá cenu výsledného produktu, která se následně stává nekonkurenceschopnou.

Z biologických způsobů odstraňování fosforu je perspektivní loužení, neboť řeší problém nákladných chemikálií.

Ostatní biologické způsoby recyklace fosforu jsou vhodné spíše v případě zdrojů o nízké koncentraci fosforu.

Absorpce fosforu z odpadních vod je sice technologicky zvládnutá a nenáročná metoda i pro odpadní vody s nízkou koncentrací fosforu, nicméně zde dochází také k absorpci těžkých kovů a klesající absorpční kapacitě.

V procesu odstraňování a recyklace fosforu na konvenčních čistírnách odpadních vod je třeba urazit ještě velký kus cesty. Hlavně z pohledu legislativy a financování rozvojových projektů včetně výzkumu. Ukazuje se, že legislativa není aktivně proti snaze fosfor recyklovat, nicméně přináší zpracovatelům problémy, se kterými se musí vypořádat. Tyto legislativní překážky lze najít hlavně v případě přímé aplikace kalů nebo produktů z nich na zemědělskou půdu. Je nutné vytvořit podmínky pro provozovatele pro nasazování nových technologií. Bude nutno zřídit dotační programy, které pomohou zvláště menším provozovatelům získat finanční prostředky na nutné úpravy čistíren odpadních vod. Práce odhaluje složitost některých řešení recyklace a nutnost

vychovat odborníky do praxe, kteří budou schopni nové technologie ovládat a rozumět principům, na kterých jsou založeny.

Jako perspektivní procesy k dalšímu zkoumání a případnému následnému zpracování v diplomové práci se jeví biologické odstraňování fosforu loužením a pyrolýza. Případně porovnání obou procesů, reálná aplikační připravenost, vhodnost pro konkrétní nasazení a ekonomické náklady spojené s jedním nebo druhým procesem.

13. Přehled literatury a použitých zdrojů

Odborné publikace:

Adam Ch., 2009: SUSAN - Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery - Final Activity Report (online) [cit. 2019.01.09], dostupné z http://www.eugris.info/downloads/susan-final-activity-report_for%20publication_draft.pdf .

Adam Ch., Eicher N., Hermann L., Herzel H., Mallon J., Schaaf M., Stemann J., 2015: Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency (online) [cit. 2019.01.09], dostupné z http://p-rex.eu/uploads/media/P-REX_D4_1_Comparative_review_of_ash_processes.pdf .

Amann A., Zoboli O., Krampe J., Rechberger H., Zessner M., L. Egle L., 2018: Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. Resources, Conservation and Recycling Volume 130. P.127-139.

Boutoussov M., 2009: Thermal process for separating heavy metals from ash in agglomerated form (online) [cit. 2019.02.01], dostupné z <https://patentimages.storage.googleapis.com/80/18/72/ec82141294913f/US20090183543A1.pdf> .

Cordell D., Drangert J. O., White S., 2009: The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change Volume 19. P. 292-305.

Cordell D., Neset Schmid T., Prior T., 2012: The phosphorus mass balance: identifying 'hotspots' in the food system as a roadmap to phosphorus security. Current Opinion in Biotechnology Volume 23, Issue 6. P. 839-845.

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

Donatello S., Tong D., Cheeseman C., 2010: Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA) (online) [cit. 2019.02.02], dostupné z https://www.researchgate.net/publication/43533927_Production_of_technical_grade_phosphoric_acid_from_incinerator_sewage_sludge_ash_ISSA .

Egle L., Rechberger H., Zessner M., 2015: Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. Resources, Conservation and Recycling Volume 105, Part B. P. 325-346.

- Fagbohungbe M., Herbert B., Hurst L., Ibeto C., Li H., Usmani S., Semple K. 2017: The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion. *Waste Management* Volume 61. P. 236-249.
- Fiala D., Fučík P., Hruška J., Rosendorf P., Simon O., 2013: Fosfor v centru pozornosti. *Vodní hospodářství ročník 63, číslo 8*. S. 247-250.
- Fierro S., Sánchez-Saaverda M., Copalcúa C., 2008: Nitrate and phosphate removal by chitosan immobilized *Scenedesmus*. *Bioresource Technology* Volume 99, Issue 5. P.1274-1279.
- Hasan R. M., Chakrabarti R., 2009: Use of algae and aquatic macrophytes as feed in small-scale aquaculture: a review (online) [cit. 2020.01.19] dostupné z <https://www.researchgate.net/publication/288653588> Use of algae and aquatic mcrophytes as f eed in small-scale aquaculture a review .
- Holba M., Plotěný M., Maršálek B., Maršálková E., 2012: Klady a zápory technologických procesů pro recyklaci a odstranění fosforu z povrchových a odpadních vod (online) [cit. 2019.03.01], dostupný z <https://www.asio.cz/cz/79.klady-a-zapory-technologickych-procesu-pro-recyklaci-a-odstraneni-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>.
- Kataki S., West H., Clarke M., Baruah D. C., 2016: Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. *Resources, Conservation and Recycling* Volume 107. P. 142-156.
- Kos M., 2016: Použití pyrolýzy k produkci hnojiva z čistírenských kalů (online) [cit. 2019.03.05.], dostupné on-line: http://www.cpga.cz/files/prednasky/1603_Kos_Pyrololyza_hnojiva_fulltext.pdf .
- Krüger O., Adam Ch., 2017: Phosphorus in recycling fertilizers - analytical challenges. *Environmental Research* (online) [cit. 2019-03-01], dostupné z <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935117303869>.
- Lewin B., Krebs E. J., Kilpatrick T. S., Goldstein S. E., 2009: *Lewin's genes X. Jones and Bartlett Learning*, 960 s.
- Melia P., Cundy B. A., Sohi P. S., Hooda S. P., Busquets R., 2017: Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere* Volume 186. P. 381-395.

Nieminen J., 2010: Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge (online) [cit. 2019.03.04], dostupné z https://www.sciencetheearth.com/uploads/2/4/6/5/24658156/2010_nieminen_phosphorus_recovery_and_recycling_from_municipal_wastewater_sludge.pdf .

Peng L., Dai H., Wu Y., Peng Y., Lu X., 2018: A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere* Volume 197. P. 768-781.

Petzet S., Peplinski B., Cornel P., 2012: On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research* Volume 46, Issue 12. P. 3769–3780.

Pratt Ch., Parsons A. S., Soares A., Martin D. B., 2012: Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology* Volume 23, Issue 6. P. 890-896.

Priha O., Sarlin T., Blomberg P., Wendling L., Mäkinen J., Arnold M., Kinnunen P., 2014: Bioleaching phosphorus from fluorapatites with acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy* Volume 150. P. 269-275.

Rapf M., Raupenstrauch H., Cimatoribus C., Kranert M., 2012: Thermo-Chemical Approach for the Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge (online) [cit. 2019.04.01.], dostupné z http://www.vivis.de/phocadownload/2012_wm/2012_WM_691_698_Rapf.pdf .

Reijnders L., 2014: Phosphorus resources, their depletion and conservation: a review. *Resources. Conservation and Recycling* Volume 93. P. 32-49.

Richter M., 2007: Chemie a technologie sloučenin fosforu (online) [cit. 2019.04.16], Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt1/Chemie_a_tecnologie_sloucenin_fosforu.pdf.

Rosenbergová R., Chudoba P., Beneš O., Soukup B., Todt V., 2018: Jak na P – budoucí trendy a realita. *Nové metody a postupy provozování ČOV*. Moravská Třebová, 2018, s. 12–23.

Roy D. E., 2017: Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. *Ecological Engineering* Volume 98. P.213-227.

Sartorius C., von Horn J., Tettenborn F., 2012: Phosphorus Recovery from Wastewater – Expert Survey on Present Use and Future Potential (online) [cit. 2019.02.02] dostupné z

https://www.researchgate.net/publication/230571417_Phosphorus_Recovery_from_Wastewater-Expert_Survey_on_Present_Use_and_Future_Potential .

Sengupta S., Nawaz T., Beaudry J., 2015: Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. Current Pollution Reports (online) [cit. 2020.02.03], dostupné z <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s40726-015-0013-1.pdf> .

Shilton A., Powell N., Guieysse B., 2012: Plant based phosphorus recovery from wastewater via algae and macrophytes. Current Opinion in Biotechnology Volume 23, Issue 6. P. 884-889.

Sperling M., 2009: Wastewater characteristics, treatment and disposal (online) cit [2020.01.19] dostupné z <https://www.iwapublishing.com/sites/default/files/ebooks/9781780402086.pdf> .

Šálek M., Harabiš F., 2015: Obecná ekologie. ČZU, Praha, 146 s. nepublikováno.

Šereš M., Lhotský O., Sýkorová E., Hudcová T., 2014: Poloprovozní ověření možnosti recyklace nutrientů z odpadní vody z chovu prasat ve formě struvitu (online) [cit. 2019.04.07.], dostupné z www.odpadoveforum.cz/TVIP2014/dokumenty/prezentace/214.ppt .

Tharavathy NC., Krishnamoorthy M., Hosetti B., 2013: Oxidation Pond: A Tool for Wastewater Treatment (online) [cit. 2020.03.15.] dostupné z <http://www.rroj.com/open-access/oxidation-pond-a-tool-for-wastewater-treatment-1-4.pdf> .

Ye Y., Ngo H., Guo W., Liu Y., Li J., Zhang X., Jia H., 2017: Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. Science of The Total Environment Volume 576. P. 159-171.

Yuan Z., Pratt S., Batstone D., 2012: Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. Current Opinion in Biotechnology Volume 23, Issue 6. P. 878-883.

Legislativní zdroje:

Směrnice Rady 91/271/EHS, o čištění městských odpadních vod.

Směrnice Rady 91/676/EHS, o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů.

Směrnice Rady 1999/31/ES, o skládkách odpadů.

Směrnice evropského parlamentu a Rady (ES) č 98/2008, o odpadech a o zrušení některých směrnic.

Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do povrchových vod a do kanalizací a o citlivých oblastech v platném znění.

Zákon č.156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd, v platném znění.

Zákon č.169/2013 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, v platném znění.

Vyhláška č.93/2016 Sb., o Katalogu odpadů, v platném znění.

Vyhláška č.237/2017 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č.474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, v platném znění.

Vyhláška č.252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Vyhláška 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 s nakládáním s odpady, v platném znění.

Vyhláška č.341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady v platném znění.

Vyhláška č.383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady v platném znění.

Vyhláška č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě v platném znění.

Vyhláška č.474/2001 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva v platném znění.

Internetové zdroje:

Evropská komise ©2017: Critical raw materials (online) [cit. 2019.01.19], dostupné z http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en .

Chemische Fabrik Budenheim KG ©2016: Recovery of phosphorus from sewage sludge (online) [cit.2019.03.23.], dostupné z https://www.budenheim.com/fileadmin/user_upload/Downloads/article/ExtraPhos_EN_2016-07-07.pdf .

Ministerstvo životního prostředí ©2019: Návrh zákona o odpadech (online) [cit. 2020.02.02.], dostupné z <https://apps.odok.cz/veklep-detail?pid=KORNBB3C7RKS> .

REMONDIS Aqua GmbH & Co. KG ©2016: Treating industrial wastewater and conserving natural resources with our patented REPHOS® process (online) [cit.2019.03.23], dostupné z <http://www.remondia-aqua.com/en/aq/latest-news/new-processes/>.

Schweizerische Eidgenossenschaft ©2015: Bericht über die Ergebnisse der Anhörung (online) [cit. 2019.01.09], dostupné z <https://www.admin.ch/gov/de/start/dokumentation/medienmitteilungen.msg-id-59785.html> .

Světová banka ©2019: Cena za tunu fosfátové rudy (online) [cit. 2019.01.09], dostupné z <http://pub-docs.worldbank.org/en/927931551717534246/7e8baa647874950492632262090.pdf> .

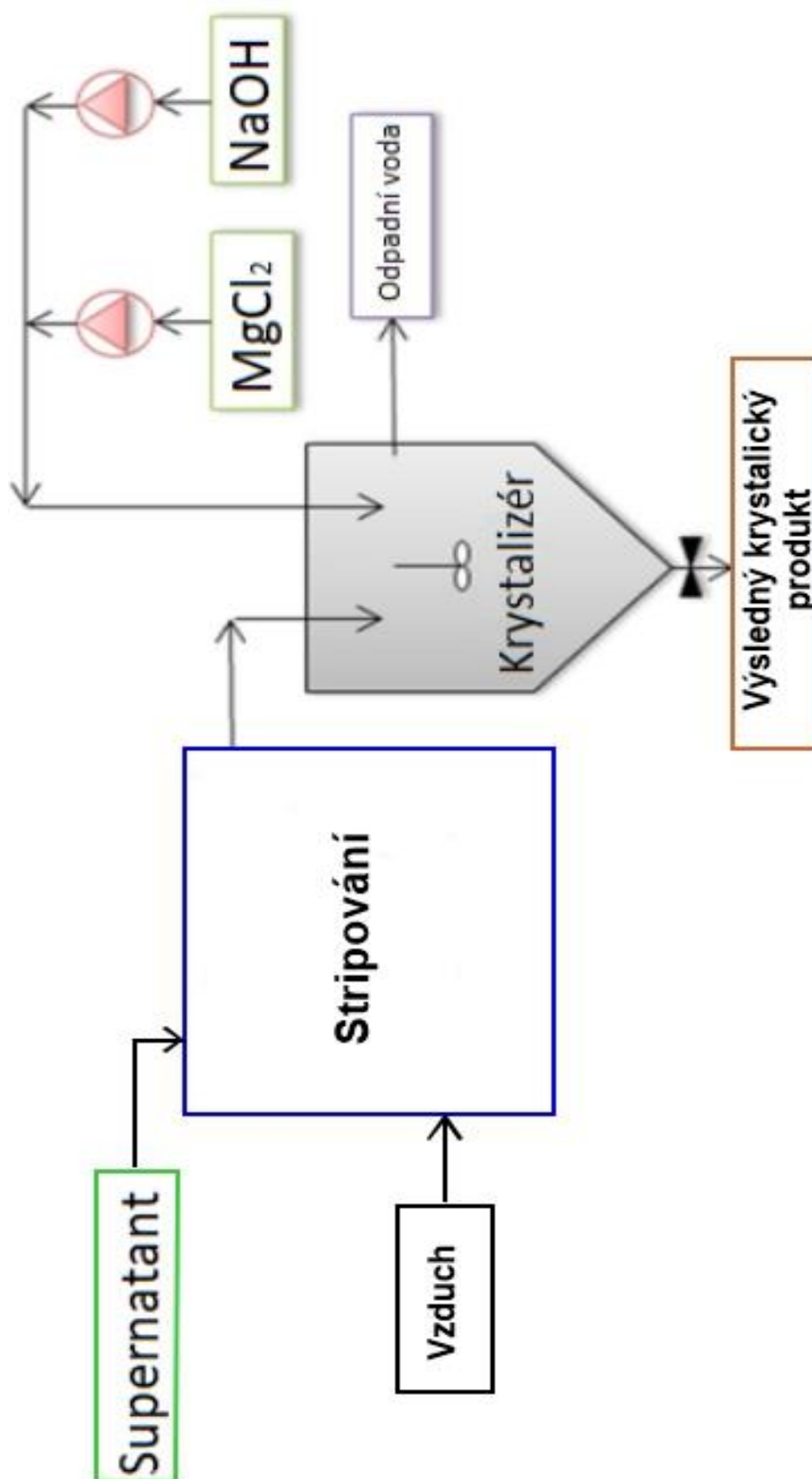
Ostatní zdroje:

Tůmová B., 2014: Fosfor ve výživě člověka (online) [cit. 2019.02.01.], dostupné z https://is.muni.cz/th/ziuxb/Tumova_bakalarska_prace.pdf .

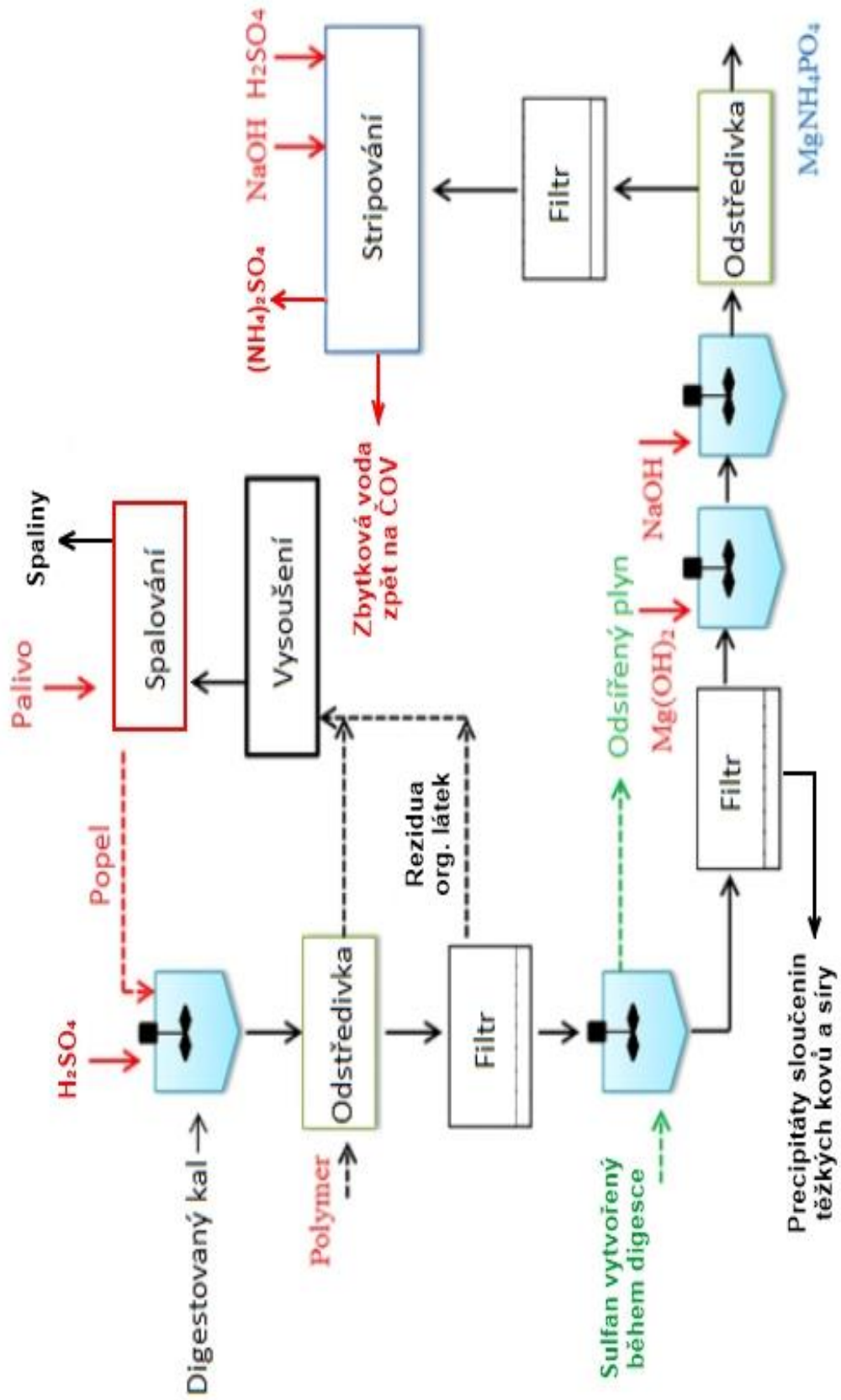
TVN 758090: Hygienizace kalů v čistírnách odpadních vod. Hydroprojekt CZ, Praha, 2004, 15 s.

14. Přílohy

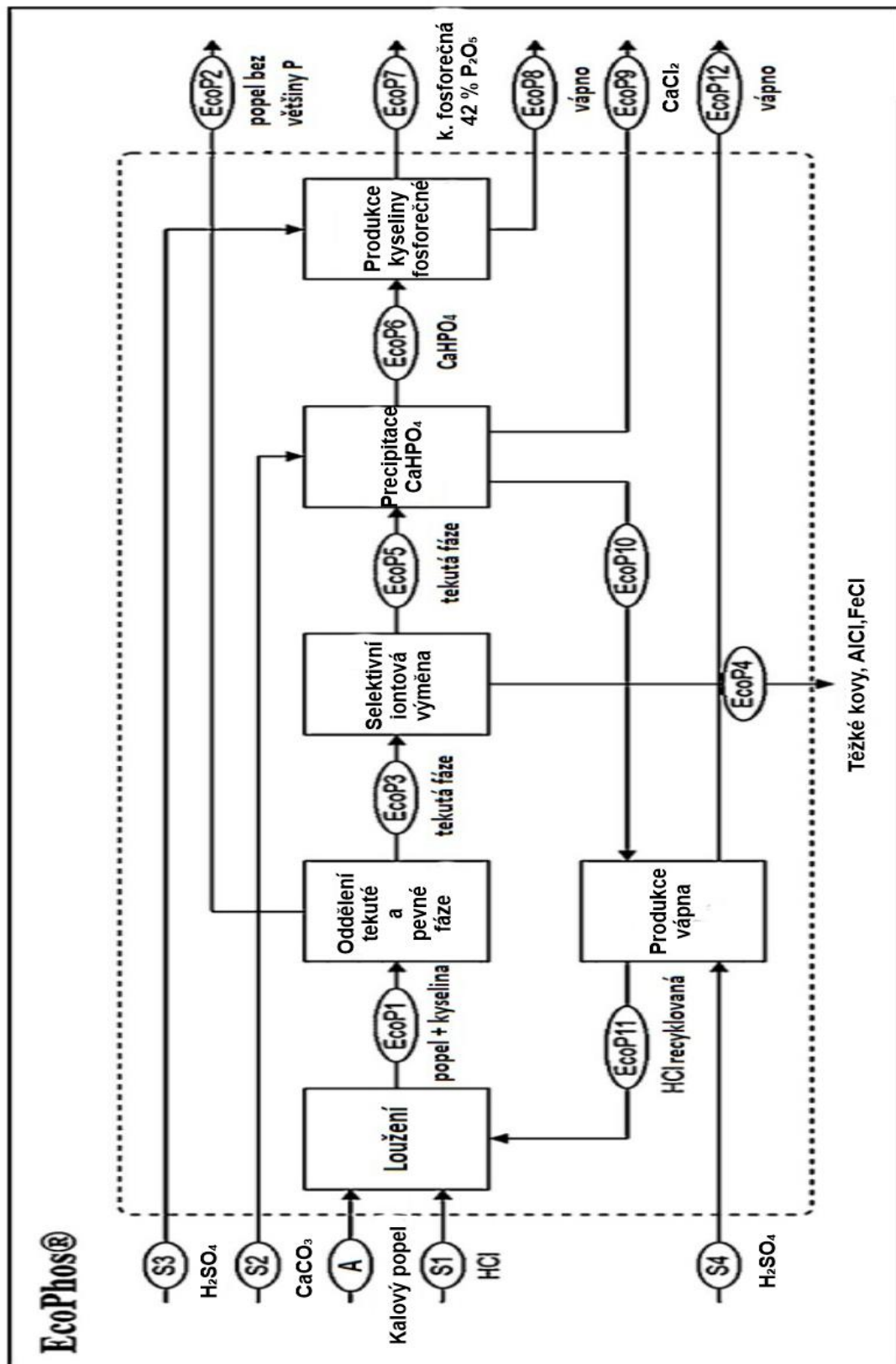
Příloha č. 1: Schéma procesu Nuresys dle Ye et al. (2017).



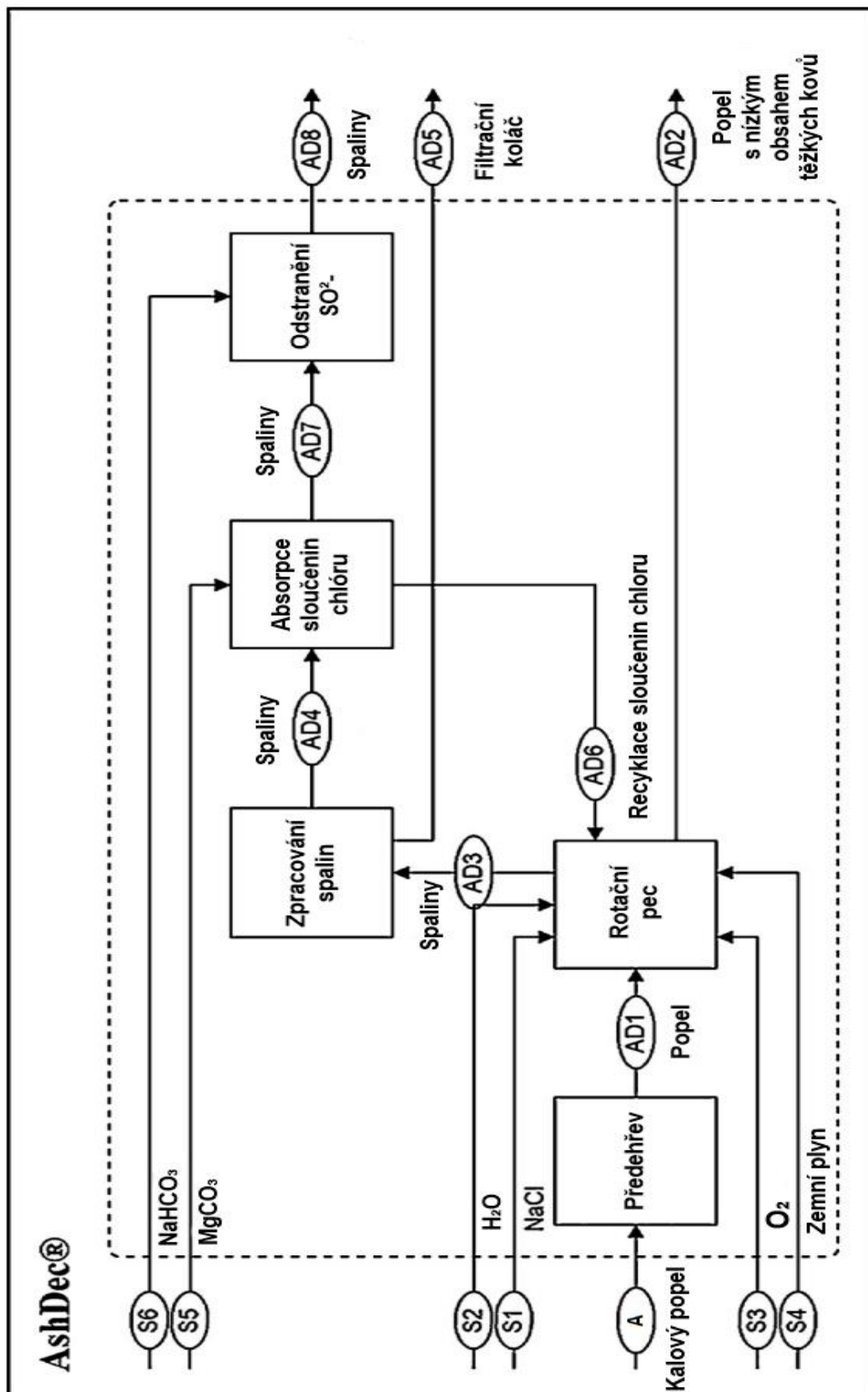
Příloha č. 2: Schéma procesu Seaborne dle Ye et al. (2017).



Příloha č. 3: Schéma procesu EcoPhos dle Egle et al. (2015).



Příloha č. 4: Schéma procesu AshDec dle Egle et al. (2015).



Příloha č. 5: Přehled metod používaných k recyklaci a odstraňování fosforu.

