

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Možnosti získávání fosforu z čistírenského kalu
Bakalářská práce**

Tereza Boháčová

Ochrana krajiny a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce Ing. Pavel Švehla, Ph.D.

© 2023/2024 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

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

V Praze dne 22.4. 2024

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Pavlu Švehlovi, Ph.D. za roli vedoucího mé bakalářské práce, za cenné rady a komentáře a za trpělivost při vysvětlení nejasné problematiky. Tvorba bakalářské práce byla součástí aktivit spojených s řešením projektu TAČR číslo SS07020258. Děkujeme poskytovateli dotace za finanční podporu. Nakonec bych chtěla poděkovat svým blízkým za velkou oporu, kterou mi během psaní dávali.

Možnosti získávání fosforu z čistírenského kalu

Souhrn

Existuje mnoho způsobů, jak získat fosfor z čistírenských kalů. Mnohé z nich byly již postupně zařazeny do praxe. Avšak většina je stále v laboratorním stádiu. Fosfor je velmi důležitý pro růst rostlin a tedy nedílnou součástí zemědělské výroby, leč v přírodě ubývá. Fosfor je v odpadních vodách považován za nežádoucí látku, kterou je potřeba odstranit. Pokud by nebyl odstraněn a vrátil by se spolu s vyčištěnou vodou do recipientu, jeho nadměrná koncentrace by vedla k eutrofizaci vody, a to by v důsledku změn probíhajících v recipientu postupně vedlo k odebrání kyslíku z vodního prostředí a omezení možností výroby pitné vody.

V této práci byly popsány způsoby, kterými je možné fosfor získat. Mezi nejznámější způsoby odstraňování fosforu patří fyzikálně – chemické a biologické metody, které se v praxi využívají současně. Fyzikálně – chemické metody využívají chemické dávkování, což je nákladné a má špatný dopad na životní prostředí. Avšak existují šetrnější metody, které jsou považovány za udržitelnější a k přírodě šetrnější. Srážení struvitu či absorpce pomocí polymerů. Biologické metody nepoužívají chemikálie a netvoří anorganické kaly, ale nedokáží získat fosfor z odpadních vod, pokud se vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. Mezi biologické metody patří odstraňování pomocí mikroorganismů, zejména tzv. zvýšené biologické odstraňování fosforu z odpadních vod, kdy mikroorganismy akumulují fosfor ve formě polyfosfátů. Tato metoda je považována za nejekonomičtější a nejúčinnější způsob odstraňování fosforu. V práci byly také presentovány alternativní metody pro získávání fosforu z čistírenských kalů a vod, mezi které patří, získávání magnetického vivianitu, termochemický proces síranu sodného a spolu s dalšími i hydrotermální odstraňování fosforu.

Fosfor je možné získat, jak z odpadních vod, tak i z čistírenských kalů, přičemž z čistírenského kalu je zisk větší. Čistírenský kal se při odvodňování dělí na kalovou vodu a odvodněný kal. Na získávání fosforu se používají jiné metody pro kalové vody a jiné pro odvodněný kal. Pro kalové vody se používají metody srážecí a krystalizační ve formě fosforečnanu hořečnatu-amonného, fosforečnanu vápenatého či struvitu. Avšak z kapalné fáze je možné získat menší množství fosforu, než z pevné části. Pevná část se může zpracovávat spalováním, při kterém vzniká popel, ze kterého je možné získat 70 – 98 % fosforu, původně obsaženého v čistírenském kalu. Popel se dá použít přímo, jako hnojivo, pokud by se odstranily všechny nežádoucí látky. Další metody zpracování popela jsou hydrometalurgická, pyrometalurgická, elektrotermická či metody pomocí pyrolýzy. Nevýhodou elektrotermické metody jsou velké náklady na energii. Naopak výhodou u hydrometalurgické metody je zisk velkého množství fosforu původně obsaženém v čistírenském kalu.

Dále byl v této bakalářské práci popsán i koloběh fosforu v čistíreně odpadních vod od vstupu, až po zisk fosforu z odpadní vody. Při získávání fosforu z čistírny odpadních vod se všechny čistírny potýkají s kontaminanty a nejrůznějšími nežádoucími látkami, které by při aplikaci na zemědělskou půdu mohly poškodit vegetaci či přímo znečistit prostředí, jako organické a nerozpuštěné sloučeniny, těžké kovy, patogeny či pesticidy které je nutné odstranit.

Klíčová slova: čištění odpadních vod, čistírenský kal, fosfor, recyklace, environmentální rizika.

The possibilities of gaining of the phosphorus from sewage sludge

Summary

There are many ways to recover phosphorus from sewage sludge. Many of them have already been gradually put into practice. However, most are still in the laboratory stage. Phosphorus is very important for plant growth and therefore an integral part of agricultural production, but it is decreasing in nature. Phosphorus in wastewater is considered an undesirable substance that needs to be removed. If it was not removed and returned together with the purified water to the recipient, its excessive concentration would lead to eutrophication of the water, and this, as a result of the changes taking place in the recipient, would gradually lead to the removal of oxygen from the aquatic environment and the limitation of the production of drinking water.

The methods by which phosphorus can be obtained were described in this work. Among the best-known methods of phosphorus removal are physical-chemical and biological methods, which are used simultaneously in practice. Physical - chemical methods use chemical dosing, which is expensive and has a bad impact on the environment. However, there are gentler methods that are considered more sustainable and kinder to nature. Precipitation of struvite or absorption using polymers. Biological methods do not use chemicals and do not form inorganic sludge, but cannot recover phosphorus from wastewater if it is present in very low concentrations. Biological methods include removal using microorganisms, especially the so-called enhanced biological removal of phosphorus from wastewater, when microorganisms accumulate phosphorus in the form of polyphosphates. This method is considered to be the most economical and effective way to remove phosphorus. Alternative methods for obtaining phosphorus from sewage sludge and water were also presented in the thesis, which include the extraction of magnetic vivianite, the thermochemical process of sodium sulfate and, together with others, the hydrothermal removal of phosphorus.

Phosphorus can be obtained both from wastewater and sewage sludge, with the profit being greater from sewage sludge. During dewatering, sewage sludge is divided into sludge water and dewatered sludge. For obtaining phosphorus, different methods are used for sludge water and another for dewatered sludge. Precipitation and crystallization methods in the form of magnesium-ammonium phosphate, calcium phosphate or struvite are used for sludge waters. However, it is possible to obtain a smaller amount of phosphorus from the liquid phase than from the solid part. The solid part can be processed by incineration, during which ash is produced, from which it is possible to obtain 70-98% of the phosphorus originally contained in sewage sludge. The ash can be used directly as a fertilizer if all undesirable substances are removed. Other ash processing methods are hydrometallurgical, pyrometallurgical, electrothermal or methods using pyrolysis. The disadvantage of the electrothermal method is the high cost of energy. Conversely, the advantage of the hydrometallurgical method is the gain of a large amount of phosphorus originally contained in sewage sludge.

Furthermore, this bachelor's thesis also described the cycle of phosphorus in the wastewater treatment plant from the input to the gain of phosphorus from the wastewater. When extracting phosphorus from a wastewater treatment plant, all treatment plants deal with contaminants and various undesirable substances that, when applied to agricultural land, could damage vegetation or directly pollute the environment, such as organic and undissolved compounds, heavy metals, pathogens or pesticides that must be removed.

Keywords: wastewater treatment, sewage sludge, phosphorus, recycling, environmental

Obsah

1	Úvod	8
2	Cíl práce	9
3	Fosfor	10
3.1	Nedostatek a nadbytek fosforu u rostlin	11
3.1.1	Biologická dostupnost fosforu v čistírenském kalu/popelu	11
3.2	Primární zdroje fosforu	12
3.3	Sekundární zdroje fosforu	13
3.3.1	Fosfor z trusu hospodářských zvířat	13
3.3.2	Fosfor z potravinářských odpadů	14
3.3.3	Fosfor z čistírenských kalů a odpadních vod	14
4	Typy odpadních vod	15
4.1	Splaškové vody	15
4.2	Městské odpadní vody	15
4.3	Dešťové odpadní vody	16
4.4	Průmyslové odpadní vody	16
5	Struktura čistírny odpadních vod	16
5.1	Předčištění	17
5.2	Primární čištění	18
5.3	Sekundární čištění	18
5.4	Terciální čištění	18
5.5	Odstraňování fosforu z odpadních vod	18
5.5.1	Fyzikálně – chemické odstraňování fosforu	19
5.5.2	Biologické odstraňování fosforu	20
5.6	Kalové hospodářství	21
5.7	Stabilizace čistírenského kalu	21
5.7.1	Anaerobní stabilizace	22
5.7.2	Aerobní stabilizace	22
5.8	Kontaminanty vyskytující se v čistírenském kalu	22
5.9	Hygienizace čistírenského kalu	23
6	Způsoby recyklace fosforu z kalu	23
6.1	Vliv koncentrací a typu kyseliny použité pro vyluhování fosforu z čistírenských kalů	23
6.2	Recyklace fosforu z kalové vody	24
6.3	Recyklace fosforu z popela	25
6.3.1	Hydrometalurgická metoda	26
6.3.2	Pyrometalurgická metoda	26
6.4	Recyklace fosforu pomocí pyrolýzy	27

7	Alternativní přístupy pro získávání fosforu	28
7.1	Mokrý loužení a srážení struvitu	28
7.2	Získávání magnetického vivianitu	29
7.3	Zplyňování taveniny kalu	29
7.4	Termochemický proces síranu sodného	29
7.5	Obnova bílého fosforu.....	30
7.6	Hydrotermální odstraňování fosforu	30
7.7	Zplyňování superkritické vody	31
7.8	Alternativní metody ve vývoji.....	31
8	Ekonomické a enviromentální dopady při využívání čistírenských kalů a odpadních vod	32
8.1	Zemědělské využití z ohledu aplikace kalu na půdu	32
8.2	Spalování kombinované s obnovou fosforu	32
8.3	Enviromentální indikátory	33
8.4	Ekologické inženýrství pro obnovu a recyklaci fosforu	33
9	Závěr	34
10	Seznam citací	35
11	Seznam citací obrázků:.....	44
12	Seznam obrázků	45

1 Úvod

Čistírenské kaly obsahují velké množství živin, které se dají použít pro výživu rostlin. Avšak také obsahují nežádoucí látky, které by vedly při přímé aplikaci na rostliny k jejich poškození. Čistírenský kal je považován za slibný zdroj fosforu, protože je obohacený o 2–3 % fosforu na sušinu. Diskutuje se, že kal lze použít jako hnojivo. Ne však v prvotním stavu, z důvodu obsahu škodlivých látek, jako například patogenů, biologicky neodbouratelných organických sloučenin, těžkých kovů a zárodečných buněk parazitů (Zhu 2022).

V zemích, ve kterých probíhá intenzivní zemědělství, nalezneme půdy s nedostatkem organických látek. Proto čistírenské kaly, které aplikujeme na zemědělskou půdu dodají důležité organické látky spolu s fosforem a dusíkem. Je však důležité předtím kal zpracovat (Chudoba et al. 1991).

Zásoby fosforu v přírodě se zmenšují, dochází k nedostatečné obnově fosfátových hornin v důsledku zvyšování globální populace a požadavků na zemědělskou výrobu. Evropská komise přidala v roce 2014 fosfátové horniny na seznam kritických surovin. Celosvětová spotřeba hnojiv činí přibližně 10 kg P/ha/rok. Tento odhad se může lišit podle regionů. V roce 2017 byla spotřeba fosforečných hnojiv kolem 1,34 mil. tun (Kwapinski et al. 2021). Z tohoto důvodu musíme hledat alternativní řešení pro získávání fosforu. Sekundární získávání fosforu z čistírenských kalů se nabízí jako dobrá alternativa. Fosfor je nejen důležitý pro životní funkce organismů, ale také je součástí hnojiv pro produkci potravin. Pro zemědělskou výrobu mají fosforečná hnojiva velký význam. Zemědělský systém by se bez nich jen stěží obešel. Fosfor podporuje růst plodin. To znamená, že podporuje i růst řas a sinic ve vodním prostředí. Při nadměrném množství fosforu ve vodním prostředí dojde k přemnožení řas a sinic, které by mohou být toxické. To vyvolá zhoršení kvality vody a celkovou nerovnováhu v ekosystému (Howarth 2023).

Pokud by byla odpadní voda vrácena zpět do přírody bez odstranění fosforu, mohla by dojít k přemnožení řas a sinic a jejich koncentrace způsobit nebezpečí eutrofizace (Foy 2005).

Podmínkou pro použití čistírenského kalu na zemědělskou půdu je obsah náležitých množství dusíku (N), fosforu (P), draslíku (K) organických látek a esenciálních stopových prvků. Čistírenský kal může zvýšit výnos sušiny plodin a zlepšit fyzikální vlastnosti půdy, jako je například: zadržování vody, stabilita agregátu, pórovitost nebo objemová hmotnost (Wang et al. 2008).

V čistírenském kalu se fosfor vyskytuje s různou dostupností pro rostliny. Proto je nutné použít náležitých přístupů pro získání fosforu, aby byla možná aplikace kalu na zemědělskou půdu (Kahiluoto et al. 2015). Existuje mnoho způsobů zpracování kalu za účelem získávání fosforu v relativně čisté formě, které se objevily v posledních letech. Jedná se převážně o fyzikálně – chemické způsoby, které velmi pokročily ve svém vývoji, dále pak o biologické způsoby, které se ve velkém měřítku nepoužívají, jelikož se stále vyvíjejí, ale zato mají velký potenciál pro svou šetrnost k životnímu prostředí. Jako nejefektivnější způsob zpětného získání fosforu je možno označit kombinaci biologických, chemických a fyzikálních metod s tepelným zpracováním (Witek-Krowiak et al. 2022).

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo vytvoření literární rešerše na téma "Možnosti získávání fosforu z čistírenského kalu". Obsahuje přehled metod odstraňování sloučenin fosforu z odpadních vod s hlavním důrazem na zakomponování těchto látek do čistírenského kalu. Dále obsahuje možnosti využití fosforu obsaženého v čistírenském kalu. Zohlednění případných problémů spojených s využitím čistírenského kalu jako zdroje fosforu zejména z pohledu omezené aplikovatelnosti jednotlivých postupů a z pohledu ochrany životního prostředí.

3 Fosfor

Již v minulosti se fosfor používal jako hnojivo při náhodném hnojení ve formě rostlinné a živočišné biomasy a dalších přírodních materiálů. V 19. století anglický zemědělec Arthur Young popsal pokusy, při nichž hodnotil širokou škálu materiálů, pro potenciální použití, jako hnojivo. Pro svůj výzkum zkoušel používat například drůbeží kosti, dřevěné uhlí a dokonce i střešní prach. Zjistilo se, že kosti rozpuštěné pomocí kyseliny sírové zvýší dostupnost fosforu pro rostliny. Z důvodu nedostatku kostí byl výzkum zaměřen na fosfáty obsažené v horninách. Anglický zemědělský vědec John Bennet Lawes získal první patent pro využití fosforečnanů, které byly upraveny pomocí kyseliny, a jejich využití, jako zdroje fosforu pro rostliny (Barker & Pilbeam 2006).

Fosfor je velmi důležitá makroživina, patřící mezi neobnovitelné zdroje, které jsou nezbytné pro lidský život. Evropa je jedním z regionů, kde můžeme nalézt zásoby fosfátové rudy, avšak těchto zásob ubývá. Proto je nutné jeho získání i z jiných sekundárních zdrojů, jako je například zpětné získávání z odpadních vod. Recyklace fosforu je cílem politiky EU, která se snaží snížit závislost na dovozu a uspokojit poptávku (Golroudbary et al. 2020).

Nerovnováha fosforu v přírodě stále roste. Fosfor má tendenci zůstávat v blízkosti zdrojů emisí. Mnohdy je absorbován v půdě, kde se akumuluje, jako solné minerály.

Nevyvážený poměr fosforu v půdě může ovlivnit chemické složení plodin, které může mít dopad na lidské zdraví (Peñuelas & Sardans 2022).

Fosfor je potřebný pro život všech živých organismů. Účastní se téměř každého biologického procesu a patří mezi biogenní prvky spolu s dusíkem, kyslíkem, uhlíkem či vodíkem. Je stavebním materiálem pro DNA a RNA, kde je součástí kovalentních vazeb. Také je nepostradatelný pro přenos energie v buňkách a v membránových strukturách. Nejvýznamnější organické látky obsahující fosfor jsou adenosindifosfát (ADP) a adenosintrifosfát (ATP). Bez nich by nebyl možný život. ADP řadíme mezi aktivátory katabolických cyklů, kam patří například citrátový cyklus. Patří mezi základní buněčné metabolity a označuje se jako makromolekulární látky, které vstupují do metabolismu. ATP řadíme mezi inhibitory těchto drah. Slouží pro uchování volné chemické energie v buňce, tedy dodává energii pro mnoho procesů v živých buňkách (Národní zdravotnický informační portál 2020).

Energie se uvolňuje při odštěpení koncového fosfátu z ADP nebo ATP. Procesu odehrávajícímu se v rostlinách se říká fosforylace. Část energie získané fotosyntézou se zachovává fosforylací ADP za vzniku ATP v procesu zvaném fotofosforylace (Barker & Pilbeam 2006). Rovněž můžeme fosfor nalézt uložený v buňkách ve formě poly-fosforečnanů, jako energetickou rezervu. Je nezbytný pro průběh regeneračních procesů metabolismu v buňkách. Fosfáty jsou strukturní složkou fosfolipidů, nukleových kyselin, nukleotidů, koenzymů, a fosfoproteinů. Fosfolipidy jsou důležité pro strukturu membrán. Nukleové kyseliny genů a chromozomů přenášejí genetický materiál z buňky do buňky. Co se týče těla živočichů, můžeme fosfor nalézt v nervech nebo například játrech.

V přírodě můžeme fosfor nalézt pouze ve vázané formě, kvůli své reaktivnosti. Zejména, bílý fosfor je reaktivní s kyslíkem. Nejčastěji se vyskytuje v nejvyšším oxidačním stavu (+5), jako tomu je ve fosforečnanech nebo v organofosforových sloučeninách (Protasiewicz 2018).

Organické formy fosforu mají velkou převahu například v půdách či vodních systémech. Dále se nachází ve formě fosforitu nebo fluoroapatitu. Fosfor můžeme nalézt ve třech alotropických modifikacích. Ty se mohou vyskytovat v mnoha různých strukturních formách, které mají odlišné vlastnosti. Všechny formy jsou hydrofobní, což znamená, že nejsou rozpustné ve vodě.

Fosfor je nepostradatelný v zemědělství pro růst rostlin. Je základní složkou pro fosforečná hnojiva, nedá se nahradit jinou sloučeninou (Howarth 2023).

Fosfor je v rostlinách využíván v nejvyšším možném oxidačním stupni, zpravidla v hydratované formě, jako hydrogenfosforečnany respektive dihydrogenfosforečnany. Rostliny nejčastěji přijímají H_2PO_4^- nebo HPO_4^{2-} , podle pH půdy. Za určitých podmínek je možné, aby rostliny využívaly rozpuštěné organické fosfáty. Ortofosforečnany mohou být kondenzovány za vzniku polyfosforečnanů vázaných na kyslík. Tyto vlastnosti fosfátů vytvářejí ve vodě stabilní anhydridy a estery, které jsou důležité pro ukládání a přenos energie (Barker & Pilbeam 2006).

3.1 Nedostatek a nadbytek fosforu u rostlin

Fosfor se v zemědělství využívá, jako živina pro rostliny, jeho nedostatek se projevuje potlačením růstu a zráním rostlin. Rostliny jsou většinou zakrslé, ale neprojevují se u nich listové příznaky, které se mohou projevovat při nedostatku dalších živin. Stonky a listy jsou krátké a štihlé, tmavě zeleně zbarvené či do červena až tmavě fialova. Trvalý nedostatek fosforu pravděpodobně způsobí menší velikost plodů a omezenou sklizňovou hmotnost zeleniny. Může se projevit chloróza nebo nekróza starších listů z důvodu pohyblivosti fosforu v rostlinách ze starých do mladých listů. Nejčastějšími příznaky nadbytku fosforu jsou nedostatky mikroživin vyvolané fosfáty, zejména nedostatek zinku a mědi (Barker & Pilbeam 2006).

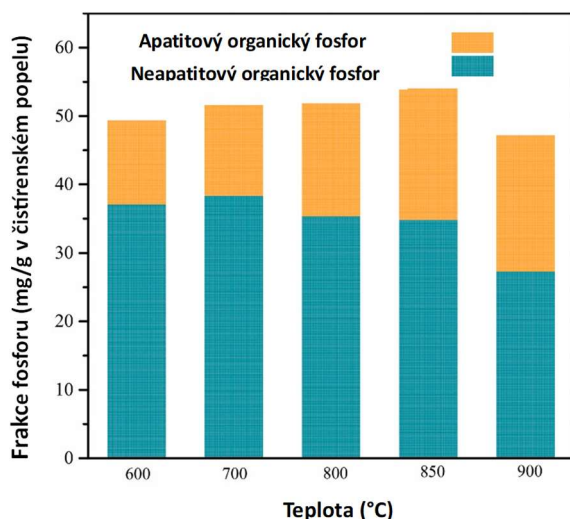
Pokud rostlina nemá dostatečný přísun fosforu, začne ho používat méně a zajistí snadnější příjem, nejčastěji pomocí morfologických změn. Například se tvoří kořenové vlásky pro mechanické hledání. Pomocí těchto způsobů se mění dostupnost fosforu v půdě a z organické formy se uvolňuje ortofosfát, který má dobrou dostupnost pro rostliny. Pokud dojde k momentu, kdy pro rostliny není dostatečné množství fosforu, může docházet k jevu, který se nazývá fosfatázová aktivita, neboli se uvolňuje enzym fosfatázy do půdy, která je jednou z mechanických reakcí, které mohou při nedostatku nastat. Během této zpětné odezvy dochází k mineralizaci organického fosforu. Touto metodou se zvýší dostupnost fosforu pro rostliny a půdní organismy. V půdě se fosfor často vykytuje ve vysoké koncentraci, avšak s omezenou dostupností. To vedlo k tomu, že přidávání hnojiv přesahovalo požadavky rostlin pro udržení optimální produkce plodin, což vedlo k akumulaci zbytkového fosforu v půdě (Janes-Bassett et al. 2022).

3.1.1 Biologická dostupnost fosforu v čistírenském kalu/popelu

Kromě rozdělení fosforu v kalech na organický a anorganický fosfor se dá rozdělit na apatitový anorganický a neapatitový anorganický fosfor. Apatitový fosfor je fosfor kombinovaný se sloučeninami vápníku nebo hořčíku. Tento druh fosforu se označuje za vysoce biologicky dostupný a biokompatibilní s půdou, proto je velmi dobrou volbou pro tvorbu fosfátových hnojiv. Naopak neapatitový fosfor je kombinovaný se ionty prvků, jako je železo,

hliník nebo mangan a má nižší biologickou dostupnost a nemůže být přímo využíván rostlinami. (Guo et al. 2024).

Množství různých frakcí fosforu v čistírenském kalu bylo zkoumáno. Xu et al. (2023) ve svém článku uvedl, že po spálení se v čistírenském popelu vyskytovalo více anorganického fosforu a když se teplota ze 600 °C zvedla na 900 °C, byla část neapatitového fosforu převedena na apatitový, zatímco celkový fosfor se změnil pouze nepatrně. Na obrázku 1 můžeme vidět množství fosforu, jak apatitového, tak i neapatitového za stoupající teploty (Xu et al. 2023).



Obrázek 1- Druhy fosforu v čistírenském kalu při různých teplotách spalování (Xu et al. 2023).

3.2 Primární zdroje fosforu

Fosfor lze nalézt v přírodě ve fosfátových horninách. Na světě existuje okolo 120 minerálů, ve kterých můžeme fosfor nalézt. Problém však může být, v jaké kvalitě se v minerálech vyskytuje. Nejznámější z těchto minerálů, který obsahuje fosfáty, je apatit, který dosahuje až 95 % fosforu a proto se často využívá v průmyslu. Za zmínku pak stojí i fosforid, struvit či svanbergit (Meng et al. 2019).

Struvit je bílá krystalická látka (Chripim 2019). Chemicky se značí, jako $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ neboli fosforečnan hořečnat-amonný hexahydrát (Sýkorová et al. 2014). Tvoří jemné jehličky dosahující maximální délky 0,3 mm. Jehličky jsou zcela bezbarvé a průhledné. V přírodě se struvit objevuje nejvíce na dvou lokalitách. V lomu Lengenbach ve Švýcarsku a v Rakousku (Graeser et al. 2008).

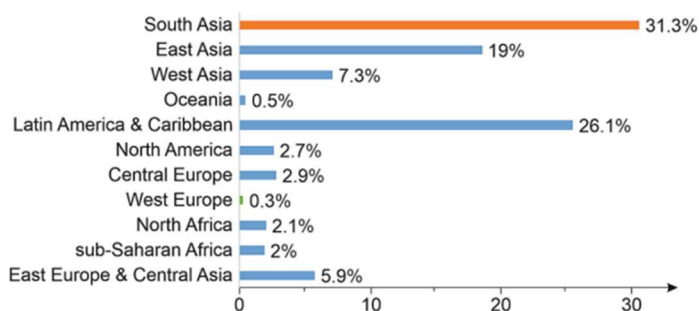
Hlavním využitím fosfátových minerálů jsou hnojiva. Fosfor se dále dá využít v herbicidech, zpomalovačích hoření a lécích, elektrolytech baterií a dalších materiálech (Protasiewicz 2018).

Podle některých amerických zdrojů se odhaduje, že fosfor z primárních zdrojů dosahuje přibližně 50 miliard tun světových zásob. Za rok se vyprodukuje kolem 100 milionu tun fosfátové horniny. Dvě třetiny světového fosfátu pochází ze Spojených států, Číny a Maroka. Předpokládá se, že kdyby se roční spotřeba fosfátových hornin zvýšila o 3 %, zaznamenali bychom v roce 2065 silný nedostatek až naprosté vyčerpání zásob (Meng et al. 2019).

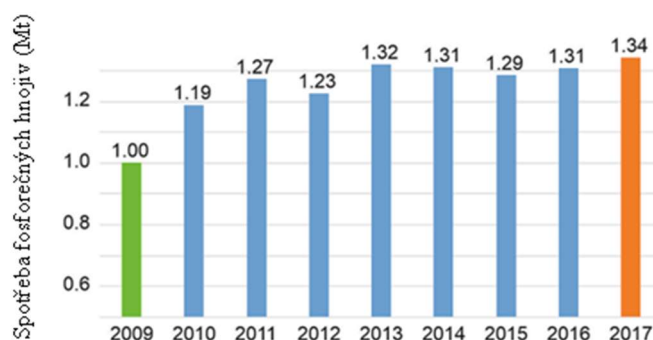
Průmyslová fyzikálně-chemická redukce fosfátu probíhá za vysokých teplot od 1400° až do 1600°C. Dále se musejí přidávat další materiály, jako je koks a oxid křemičitý, aby se vytvořili silné vazby mezi prvkem a kyslíkem (Protasiewicz 2018).

3.3 Sekundární zdroje fosforu

V roce 2017 bylo v Evropě použito kolem 1,34 milionů tun fosforečných hnojiv, jak je uvedeno na obrázku 2. Celkové zvyšování spotřeby fosforečných hnojiv během let je zobrazeno na obrázku 3. Největší nárůst v roce 2017 byl v Jižní Asii, zatímco nejnižší hodnoty dosahují v západní Evropě. Jelikož primárních zdrojů fosforu ubývá, je nutné získání fosforu z dalších zdrojů, které se označují jako sekundární zdroje fosforu (Kwapinski et al. 2021).



Obrázek 2 - Podíl světového nárůstu spotřeby P hnojiva, 2014–2018 (Kwapinski, et al. 2021)



Obrázek 3 - Spotřeba hnojiv P v zemědělství v EU-28 v letech 2009 až 2017 (Kwapinski, et al. 2021).

3.3.1 Fosfor z trusu hospodářských zvířat

Výkaly produkované hospodářskými zvířaty mohou obsahovat velké množství živin. Problém však může nastat, pokud dojde spolu se získáváním fosforu i ke kontaminaci antibiotiky či dalšími kontaminanty a tudíž může dojít k znečištění půdy, či podzemní vody a k postupnému narušení životního prostředí. Dále se mohou šířit bakterie, které jsou rezistentní proti působení antibiotik (Xie et al. 2018).

Z trusu domácích zvířat je celosvětově možné získat přibližně 15 Mt fosforu. Z mlékárenského průmyslu se udává 9,3 g, z drůbežího 18 g a z prasečího až 39 g fosforu na jeden kg hnoje. Zpětným získáváním fosforu z výkalů hospodářských zvířat je možné uspokojit až 90 % roční zemědělské poptávky po fosforu na celém světě. Pod podmínkou, že veškerý fosfor se získává z kejdy. Proto by mohl být do budoucna velkým potenciálním zdrojem fosforu (Kok et al. 2018).

Získávání fosforu z hnoje hospodářských zvířat se odvíjí podle skupenství, dle kterého se užívají odpovídající postupy pro získávání fosforu. Hnůj může být kapalný, polotuhý či tuhý.

Pro tuhý a polotuhý hnůj se nejčastěji používají velkokapacitní anaerobní fermentory, produkující v rámci bioplynových stanic bioplyn a digestát.

Digestát může mít často nepříznivé fyzikálně-chemické vlastnosti, pokud se užívá přímo na zemědělskou půdu bez úpravy. Tyto vlastnosti převážně souvisejí s poměrem uhlíku a dusíku (C:N) v digestátu. Dále pak s vlhkostí a pH digestátu. Nežádoucí vlastností lze zmírnit smícháním s jinými substráty. Nejvíce používaná je dřevní štěpka, lignin či zeolit (Vučić & Müller 2021).

3.3.2 Fosfor z potravinářských odpadů

Na světě je produkováno velké množství potravinářského odpadu, dosahuje až k 1300 Mt za rok (Awasthi et al. 2020). Fosfor z potravinářských odpadů se nejčastěji získává kompostováním či anaerobní digescí, při kterých vzniká digestát a kompost, které se dále používají, jako hnojivo na zemědělskou půdu (Awasthi et al. 2020).

V přírodě můžeme nalézt mnoho zdrojů fosforu, které ale nejsou biologicky dostupné. Mezi ně patří mořské mušle, vaječné skořápky nebo i rybí šupiny. Jako největší zdroj z potravinářských odpadů se uvádějí kosti, převážně drůbeží. Z kosti s počátečním obsahem 77 g fosforu lze získat až 53, 2 g fosforu (Vučić & Müller 2021).

3.3.3 Fosfor z čistírenských kalů a odpadních vod

Fosfor se v čistírenských kalech vyskytuje ve formě jednomocných, dvojmocných a trojmocných iontech, tedy v dihydrogenfosforečnanech, hydrogenfosforečnanech a fosforečnanech. V čistírenských kalech může být fosfor jak ve formě organických, tak anorganických látek (Golterman 1995). Množství fosforu v čistírenských kalech závisí na původu kalu, jeho vlastnostech a stupni jeho úpravy (Lin et al. 2023). Kvalita kalu je silně závislá na původním znečištění a procesu čištění odpadních vod (Fytli & Zabaniotou 2008).

Anorganický fosfor je vázán ve formě hydroxidů železa, hliníku nebo se váže s uhličitany. Organický fosfor je vázán s organickou hmotou. V čistírenském kalu má největší podíl anorganický fosfor, a to až kolem 90 %, zatímco organický představuje zbylých 10 %, což snižuje obtížnost získávání fosforu z kalu.



Obrázek 4 - Proces tvorby čistírenských kalů v čistíreně odpadních vod (Meng et al. 2019).

Množství fosforu, které lze získat, závisí na kvalitě a stupni úpravy čistírenských kalů. Proto se liší koncentrace fosforu v primárním, sekundárním či terciálním kalu. (Kwapinski et al. 2021). Během biologického čištění odpadních vod dochází k přeměně organických látek na oxid uhličitý, vodu a bakteriální buňky (Liu 2003). V oblasti biologického čištění se používá zvýšené biologické odstraňování fosforu. Díky tomu obsahuje aktivovaný kal velké množství organismů, které jsou schopny akumulovat fosfor. Tyto mikroorganismy shromažďují mnohem

více fosforu, než je pro jejich potřebu nutné a jeho nadbytek se při vzniku kalu hromadí ve formě polyfosfátů. V případě, že se používá zvýšené biologické odstraňování fosforu na surové vody, odchází 90 % fosforu do kalu (Meng et al. 2019).

Současné hlavní metody odstraňování fosforu z odpadních vod spočívají v absorpci, chemickém srážení a zvýšeném biologickém odstraňování fosforu (Ramasahayam et al. 2014).

4 Typy odpadních vod

Vodní toky znečišťuje různými způsoby řada zdrojů, které se liší objemem a složením. Odpadní vody jsou odváděny do čistíren odpadních vod, kde je jako jeden z produktů čistícího procesu tvořen čistírenský kal.

Mezi různé zdroje znečištění patří vypouštění surových nebo upravených odpadních vod z měst a obcí, vypouštění odpadních vod z výrobních nebo průmyslových podniků, odtok ze zemědělské půdy a výluhy ze skládek pevného odpadu (Abdel-Raouf et al. 2012).

4.1 Splaškové vody

Splaškové vody jsou považovány za rizikové ze zdravotního hlediska.

Patří mezi ně vody z domácností, hygienických zařízení, či objektů určených pro ubytování (Chudoba et al. 1991).

Vyznačují se obsahem řady živých či neživých mikroorganismů a znečištěním organickými i anorganickými látkami. Hlavní roli ve znečištění těchto vod mají fekálie a moč, zhruba 80 % organických látek ve splaškových vodách pochází právě z nich.

Vlastnosti splaškové vody se liší podle jejího původu. Jsou znečištěné velkým množstvím olejů, tuků a chemikálií pocházejících z mýdel, šampónu, zubních past a další čistících prostředků (Edwin & Gopalsamy 2014).

Splaškové vody jsou většinou našedivělé, občas do tmavě hnědé barvy se silným zápachem, obsahující rozpuštěné i nerozpuštěné látky. Nerozpuštěné látky způsobují silné zakalení splaškových vod. Jejich pH dosahuje hodnot od 6,8-7,5. Teplota splaškových vod se může měnit v závislosti na ročním období. Množství splaškových vod je mnohem vyšší ve velkých městech než v obcích, to pak ovlivňuje kolísání průtoku, kdy ve velkých městech je kolísání průtoku minimální, na rozdíl od malých měst, či vesnic kde je mnohem výraznější. Kolísání se mění během dne, roku i týdne (Chudoba et al. 1991).

4.2 Městské odpadní vody

Městské odpadní vody je označení pro směs splaškových a průmyslových vod. Obsahují vysoký obsah organických látek. Nalézají se zde odpadní vody z domácností, které obsahují sociálně-hygienické splašky, odpadní vody z potravinářského průmyslu, které jsou zatíženy hnilobnými látkami, kuchyňské odpady a podobně. Látky obsažené v městských vodách jsou často toxické či s patogenními organismy a parazity (Říhová & Ambrožová 2007).

4.3 Dešťové odpadní vody

Dešťová voda obsahuje převážně vodu z deště, dále vodu vzniklou rozpuštěním napadlého sněhu, splachovou a drenážní vodu. Dešťová voda je považována za relativně čistou v porovnání s ostatními typy odpadních vod. Největší množství a koncentrace znečišťujících látek můžeme nalézt v první fázi deště (Šálek et al. 2012).

4.4 Průmyslové odpadní vody

Pod pojem průmyslová odpadní voda spadá převážně voda vznikající v průmyslu, dále se sem zařazují i odpadní vody ze zemědělství. Jednoduše řečeno jedná se o kapalné odpady vznikající z výrobních procesů. Množství a vlastnosti vyprodukované vody se odvíjí podle druhu průmyslu a typu výroby. Vzniklé odpadní průmyslové vody se pak dále vedou kanalizací do čistírny odpadních vod, která obvykle spadá pod odpovídající průmyslový podnik anebo do společné městské čistírny odpadních vod (Ravos s.r.o. c2024).

5 Struktura čistírny odpadních vod

Odpadní vodu je nutné před vrácením do přírody vyčistit. Během její úpravy vznikají čistírenské kaly, které se dále využívají. Technologie čištění odpadních vod se skládá z mechanických, biologických a fyzikálně-chemických procesů. Stavba různých typů čistíren odpadních vod se liší jen nepatrně. Základní sestava je vždy stejná, jako je na obrázku 5. Jeden obyvatel denně spotřebuje přibližně 100 litrů vody. V Praze je okolo 1,3 mil. obyvatel, kteří jsou připojeni na kanalizaci. Voda, která je použita, odtéká z domácností, továren či restaurací a je odváděna stokovou sítí do čistírny odpadních vod, kde se řádně vyčistí, aby mohla být zpět vrácena do vodního recipientu (Pražské vodovody a kanalizace 2023).

Vyčištěná odpadní voda v Praze v roce 2022

čistírna odpadních vod	Množství vyčištěné odpadní vody (m ³)	Celkové množství vyčištěné odpadní vody v PVK
Stará vodní linka na Ústřední čistírně odpadních vod	42 512 400	37 %
Nová vodní linka na Ústřední čistírně odpadních vod	62 8897 516	55 %
Pobočné čistírny odpadních vod	8 663 898	8 %
Celkem	114 073 814	100 %

(Pražské vodovody a kanalizace 2023)

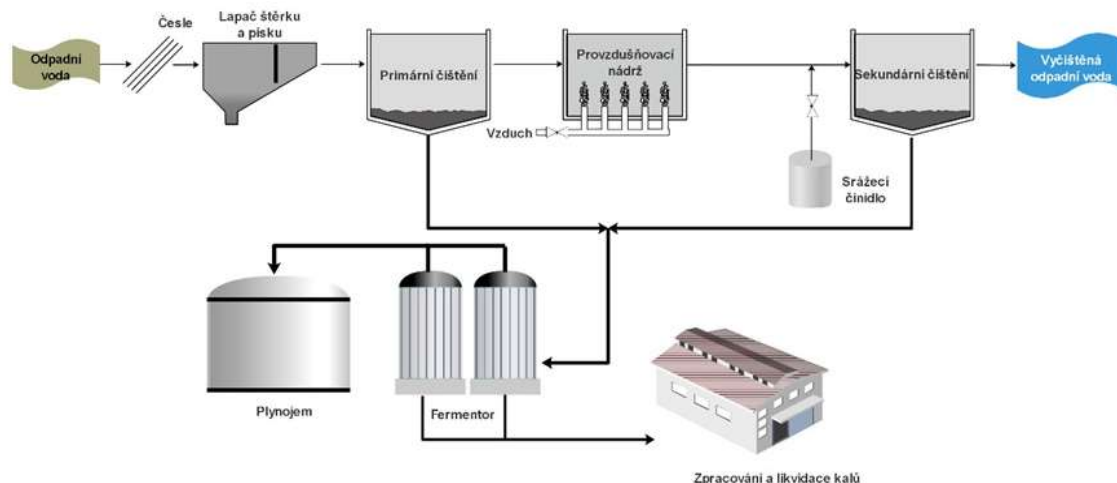
Surová odpadní voda vstupuje do takzvaného předčištění, které se skládá z lapáku šterku, lapáku písku, lapáku tuku a česlí. Následuje primární čištění, při kterém vzniká primární kal, který se pak mísí se sekundárním, který vzniká při biologickém čištění, které se také označuje, jako sekundární. Pro sekundární čištění se používají mikroorganismy.

Kaly jsou děleny na primární, sekundární a stabilizované. V případě primárního kalu se oddělí

lehké jemné částice s převahou organických látek, které jsou z předčištěné odpadní vody odstraněny sedimentací v usazovací nádrži. Sekundární kal vzniká při biologickém čištění. Stabilizovaný je kal, který je zpracován anaerobními nebo aerobními postupy.

(Švehla et al. 2007; Kwapinski et al. 2021).

Sekundární kal vzniká při sekundárním neboli biologickém čištění pomocí mikroorganismů, kde organismy odstraňují rozložitelný organický obsah. (Kwapinski et al. 2021).



Obrázek 5 - Schéma čistírny odpadních vod (C2015).

Podíl organické a anorganické formy fosforu z celkového fosforu v různých fázích zpracování čistírenského kalu.

P	Primární čistírenský kal (%)	Sekundární čistírenský kal (%)	Vyhnílý čistírenský kal (%)
Anorganický P	46	55	66
Organický P	53	45	34

(Kwapinski et al. 2021)

Během úpravy čistírenského kalu, se zvyšuje obsah anorganického fosforu, a to převážně ortofosforečnanu. Toto lze vysvětlit zvýšenou mineralizací čistírenského kalu během čištění (Czechowska-Kosacka 2016). Během sekundárního čištění v dosazovací nádrži může při delší době dojít k znovu uvolňování fosforu do odpadní vody, z důvodu vytvoření anaerobních podmínek (Kwapinski et al. 2021).

5.1 Předčištění

Předčištění je velmi důležité, aby nedocházelo k poškození následujících zařízení. Během předčištění odstraňujeme pevné velké látky i jemnější částice, jako je plovoucí dřevo, hadry, zrnité částice (písek, štěrk). Velké plovoucí předměty se zachycují na česlech, které mohou být jemné i hrubé, podle šířky mezer mezi ocelovými tyčemi. Minerální částice, jako štěrk se odstraňují na lapácích pomocí snižování rychlosti proudění (0,2 – 0,4 m/s), při kterém se štěrk a drobné anorganické částice usazují, ale organické látky zůstávají (Gray 2004).

5.2 Primární čištění

Po odstranění hrubých částic se odpadní voda převádí do sedimentační nádrže, kde se odstraňují převážně nerozpuštěné organické sloučeniny. Dobře navržená sedimentační nádrž může odstranit až 40 % biologicky rozložitelných látek a 70 % celkových odstranitelných pevných látek. Oba ve formě usazovatelných látek (Abdel et al. 2012).

5.3 Sekundární čištění

Cílem sekundárního čištění je odstranění rozpuštěných organických látek. Pro tento proces se využívají heterotrofní bakterie, které zpracovávají organické látky pro tvorbu energie a jejich růst.

Na základě mikrobiální populace lze dělit procesy na procesy s biofilmem nebo na procesy se suspendovanou biomasou. Biofilm je připevněn k pevnému povrchu. Organické sloučeniny se absorbují do biofilmu a jsou rozloženy aerobně.

V aktivovaném kalu se mikroorganismy mísí s odpadní vodou a jsou míchány a provzdušňovány (Abdel et al. 2012).

5.4 Terciální čištění

Terciální čištění se nevyskytuje na všech čistírnách odpadních vod, pouze ve větších a také, pokud by se voda vypouštěla do ohroženého recipientu. Je považováno za doplňkové čištění. Cílem je zlepšit v určitých ohledech vlastnosti vyčištěné vody. Toho je možno docílit biologickými i chemickými způsoby.

Biologické terciální čištění se ukazuje ve srovnání s chemickými procesy mnohem méně ekonomicky náročné (Abdel et al. 2012). Během terciálního čištění převládají procesy: sorpce, koagulace, postdenitrifikace, chemické strážení fosforu, separace suspendovaných látek, čímž se rozumí filtrace, flotace či sedimentace, a jiné (Stránský & Foller c2021).

5.5 Odstraňování fosforu z odpadních vod

Odpadní vody obsahují velké množství živin, jako je právě fosfor. Pokud by nebyly odstraněny před vypuštěním do vodního recipientu, mohly by představovat enviromentální hrozbu (Bellier et al. 2006).

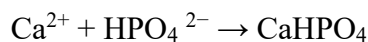
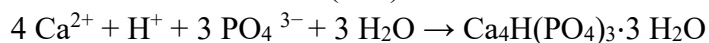
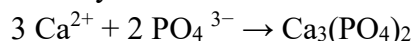
V minulosti byla sledována zvýšená koncentrace fosforu ve vodních ekosystémech, v důsledku rozvoje průmyslu a zvýšené intenzity zemědělství (Kotzurová et al. 2021).

Po odstranění fosforu je možné jeho recyklace. Jsou dva způsoby, jakým jde fosfor z kalů získat: fyzikálně – chemickým způsobem a biologickým způsobem (Liu et al. 2020). Fyzikální metody, mezi které patří například metoda elektrokoagulace, se převážně nepoužívají, jelikož jsou drahé a často i neefektivní a používají se více fyzikálně - chemické metody. U biologické metody odstraňování je problém, že nedokáže odstranit nízké koncentrace fosforu z odpadních vod. (Pratt et al. 2012).

5.5.1 Fyzikálně – chemické odstraňování fosforu

Za nejrozšířenější a nejznámější způsob fyzikálně–chemického odstraňování fosforu je považováno srážení, kdy se do odpadní vody přidává srážecí činidlo a dochází ke vzniku kalu. Jako srážecí činidla se používají soli, často železité nebo hlinité. Jako například síran hlinitý, chlorid železitý nebo hydroxid vápenatý. Tato metoda naráží na problém s drahými chemikáliemi a dopady na životní prostředí při používání takto agresivních chemikálií. Mimo chemického dávkování existují i chemické metody, které se zdají být udržitelné. Mezi ně patří například filtrace pomocí chemicky reaktivních substrátů, srážení struvitu a absorpce pomocí polymerů (Pratt et al. 2012).

Chemické srážení funguje na principu přidání srážedla do čistěných odpadních vod ve formě solí dvojmocných nebo trojmocných kovů. Nejčastěji se z kovů používá železo či hliník. Tyto kovy se aplikují například ve formě chloridů, a nebo síranů (Morse G et al. 1998). Další možností je použití vápníku, pro vysrážení fosforu ve formě fosforečnanu vápenatého. Srážení fosforečnanu vápenatého je velice závislé na pH roztoku. Přidáváním vyšší koncentrace a úpravou pH se rozpustnost vápenatých fosforečnanů zvýší a vzniká fosforečnan vápenatý, resp. jeho různé formy.



(Eutamene et al. 2019).

Srážecí činidla lze aplikovat při různých fázích čištění. Buď se srážedlo aplikuje při primárním čištění, kdy se aplikuje před usazovací nádrž a fosfor se odstraňuje z primárního kalu, nebo se srážedlo aplikuje až před dosazovací nádrže a fosfor se odstraňuje spolu se sekundárním kalem (Morse G et al. 1998). U většiny srážecích metod vznikají konečné produkty v podobě čistých minerálů, jako je fosforečnan vápenatý, hydroxyapatit nebo struvit (Wang et al. 2022).

Filtrace sloučenin fosforu pomocí chemicky reaktivních substrátů

Mezi filtrační média patří materiály bohaté na železo a vápník, křemičitany vápníku, popel z ropných břidlic, vlákna mořských rostlin a jiné.

Filtrace chemicky reaktivními substráty probíhá prostřednictvím různých mechanismů v závislosti na médiu a odpadní vodě. Toto může probíhat několika mechanismy. Vše závisí na vlastnostech odpadní vody a médiu. Například pokud substráty obsahují zásadité kationty, vysráží se fosfor ve formě ortofosforečnanů (Pratt et al. 2012).

Srážení struvitu

Mezi odpady, při jejichž zpracování se může tvořit struvit pro získání fosforu, patří kalové vody, struvit se tedy může vyskytovat v odvodněných i vysušených kalech. Struvit se snadno tvoří z chemických látek obsažených v kalové vodě vznikající při odvodňování surového nebo anaerobně stabilizovaného kalu a tedy je výhodné struvit využít pro získání fosforu. Přidáním hořečnatých solí do odpadních vod se zvýší rychlost srážení a zvyšuje intenzitu tvorby struvitu. Hodnota pH má velký vliv na srážení struvitu. Pokud by bylo pH příliš

vysoké, vyšší než 8,5, docházelo by k přednostnímu srážení například fosforečnanu vápenatého. Efektivní srážení struvitu vyžaduje separační fázi. Během krystalizace nastává nukleace, kdy dochází k růstu krystalů buď vzájemným působením malých částic struvitu či kontaktem se základovým materiálem, jako je písek či struvit. Tento proces je zakončen separací (Pratt et al. 2012).

Absorpce pomocí polymerů

Dalším možným způsobem odstraňování fosforu je pomocí polymerů. Polymery se mohou aktivně podílet na odstraňování fosforu či mohou odstraňování napomáhat. Polymery dokáží zlepšit vlastnosti nanomateriálů, které jsou poté využity k odstranění fosforu. Pro tyto potřeby se používají nanomateriály obsahující hydroxidy hliníku a železa, které se pak mohou používat v chemicky reaktivních filtrech. Jejich částice mají tak malou velikost, že dokáží zachytit mnohem více fosforu než obyčejná filtrační média. Pro používání samotných polymerů pro odstraňování se dá využít takzvaný polymerový gel, který tvoří polyallylamin hydrochlorid. Fosfor se poté ve formě ortofosforečnanů dokáže absorbovat do struktury polymerů (Pratt et al. 2012).

5.5.2 Biologické odstraňování fosforu

Výhodou u biologického odstraňování fosforu je, že není nutné použití chemických látek, a tudíž nevznikají anorganické kaly, které by se musely dále zpracovávat. Biologické odstraňování fosforu je ale náročné na provozní chod. Jelikož mikroorganismy, které se používají pro biologické odstraňování fosforu a zároveň, akumulují glykogen, často konkurují v substrátech bakteriím, které fosfor hromadí. (Pratt et al. 2012). Výhodou by mohly být menší náklady než na chemické odstraňování fosforu, také by biologické kaly mohly mít vyšší obsah fosforu dostupného pro rostliny, a tedy by mohla vznikat lepší hnojiva (Stratful et al. 1999).

Pro biologické odstraňování fosforu se využívají mikroorganismy na syntézu adenosintrifosfátu. Tento způsob odstraňování však není dostatečný, proto se využívá zvýšené biologické odstraňování fosforu. Tento proces spočívá v akumulaci polyfosforečnanů v tělech specifických mikroorganismů. Probíhá v aktivačních nádržích, které musejí být upraveny. Zvýšené biologické odstraňování fosforu se pokládá za neekonomičtější a neúčinnější metodu pro odstraňování fosforu z odpadních vod (Ge et al. 2013). Důležitým faktorem pro zvýšené biologické odstraňování fosforu je schopnost některých mikroorganismů akumulovat fosfor ve formě fosfátu. Pro úspěch procesu je důležitá přítomnost snadně biologicky odbouratelného uhlíku a dostatečné množství živin (Izadi et al. 2020). Účinnost procesu je ovlivněna vlastnostmi přitékající odpadní vody a množstvím nižších mastných kyselin v poměru ku množství fosforu, který se bude odstraňovat. Pokud je poměr kyselin větší než 8 bude proces fungovat správně (Kobylnski et al. 2014).

Zvýšené biologické odstraňování fosforu začíná v anaerobních podmínkách. Během toho organismy v aktivovaném kalu hydrolyzují polyfosfáty, absorbují jednodušší organické sloučeniny a ukládají je ve formě poly- β -kyseliny hydroxybutylové a hydrolyzují polyfosfáty. Poté se aktivovaný kal dostane do okysličené komory, kde bakterie, které mají schopnost ukládat větší množství fosforu, začnou zadržovat fosfor ve formě polyfosfátu ve svých buňkách (Ciešlik & Konieczka 2017).

Bakterie, které mají schopnost akumulovat polyfosforečnany, se označují jako PP - bakterie (Cech & Hartman 1993). V současnosti takovýchto bakterií známe kolem 30-ti druhů, které patří do skupin *Acinetobacter* nebo *Moraxella*. Pro biologické odstraňování fosforu se nejčastěji využívá *Acinetobacter*. (Bond et al. 1999).

Do biologických metod můžeme zařadit i hybridní cestu, odstranění fosforu pomocí řas. Oswald a Gotaas (1957) už více než před 50 lety představili biologické čištění odpadních vod pomocí řas k odstranění znečišťujících látek, jako je dusík a fosfor, a k zásobování aerobních bakterií kyslíkem (Abdel-Raouf et al. 2012). Pro tento způsob se používají řasy jako: *Scenedesmus*, *Chlorella*, a *Spirulina*.

Za vhodných podmínek je možné odstranit mnohem větší množství fosforu, než by bylo nutné pro normální mikrobiální růst. Tento jev získal název „luxury uptake“.

Aby tento proces mohl fungovat, musí být prováděn v aktivačním systému, ve kterém najdeme, jak aerobní, tak anaerobní zónu. V anaerobní zóně dochází k anaerobní fermentační činnosti a syntéze rozložitelných substrátů, jako je například kyselina octová. Substrát se pak dále využívá pro výstavbu zásobních látek v buňkách PP bakterii (Chudoba et al. 1991).

Při konvekčním aktivačním procesu je fosfor odstraňován pro syntézu ATP. V době, kdy neprobíhá „luxury uptake“ je syntetizované ATP využíváno jako zdroj energie pro syntézu buněčného materiálu. Za těchto podmínek dokážeme získat až 2 % sušiny biomasy. Z aktivovaného kalu lze získat i více. Například pokud:

- V buňce je jako rezerva uložena kyselina poly-beta-hydroxymáselná, která se také označuje značkou PHB a pokud je přítomno zvýšené množství kyslíku, je buňka schopná rychlejší oxidace PHB než zbylé rezervní látky. Energie při oxidaci je mnohem vyšší než ta, kterou buňka potřebuje. Nastává zde problém, kdy ATP, jako přenašeč energie nemůže být akumulován, a tedy by nebyl zachován poměr mezi ATP a ADP. Proto se pomocí polyfosfátové kinázy energie přenáší na polyfosfáty, které už jako rezerva sloužit mohou.
- Buňka má k dispozici v odpadních vodách kyselinu octovou (Chudoba et al. 1991).

5.6 Kalové hospodářství

Během kalového hospodářství vzniká v různých částech procesu kal, který lze dále využít a zpracovávat. V této práci je nejpodstatnější využití v zemědělství. Během procesu kalového hospodářství se kal upravuje do takové míry, aby neznečistil životní prostředí, či neměl špatný dopad na lidské zdraví. Cílem je odstranění nežádoucích látek z kalu a omezit vnos rizikových prvků přes odpadní vody do čistírenského kalu (Ministerstvo Životního Prostředí C2008–2023).

5.7 Stabilizace čistírenského kalu

Jedná se o anaerobní a aerobní zpracování kalů a úpravy jeho vlastností pro následné využití. V přírodě probíhá anaerobní rozklad samovolně pomocí mikroorganismů. Nejčastěji se s tímto procesem můžeme setkat na dně rybníků či v močálech. Produktem tohoto procesu bývá zpravidla methan a oxid uhličitý.

Během anaerobní stabilizace se snižuje množství organických látek v čistírenském kalu z 60–70 hm.% na 40–50 hm.% v sušině (Hartman & Pohořelý 2006).

Jedná se tedy o navazující reakce se směsí mikroorganismů, které rozkládají biologicky rozložitelnou hmotu. Výsledkem je tvorba biomasy, plynů a nerozložitelný zbytek organické hmoty, který je stabilizovaný (Chudoba et al. 1991).

5.7.1 Anaerobní stabilizace

Anaerobní stabilizace neboli rozklad je nejrozšířenější způsob stabilizace čistírenských kalů. Jako výsledný produkt vzniká bioplyn, který lze využívat pro energetické účely. Během procesu dochází k mnoha rozkladným reakcím, které na sebe navzájem navazují – hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze a metanogeneze. V každé takové reakci figurují různé mikrobiální skupiny. Anaerobní stabilizace může probíhat při různých teplotách. Teplota se určuje podle typu bakterii, které se reakcí účastní (Chudoba et al. 1991).

5.7.2 Aerobní stabilizace

Aerobní stabilizace zahrnuje úpravu kalu v provzdušněném reaktoru. Nejčastější využití má v průmyslu, zejména při zpracování potravinářského odpadu (Anjum et al. 2016). Během aerobní stabilizace, aerobní mikroorganismy spotřebovávají organické složky obsažené v kalu, které jsou biologicky odbouratelné. Po ukončení tohoto procesu vznikne mineralizovaný kal, který se dá dále jednoduše zahustit a odvodnit. Na rozdíl od anaerobní stabilizace vydává aerobní stabilizace menší zápach ve většině případů se využívá na menších čistírnách odpadních vod, kde dosahuje nejlepšího výsledku vůči životnímu prostředí. Proces velmi ovlivňuje teplota. Při vyšších teplotách je mikrobiální metabolická aktivita vyšší a to vede k rychlejší retenční době, potřebné pro odstranění pevných látek a patogenních organismů. (Bernard & Gray 2000).

5.8 Kontaminanty vyskytující se v čistírenském kalu

V této práci je tato kapitola velmi důležitá, jelikož je nutné vědět, se kterými kontaminanty je potřeba se potýkat při využívání čistírenských kalů jako hnojiva. Kontaminanty obsažené v odpadních vodách a následně se dostávající do kalu jsou skupinou přírodních a syntetických chemikálií a biologických látek. Tyto látky mají nepříznivý dopad na životní prostředí a musí být dodrženy jejich limity, abychom mohli využít kal vznikající při čištění odpadních vod jako hnojivo obsahující fosfor.

V odpadních vodách, tedy i čistírenském kalu, je možné nalézt kontaminanty a polutanty. I když oba tyto výrazy označují nežádoucí látky, nejsou totožné. Polutant je škodlivá látka, na rozdíl od kontaminantu, který nemusí být nutně škodlivou látkou, jelikož kontaminace označuje pouze přítomnost chemické látky vyskytující se v místech, kde by být neměla (Crini & Lichtfouse 2018).

Hlavními kontaminanty jsou převážně organické a nerozpuštěné látky. Dále pak sloučeniny dusíku a fosforu či kovy a pesticidy. Těžké kovy v odpadních vodách vyvolávají obavy kvůli své odolnosti a perzistenci v životním prostředí (Zhao. et al. 2016). Rostliny přijmou těžké kovy pomocí fyziologických procesů, a to vede k narušení vývoje rostlin. Neovlivňují pouze rostliny, ale také stav živin v půdě, vodní zdroje i lidské zdraví. Mohou jimi být kontaminovaný plodiny, například se mohou akumulovat v zelenině, pokud ji pěstujeme na těžkých půdách (Sandeep et al. 2019).

Kontaminanty, které jsou sledované v kalech pro použití na zemědělskou půdu, můžeme rozdělit na nepředstavující hlavní problém s jednoduchým stanovením a na kontaminanty se složitým stanovením. Mezi kontaminanty, které patří mezi dobře kontrolovatelné, se řadí: těžké kovy, patogeny a perzistentní organické znečišťující látky.

Naopak mezi kontaminanty, které se špatně sledují, se řadí například antibiotika, hormony, pesticidy či léčiva, kosmetika, mikroplasty a další látky spadající často mezi tzv. mikropolutanty. Velký problém tvoří antibiotická odolnost neboli odolnost bakterií proti antibiotikům. (Kos 2019; Morin-Crini et al. 2022).

5.9 Hygienizace čistírenského kalu

Hygienizovaný kal je takový kal, který neobsahuje žádné nežádoucí látky či mikroorganismy.

Aby bylo možné dále stabilizovaný kal využívat, je nutné odstranění patogenních mikroorganismů a dalších škodlivých látek. Pro použití na zemědělské půdě musí čistírenské kaly splňovat limity stanovené v právních předpisech. V Evropě nezahrnují normy kvality týkající se mikrobiologických parametrů. Přítomnost patogenů však může omezit využití kalu na zemědělskou půdu z pohledu ohrožení zdraví lidí, zvířat a životního prostředí. I přesto že, kal obsahuje důležitý fosfor, není možné ho aplikovat, pokud obsahuje nadlimitní množství patogenních organismů (López et al. 2019).

Čistírenské kaly jsou na půdu využívány zeměmi, které nemají dostatek finančních prostředků pro použití jiných technologií, jako je například spalování (Ciešlik & Konieczka 2017).

Po ukončení procesu hygienizace, by kal měl mít snížené množství indikátorových patogenních mikroorganismů na povolenou hodnotu. Možnosti využití kalu jsou determinovány typem a množstvím patogenních mikroorganismů, které obsahuje.

Pokud chceme použít čistírenský kal na půdu, je nutné, aby dodržoval stanovené limity koncentrací kovů, které se můžou v různých zemích lišit (Ishak et al. 2014).

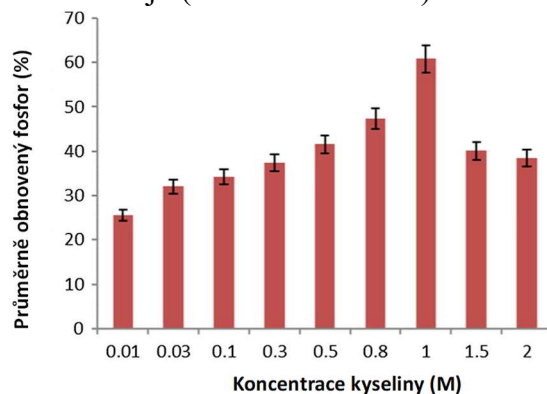
6 Způsoby recyklace fosforu z kalu

Extrahovaný fosfor z odpadních vod by mohl pokrýt 15–20 % celkové světové poptávky. Existují dvě možnosti odkud můžeme fosfor získat a každý z nich má svá pozitiva i negativa. Jako slibné alternativy se považují metody získávání fosforu z čistírenských kalů či výluhů a získávání fosforu z popela například pomocí tepelného zpracování (Ciešlik & Konieczka 2017).

6.1 Vliv koncentrací a typu kyseliny použité pro vyluhování fosforu z čistírenských kalů

Pokud používáme pro recyklaci fosforu chemické látky, je důležité, jaký druh a jaké množství. Jelikož tato informace ovlivňuje množství vyluhovaného fosforu. Například pokud by se porovnávaly kyseliny, jako je kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková. Tak při využití kyseliny sírové je procentuální výtěžek fosforu značně vyšší než u použití dalších kyselin. Kyselina sírová zároveň dokáže lépe rozpouštět fosfáty. Také při použití kyseliny chlorovodíkové se do výluhu přidají i chloridové ionty, které pak mohou tvořit

rozpustné komplexy s těžkými kovy. Proto se kyselina sírová používá v mnoha výzkumech při získávání fosforu ze sekundárních zdrojů (Acelas et al. 2014).



Obrázek 6 - Fosfor se izoloval při různých koncentracích kyselin (doba zdržení 2 hodiny a 1% obsah pevné látky) (Shiba & Ntuli 2017)

Podle koncentrace kyseliny, která se použije pro vyluhování, se mění množství získaného fosforu. Na obrázku 6 můžeme vidět, jak stoupalo či naopak klesalo procentuální množství fosforu při stálé teplotě 100 °C. Tato teplota byla vhodná pro odstranění patogenů z čistírenského kalu a umožňuje úplnou solubilizaci fosforu, což znamená, že fosfor přemění do kapalné formy. Na obrázku 6 je vidět, že koncentrace nesmí být příliš vysoká ani příliš nízká. Množství fosforu se zvyšuje do 1 molární koncentrace, poté se snižuje. 1 molární koncentrace znamená počet molů dané látky v jednom litru (Shiba & Ntuli 2017).

6.2 Recyklace fosforu z kalové vody

Nejjednodušší způsob, jak získat fosfor z kapalné fáze je pomocí srážení nebo krystalizací rozpuštěného fosforečnanu ve formě fosforečnanu hořečnat-amonného, který můžeme v některých studiích hledat pod názvem MAP, fosforečnanu vápenatého či struvitu.

Recyklace fosforu z kapalné fáze, aby byla ekonomicky udržitelná, je možná pouze u koncentrovaných proudů fosforu, kam patří kalové vody. Výhodou je možnost přímého využití uvolněného a rozpuštěného fosforu v průběhu vyhnívání čistírenských kalů ve formě fosforečnanu vápenatého či struvitu. Tyto způsoby mohou být ekonomicky výhodné, protože mohou předcházet provozním problémům, jako je například usazování struvitu. Bohužel, z kapalné fáze nelze získat víc než 40 % fosforu a tuto hodnotu můžeme získat pouze v případě, že se použije zvýšené biologické odstraňování (Petzet & Cornel 2011).

Získání fosforu z kalu je nejběžněji prováděno pomocí krystalizace. Tento postup se v průmyslu používá běžně. Lze dělit na dvě části: na nukleaci a růst krystalů.

NUKLEACE

Nukleace je tvorba krystalků z kapalného nebo plynného skupenství. Při této reakci se spojují ionty a vytvářejí pevné struktury, jako jsou právě prvotní malé zárodky krystalků. Nukleace se většinou řídí kinetickou reakcí. Ke krystalizaci sloučeniny, jako je struvit, je třeba dosáhnout přesycení, aby byl spuštěn vznik krystalů. Existují dva typy nukleace: homogenní primární, který způsobuje spontánní vznik krystalů ve vysoce přechlazeném nebo vysoce přesyceném roztoku.

a heterogenní sekundární, při kterém dochází k tvorbě krystalů v důsledku přítomnosti cizích částic nebo nečistot.

RŮST KRYSTALŮ

Tento proces nastane hned po nukleaci. Krystal vzniká v přesycených podmínkách. Zárodky krystalů se zvětšují, dokud nejsou dostatečně velké. Rychlost růstu je řízena procesy přenosu hmoty a mechanismy povrchové úpravy. Přenos hmoty je stejný, jako transport rozpuštěných látek z roztoku na povrch krystalků difúzí, což je samovolné pronikání částic jedné látky mezi částice druhé látky, či konvekci, což se dá označit, jako proudění. Mohou se používat oba způsoby zároveň. Proces povrchové úpravy odpovídá zabudování materiálu do krystalové mřížky prostřednictvím mechanismů povrchové integrace. Jednodušeji se dá říct, že krystal vzniká v přesycených podmínkách, v souvislosti se zabudováním iontů do krystalové mřížky, což je prostorový objekt, který se skládá z elementárních buněk, které tvoří základ, který se nedá dělit (Le Corre et al. 2009).

Pokud požíváme srážení fosforu v kapalném stavu a přidáme hořčík či vápník, vysráží se nám v podobě struvitu, který má velká pozitiva pro zemědělství. Jelikož je málo rozpustný můžeme ho použít na zemědělskou půdu a nebude docházet k eutrofizaci, protože se fosfor uvolňuje ze struvitu postupně. Vyzdvihuje se další řešení, a to vysrážení v podobě fosforečnanu vápenatého. Tato možnost je ale nákladná na chemikálie, proto se raději fosfor ve formě fosforečnanu vápenatého získává z chlévského hnoje (Chrispim 2019).

6.3 Recyklace fosforu z popela

Termochemické zpracování, mezi což se převážně řadí spalování. Spalování čistírenských kalů snižuje jejich objem o 80–90 %. Z popílku, který při termochemickém zpracování vznikne, lze jednorázově získat kolem 60 – 120 kt fosforu, pokud předpokládáme, že se veškerý fosfor obsažený v čistírenských kalech koncentroval jen v popílku (Atienza–Martínez et al. 2014).

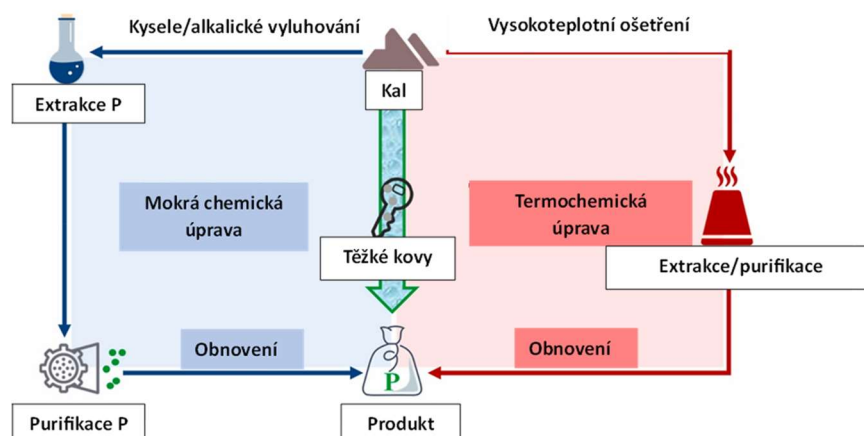
Míra výtěžnosti fosforu z kalového popílku může být kolem 70–98 % (Chrispim 2019). Hlavním cílem úpravy je odstranění těžkých kovů a převedení fosforu do bio-dostupné formy, která by se dala využít jako hnojivo. Celkem jsou dvě možnosti, jak oddělit těžké kovy od fosforu. Makro-chemická metoda a termická metoda.

Termické metody se používají častěji z důvodu ekonomické dostupnosti (Petzet & Cornel 2011). Avšak mohou mít vliv na efekt globálního oteplování. Piippo et al. (2018) v článku „Emise skleníkových plynů z různých metod čištění odpadních kalů na severu“ porovnával emise uhlíku, které vznikali ze spalování s dalšími možnými postupy pro zpracování kalu. Během tohoto výzkumu se zjistilo, že nejvíce ekologicky udržitelný postup je anaerobní vyhnívání kalu, za ním jako druhá nejvýhodnější metoda je zařazeno spalování čistírenských kalů bez tepelného sušení. Jako třetí metoda v pořadí se v ekologické udržitelnosti zařadilo kompostování či spalování kalu po tepelném sušení (Piippo et al. 2018).

Na obrázku 7 můžeme vidět tři základní kroky, jakým způsobem se získá fosfor z čistírenského popela

1. původní minerální forma fosforu je přeměněna, aby bylo možné fosfor extrahovat
2. oddělí se nečistoty, jako jsou těžké kovy pomocí purifikace

3. fosfor se převede do formy, ve které ho mohou rostliny volně přijímat (Xu et al. 2023)



Obrázek 7- Postup získávání fosforu z čistírenského popela (Xu et al. 2023).

Fosfor se získává z popela pomocí dvou metod. Hydrometalurgickou a Pyrometalurgickou (Šyc et al. 2016).

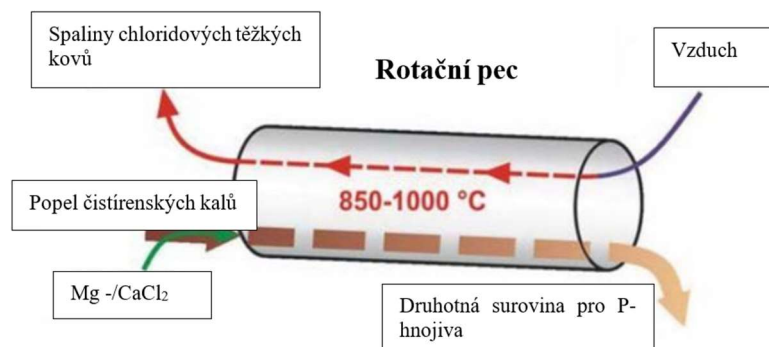
6.3.1 Hydrometalurgická metoda

Tato metoda probíhá pomocí loužení popela, kdy se využívají siné kyseliny či zásady. Při $\text{pH} < 2$ se rozpustí fosfor i těžké kovy. Nejčastěji se využívá kyselina sírová či kyselina chlorovodíková. Pokud používáme kyselinu sírovou při $\text{pH} < 1,5$, uvolní se nám až 99 % celkového fosforu. Pokud použijeme kyselinu chlorovodíkovou, uvolní se nám 95 % celkového fosforu. Jeden ze známých procesů, který tuto metodu využívá je proces TetraPhos. Základním principem je rozpuštění popelu v kyselině sírové a fosforečné. Kyselina fosforečná je zde obohacena o fosfor obsažený v popelu. Popel je dále zpracováván. Při procesu vznikne několik finálních produktů, jako je: kyselina fosforečná, sádrovec či železitě a hlinitě soli (Šyc et al. 2016).

6.3.2 Pyrometalurgická metoda

Při tomto procesu se fosfor odděluje od těžkých kovů, podle jejich těkavosti při teplotách nad 1000°C . Používají se dva postupy: V zařízení pro zpracování popele je teplota pod teplotou tavení. V takovémto případě se méně těkavé kovy koncentrují spolu s fosforem v popelu. Dalším způsobem je zpracování popele v zařízení, ve kterém je teplota nad teplotou tavení. Méně těkavé kovy se hromadí ve formě kovové taveniny, zatímco fosfor se koncentruje v pevné fosforečné strusce. Teplota, při které se popel dokáže tavit, se pohybuje kolem $1150-1250^{\circ}\text{C}$ (Šyc et al. 2016).

Princip této metody je znázorněn na obrázku 8, kde se popílek přivádí do pece spolu se sloučeninami chlóru, chloridem hořečnatým a chloridem vápenatým.



Obrázek 8 - Princip termického získání fosforu v projektu SUSAN. (ŠYC et al. [2016])

Další možnost recyklace fosforu z popela je použití elektrotermické metody. Tento proces je však vysoce energeticky náročný. Během procesu se redukuje fosfor na P^{+4} v elektrochemické peci, do které se přidává šteřk a koks při teplotách 1 500 °C. Plynný fosfor pec opouští spolu s oxidem uhličitým a kovy. Nakonec se sráží.

Další metodou je možnost použití samotného popela jako hnojiva. V takovémto případě je nutné, aby obsahoval nízkou koncentraci těžkých kovů, a aby byly dodržovány limitní hodnoty pro určitou zemi, kde se tento způsob využívá. Takový typ hnojení má vysokou koncentraci vápníku (Petzet & Cornel 2011).

6.4 Recyklace fosforu pomocí pyrolýzy

Pyrolýza je termochemický rozklad za zvýšené teploty (200-700 °C) při nedostupnosti kyslíku. Tímto faktorem se liší od spalování. Lze rozdělit na tři typy: pomalá pyrolýza, rychlá pyrolýza a velmi rychlá pyrolýza. Výsledným produktem pyrolýzy organické hmoty je plyn (syngas), kapalina neboli olej a pevný zbytek neboli biochar, někdy se mu také může říkat pyrochar či biouhel (Demirbas & Arin 2002). Výhodou biocharu je, že obsahuje více koncentrovaného fosforu, ale nevýhodou je jeho nízká biologická dostupnost. Pro pyrolýzu je možné použít jak surový, tak i stabilizovaný kal. Problémem pyrolýzy může být obsah těžkých kovů, které je možné odstranit například pomocí přidání PVC neboli poly-vinnil chloridu. (Cui et al. 2021)

Tato technologie by mohla potenciálně snížit znečištění životního prostředí, a navíc biochar přidaný do půdy zvyšuje sekvestraci uhlíku. Pyrolýza se řadí jako první krok u spalování a zplyňování. Dále pak dochází k oxidaci plynného produktu či pevného produktu, jako je dřevěné uhlí. Aby byla možná pyrolýza čistírenského kalu, musí kal obsahovat maximálně 15 % vody. Podíl všech tří výsledných produktů: plyn, kapalinu a biouhel, závisí na metodě pyrolýzy a reakčních parametrech. V pevném zbytku se vyskytuje velké množství fosforu. Čím více stoupá teplota, tím se snižuje výtěžnost karbonizátu. Naopak, povrchová plocha polokoksu se zvyšuje s rostoucí teplotou a fosfor zůstává v pevné fázi, jen malá část se mění na olej a syngas (Kwapinski et al. 2021).

Nejdůležitější pro získání fosforu z čistírenského kalu je pomalá pyrolýza (Hossain et al. 2010). Hossain et al. zkoušeli provést pyrolýzu čistírenského kalu pomocí horizontálního trubkového reaktoru s pevným dnem při čtyřech různých teplotách. (300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C).

Zjistili, že nejvíce fosforu bylo nalezeno při teplotě 400 °C. Při zvýšení teploty jeho koncentrace klesla (Kwapinski et al. 2021).

7 Alternativní přístupy pro získávání fosforu

V čistírně odpadních vod se přednostně používají dvě metody. Jedná se o zvýšené biologické odstraňování fosforu a chemické odstraňování fosforu. Převážnou většinu alternativních metod zabírají metody na principu srážení. Mimo srážení se může objevit i selektivní absorpce, flokulace či koprecipace. Způsob obnovy/získání fosforu ovlivňují vlastnosti získaného kalu, které se odvíjejí od použitých srážedel. Za nejdražší srážedlo se považuje železo, a to především z důvodu velkého množství, které se musí aplikovat, aby mohlo být odstraněno potřebných 95 % fosforu, a to i přes to, že pořizovací cena hliníku je dražší. Mezi nejlevnější srážedla se řadí vápník, avšak ten je spojen s problémy, jako je ucpávání přístrojů.

Mezi nejvýraznější chemické alternativní metody pro získávání fosforu z čistírenského kalu patří:

- Mokré loužení a srážení struvitu
- Získávání magnetického vivianitu
- Zplyňování taveniny kalu
- Termochemický proces síranu sodného
- Obnova bílého fosforu
- Hydrotermální odstraňování fosforu
- Zplyňování superkritické vody

(Kaljunen et al. 2022; He et al. 2013; Kwapinski et al. 2021)

Kvalita výsledných procesů se značně liší podle výrobních metod. Nejdůležitějším finálním produktem jsou hnojiva. Mezi nejlepší hnojiva se řadí struvit a vivianit, jak už bylo zmíněno dříve, pomalu uvolňují fosfor. Naopak hnojiva vyrobená z fosfátové horniny uvolňují fosfor rychle, a tedy jsou okamžitě dostupná pro rostliny (Leikam & Achorn 2005). Fosfor, který byl odstraňován chemickým způsobem, rostliny přijímají hůře. Vivianit a struvit se hodí jako hnojiva pro zranitelné oblasti. Bílý fosfor je považován za nejuniverzálnější produkt. S podobnou kvalitou se dále řadí struvit a fosfáty Rhenania. Elementární fosfor, který se vyrábí pomocí obnovy bílého fosforu, je oxidován na kyselinu fosforečnou, která je použita jako hnojivo. Fosfáty Rhenania patří mezi hnojiva s rychlým uvolňováním.

Provozní náklady bývají vyšší u metod, které využívají čistírenský kal na rozdíl od metod, které využívají popel z čistíren odpadních vod bez spojení s vivianitem (Kaljunen et al. 2022)

7.1 Mokré loužení a srážení struvitu

V této metodě lze rozpuštěný fosfor získat, jak z čistírenských kalů, tak i z čistírenského popela. Fosfor se získává v sekundárním srážecím kroku, kdy se koriguje srážení těžkých kovů pomocí kyseliny citrónové pro komplexaci kovů. To, jakou bude mít metoda účinnost získávání fosforu, určuje hodnota pH. Nejvýhodnější rozpuštění se provádí u kalů, které obsahují

fosforečnany železa s přidáním kyseliny sírové. Jako nejvýhodnější ekonomické pH se udává hodnota 3-5, jelikož při nižším pH se snadněji rozpouští fosforečnany železa. Mokré loužení regeneruje fosfor před likvidací kalu. Po odstranění fosforu je tedy možné kal spálit pro tvorbu energie. Získávání fosforu z čistírenského kalu pomocí mokrého loužení s následným vysrážením struvitu probíhá pomocí: kyselého mokrého loužení, ultrafiltrace, či komplexace kovů, což je následně završeno vysrážením ve formě struvitu (Kaljunen et al. 2022).

7.2 Získávání magnetického vivianitu

Vivianit má podobné vlastnosti jako hnojiva s pomalým uvolňováním. 80–90 % fosforu je v kalu navázáno ve vivianitu v případě, že se k vivianitu přidává dostatečné množství železa. V dnešní době je možné získat až 90 % fosforu z čistírenského kalu a až 60 % fosforu z odpadní vody, která do čistírny odpadních vod přitéká (Wilfert 2018), pokud se v procesu přidává dostatečné množství železa. K magnetickému oddělování vivianitu se využívá Jonesův magnetický separátor, který se užívá v těžebním průmyslu. Magnetické odlučovače jsou neúčinnější, když vstupní koncentrace magnetů dosahuje až 150 a 250 g/l magnetických látek a když jsou nemagnetické látky omezeny na minimum (Woodruff et al. 2023). Pokud chceme odstranit těžké kovy, aplikujeme alkalické loužení. Výhodou této metody je, že během srážení vivianitu se snižuje objem čistírenského kalu, podobnou výhodu má srážení struvitu při zvýšeném biologickém odstraňování fosforu. Kvalita finálního produktu závisí na kvalitě materiálu, ze kterého se vycházelo, kde pak mohou nastat problémy s kontaminanty. Stejně, jako u metody loužení je možné kal využít pro regeneraci fosforu, pro tvorbu energie. Tato metoda je velmi slibná, ale stále není dokonale prozkoumaná a stále se vyvíjí (Kumar & Pal 2015).

7.3 Zplyňování taveniny kalu

Cílem zplyňování kalu je vyrobit syntézní plyn jako zdroj energie. Avšak tato metoda byla upravena pro získávání fosforu. Během této metody se organický fosfor přemění na anorganický, zvyšuje se hmotnostní podíl P_2O_5 , zároveň se zvyšuje teplota kalu a dojde k tomu, že se rostoucí množství anorganického fosforu odpaří. Rozdílem u zplyňování kalu a zplyňování taveniny kalu jsou vyšší teploty. Během procesu se přeměňuje kal na brikety, a to nejčastěji pomocí sušení, kde mají vlhkost maximálně 4 % a obsahují až 8 % oxidu fosforečného. Během toho se zahřívá koks a vápenec na teplotu 1800–2000 °C (Hagspiel et al. 2018).

Dále proces pokračuje do tepelného reaktoru, kde dochází k oddělení spalin, strusky a kovů. Fosfor se nachází právě ve strusce, což je granulovaný konečný produkt. Jako vedlejší zdroj fosforu je zisk z prachu, který se zachycuje na filtru při čištění spalin. Z ekonomického hlediska je za nejvýhodnější činidlo pro tuto metodu považován vápník (Kaljunen et al. 2022).

7.4 Termochemický proces síranu sodného

V této metodě se upravuje popel z čistírenských kalů termochemickou metodou pomocí síranu sodného. Vzniká produkt, který má plnou rostlinnou dostupnost $CaNaPO_4$.

Během procesu zde působí teplota přibližně 875 - 950 °C po dobu 30 minut. Síran sodný zde působí jako katalyzátor, aby byly dosaženy podmínky pro vznik konečného produktu (Hermann & Schaaf 2018). Konečný produkt procesu má vysoký obsah fosforu. Co se týče ekonomického hlediska, je tento postup velmi levný s vysokou účinností obnovy fosforu (Kaljunen et al. 2022).

Prokázalo se, že pomocí kalcinace popílku z čistírenských kalů za redukčních podmínek, se odstraňují těžké kovy z pevného produktu a produkuje se plně dostupná krystalická fáze využitelná pro rostliny. (Herzel et al. 2022). Kalcinace je proces, při němž se zahřeje látka na vysoké teploty s přívodem vzduchu nebo kyslíku a rozloží nebo přemění materiál, což vede k odstranění těžkých kovů (Carbolite-gero.cz. c2024).

7.5 Obnova bílého fosforu

Bílý fosfor se označuje jako P_4 . Vyznačuje se vysokou reaktivností. Je výchozí látkou mnoha sloučenin fosforu, které se využívají v průmyslu. Probíhá reakce, při které se plynný fosfor odděluje od kapalné fáze. Tato reakce probíhá v elektrické obloukové peci, kde se koks s popelem z čistírenského kalu zahřívá na 1600 °C. elektrická oblouková pec využívá teplo, které je vytvářené elektrickým obloukem a slouží k tavení rud a kovů (Op-HeaterChina 2021). Konečný produkt se převádí na kyselinu fosforečnou. Má vysokou kvalitu a z ekonomického hlediska nízké náklady (Kaljunen et al. 2022).

7.6 Hydrotermální odstraňování fosforu

Alternativní získávání fosforu z odvodněných kalů je možné pomocí hydrotermálních metod neboli hydrotermální oxidací.

Při hydrotermálním procesu dochází k zahřívání a přeměňování čistírenských kalů na užitečné zdroje ve vodě nebo v jiných vhodných rozpouštědlech. Mezi hydrotermální úpravy se řadí: karbonizace, zkapaňování a zplyňování (He et al. 2013).

Hydrotermální karbonizaci se také říká mokrá pyrolýza, při které dochází k přeměně organického odpadu na pevnou látku. Tato metoda nepotřebuje sušení, a tedy je vhodná pro kaly u kterých není potřeba odvodňování (Elalami et al. 2019).

Při této metodě dochází k distribuci fosforu mezi tekutou fází neboli hydrolyzátem a pevnou fází neboli hydrocharem. Oba tyto pojmy jsou uhlovodíky, vytvořené z anaerobního granulovaného kalu, ve kterých se může fosfor akumulovat. Během reakce zůstává koncentrace fosforu stejná, pouze u kapalné fáze dojde k nepatrnému zvýšení, to znamená, že se fosfor neuvolňuje do hydrolyzátu. Většina fosforu, který je obsažen v uhlovodíku, vznikne během této reakce a je biologicky dostupný, proto má tento uhlovodík vysoký potenciál, jako hnojivo (Yu et al. 2018).

Většina fosforu z hydrotermální kapalné fáze produktu odvodněného kalu může být úpravou koncentrován ve vločkách. Proto je možné získat většinu fosforu z kapalných produktů úpravou pH bez přidání dalších materiálů. (Wang et al. 2022).

Pro tento proces se používá zkratka HTC. Probíhá v uzavřeném systému s teplotou 180–350 °C při autogenním tlaku. Autogenní tlak označujeme jako „mokrý termochemický proces“, z toho můžeme odvodit, že většinou tento proces probíhá v kapalné fázi. Tento tlak vzniká při uzavření

a zahřátí roztoků či různého materiálu v autoklávu. Autokláv je přístroj pro parní sterilizaci různorodých materiálů, využívaný například ve zdravotnictví, chemii či potravinářském průmyslu. U HTC je výhodou menší spotřeba energie ve srovnání s ostatními tepelnými procesy, jelikož probíhá v uzavřeném systému, a tudíž nedochází k fázové změně vlhkosti. Latentní výparné teplo není využíváno. Výsledným produktem je stabilní pevná látka, která je ve srovnání ke kapalnému produktu mnohokrát nižší než u pyrolýzy. Znakem HTC je velké množství kapaliny, která se od začátku procesu mění jen minimálně. Hlavní plynný produkt je CO₂ (Kwapinski et al. 2021).

Byly provedeny dva pokusy zaměřené na výtěžnost fosforu. Jeden pod (Takahashi et al. 2015), který uvádí výtěžek 58–71 % fosforu z karbonizovaného čistírenského kalu při hydrotermálním zpracování, kdy bylo přidán NaOH. Druhý pod (Besker et al. 2019), který prováděl kyselé loužení pro získání fosforu z odpadní vody anaerobně vyhnílého kalu s výtěžností 59–98 % (Kwapinski et al. 2021).

7.7 Zplyňování superkritické vody

Mezi další možné způsoby tepelné úpravy čistírenského kalu patří použití metody zplyňování superkritické vody. Tato metoda je vhodná v případě, že čistírenský kal obsahuje vysoké procento vody, neboť nebyl vysušen. Sušení se používá před metodami, jako je zplyňování či spalování čistírenského kalu a je ekonomicky náročné. V této metodě se využívá pevný zbytek, ze kterého se fosfor může regenerovat.

Superkritická voda je reakční médium, které je schopné přeměnit čistírenský kal na topné plyny, jako je vodík, oxid uhelnatý či metan. Náklady na likvidaci biologického odpadu, které jsou spojeny s touto technologií jsou velmi vysoké, ale pokud se pevný zbytek použije pro recyklaci fosforu, je tento proces ekonomičtější (Acelas 2014).

7.8 Alternativní metody ve vývoji

Ve výzkumu je několik dalších metod, které ale musí být řádně prozkoumány. I když jsou považovány za slibné pro získání fosforu, tak většina z nich je stále ekonomicky nevyužitelná. Mezi takovéto metody patří metoda využívající proteiny vázající fosfáty a různé varianty terciárního čištění.

Metoda proteiny vázající fosfáty umožňuje získávání fosforu pomocí proteinů, které vážou fosfát s bakterií E. Coli. Ve vzbách se ale vyskytuje velmi malé množství fosforu, a proto je myšlena jako doplňkový či terciální proces pro odstraňování fosforu z hlavního proudu.

Další metodou je aplikace vhodného postupu terciárního čištění odpadní vody (Lebek et al. 2018), při kterém se fosfor získává přímo z hlavního proudu. Výhodou této metody by mělo být omezení množství těžkých kovů či organických kontaminantů, které mohou být v kalu či kalovém popelu. Fosfor se vysráží a vyluhuje s kyselinou fosforečnou, a tím vznikne větší množství kyseliny fosforečné.

Další metoda využívá iontové měniče. Funguje na principu výměny iontů a také od toho je odvozen její název: iontová výměna. Systém snižuje koncentraci fosforečnanů z 6 mg/l na 0,3

mg/l a umožňuje regeneraci použitého iontoměniče. Finálním produktem je získaný fosfor ve formě hydroxyapatitu (Kaljunen et al. 2022).

8 Ekonomické a enviromentální dopady při využívání čistírenských kalů a odpadních vod

Těžba fosforu je spojena jak z ekonomickými, tak i enviromentálními problémy, proto by zpětné získávání fosforu z komunálních odpadních vod mohlo tuto problematiku částečně řešit, avšak získávání fosforu obsahuje také určitá rizika, která souvisejí, jak se spotřebou energií, tak i s vypouštěním emisí do ovzduší. Pokud se provádí těžba fosfátové rudy, může docházet k únikům emisí, eutrofizaci vody nebo degradaci půdy. V roce 2014 byl fosfor prohlášen Evropskou komisí za kritickou surovinu a začaly se prozkoumávat sekundární zdroje. (Amann et al. 2018).

Pro recyklaci fosforu je velmi důležitý enviromentální a ekonomický dopad technologií, které jsou pro recyklaci fosforu použity. Největší ekologické a zároveň ekonomické omezení mají způsoby, jako je přímá aplikace kalu na půdu či spoluspalování. Pokud už se čistírenské kaly využívají, používají se nejčastěji v zemědělství. Při zemědělském využití se musí dávat pozor na složení kalu, pokud se přímo aplikuje na půdu. Z ekonomického hlediska se největší náklady spotřebují na energie, za dopravu, výkon rozmetání a tepelné upravení. Zemědělská aplikace má však mnohem nižší náklady než například spoluspalování (Lundin et al. 2004).

8.1 Zemědělské využití z ohledu aplikace kalu na půdu

Nejdříve se z kalu odstraní patogeny během tepelného zpracování. Poté se kal kamionem dopraví na určené místo, kde se aplikuje na půdu pomocí rozmetače polotekutých zbytků.

Hlavní výhodou používání kalů na zemědělskou půdu je jednoduchý způsob získávání fosforu. Nevýhodou této varianty jsou těžké kovy obsažené v kalu, které se přenášejí do půdy. Nejvyšší ekonomické náklady při aplikaci kalu na zemědělskou půdu zabírá dovoz z čistíren odpadních vod k zemědělské půdě, který tvoří až 50 % celkových nákladů. Dále pak na tepelnou úpravu, která zabírá 22 % celkových čistých nákladů. Mezi další významné náklady patří platba, která se musí zaplatit zemědělcům, aby mohli kal na zemědělskou půdu použít (Lundin et al. 2004).

8.2 Spalování kombinované s obnovou fosforu

Během tohoto procesu dochází k třem fázím sušení, spalování a k regeneraci. Odvodněný kal se nejdříve vysuší na 90 % sušiny, spálí se a vzniklý popel a struska dále pokračuje do metod, které používají rozpouštění v kyselině sírové. V této metodě by bylo možné získat, jak fosfor, tak i srážecí chemikálie. Při spoluspalování se fosfor získává pomocí technologie pocházející z Dánska, Bio – Con, během které se využívá kyselina sírová. Technologie Bio-Con vyžaduje určité množství energie ale výhodnou je, že si sama dodává teplo pro vytápění (Lundin et al. 2004).

8.3 Enviromentální indikátory

- Kumulativní spotřeba energie: Slouží pro stanovení energetických požadavků, během celého životního cyklu.
- Potenciál globálního oteplování: Během těchto indikátorů se sledují emise oxidu uhličitého, metanu a oxidu dusného s vyjádřením jako ekvivalent oxidu uhličitého. Množství oxidu uhličitého se u různých technologií liší, jelikož se používají chemikálie v různých množstvích. Během studie, kterou provedl Lorenzo-Toja et al. v rámci monitorování skleníkových plynů, v provozu čistírny odpadních vod bylo zjištěno, že přímé emise skleníkových plynů představovaly 62 % celkového potenciálu globálního oteplování (Lorenzo-Toja et al. 2016).
- Potenciál acidifikace: Má přímý dopad na kyselost půdy. V rámci indikátoru se sledují plynné emise oxidu siřičitého, oxidu dusíku, kyseliny chlorovodíkové a amoniaku, které se vyjadřují jako ekvivalent oxidu siřičitého (Amann et al. 2018).

Emise oxidu uhličitého, který pochází ze zpracování čistírenských kalů, se nezapočítává, protože je považován za biogenně původní a jeho emise se považují za klimaticky neutrální. Avšak v odpadních vodách se vyskytuje i organický uhlík, který má fosilní původ, a ten při spalování, emise oxidu uhličitého vypouští (Law et al. 2013).

Pro aplikaci produktů s fosforem do půdy jsou důležité limitní hodnoty příslušných národních vyhlášek o hnojivech, z hlediska obsahu znečišťujících látek. Je dobré produkt, ve kterém se nachází fosfor, porovnat s limity pro fosforečná minerální hnojiva (Egle et al. 2016).

8.4 Ekologické inženýrství pro obnovu a recyklaci fosforu

Ekologické inženýrství pro hospodaření s fosforem se nejčastěji zaměřuje na zadržování fosforu v půdě. V dnešní době však rostou možnosti obnovy fosforu, které by podporovaly například kontrolu nad eutrofizací, která pravděpodobně zůstane prioritou environmentálního inženýrství. Dalším cílem ekologického inženýrství je vyvinutí ekologických procesů k obnově fosforu. Aby se postupy ekologického inženýrství mohly pokládat za ekologické, je nutné, aby splňovaly pravidlo, že energie, která je dodávána lidmi, je v porovnání s přírodními zdroji malá, ale dostatečná k tomu, aby ve výsledných procesech, které nám vzniknou, vyvolala velký efekt. Jinými slovy ekologické inženýrství jsou návrhy udržitelných ekosystémů, které spojují lidskou společnost s jejím přirozeným prostředím ve prospěch obou (Mitsch & Jørgensen 2003). Mezi Ekologické způsoby se může řadit: kompostování a vermikompostování kalu obsahující fosfor, či asimilace fosforu pomocí makrofyty, řas či stromů a další způsoby (Roy 2017).

9 Závěr

V rámci této bakalářské práce bylo potvrzeno, že fosfor je ve světě velmi nepostradatelný a zároveň často využívaný. Tato práce se nejvíce zaměřovala na znovu získání fosforu z čistírenských kalů a odpadních vod. Fosfor je možné získat z mnoha rozličných sekundárních zdrojů. Velký potenciál se prokázal zejména u čistírenských kalů a odpadních vod obsahujících rozmanité koncentrace fosforu, které je možné získat pomocí různých způsobů od použití mikroorganismů či chemických látek. Během tvorby této práce, bylo zjištěno, že existuje mnoho způsobů, jak fosfor získat či recyklovat od nejznámějších a v praxi využívaných metod, až po postupy alternativní či úplně nové a neprozkoumané. Jen málo metod pro získání fosforu se využívá v zavedené praxi, přičemž pro dosažení potřebné účinnosti se používá jejich kombinace. Mnoho alternativních postupů je stále ve výzkumu ale existují i takové, které mají dobré výsledky s menší zátěží na životní prostředí.

I když je fosfor z odpadních toků pro výživu rostlin pro zemědělskou produkci velmi důležitý, do čistírny odpadních vod přichází spolu s látkami, které není možné použít na zemědělskou půdu, přinejmenším ne v koncentracích, ve kterých se v čištěné vodě objevily. Jejich aplikace spolu s fosforem by vyvolala velké škody po ekologické stránce. Proto se část této práce zabývala možnostmi jejich odstranění. Je zřejmé, že postupy pro získání fosforu a jeho znovu použití z odpadních toků a kalů se od minulých let značně posunuly a byl znát vývoj nových metod a optimalizace stávajících postupů.

10 Seznam citací

- Abdel-Raouf N, Al-Homaidan A. A, Ibraheem I. B. M. 2012. Microalgae and wastewater treatment. In Saudi Journal of Biological Sciences (Vol. 19, Issue 3). DOI: 10.1016/j.sjbs.2012.04.005
- Acelas N. Y, López D. P, Wim Brilman D. W. F, Kersten S. R. A, Kootstra A. M. J. 2014. Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresource Technology*, 174. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.003
- Amann A, Zoboli O, Krampe J, Rechberger H, Zessner M, Egle L. 2018. Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. Resources, Conservation and Recycling, 130. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.11.002
- Anjum M, Al-Makishah N. H, Barakat M. A. 2016. Wastewater sludge stabilization using pre-treatment methods. In Process Safety and Environmental Protection (Vol. 102). <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.022>
- Atienza-Martínez M, Gea G, Arauzo J, Kersten S. R. A, Kootstra A. M. J. 2014. Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. Biomass and Bioenergy, 65. DOI:10.1016/j.biombioe.2014.03.058
- Awasthi S. K, Sarsaiya S, Awasthi M. K, Liu T, Zhao J, Kumar S, Zhang Z. 2020. Changes in global trends in food waste composting: Research challenges and opportunities. In Bioresource Technology (Vol. 299). DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122555
- Barker AV, Pilbeam DJ. 2006. Handbook of Plant Nutrition. Online. In: Handbook of Plant Nutrition. Svazek 117. CRC Press.
- Becker G. C, Wüst D, Köhler H, Lautenbach A, Kruse A. 2019. Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization. Journal of Environmental Management, 238. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.121
- Bellier N, Chazarenc F, Comeau Y. 2006. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite. Water Research, 40(15). DOI: 10.1016/j.watres.2006.05.016
- Bernard S & Gray N. F. 2000. Aerobic digestion of pharmaceutical and domestic wastewater sludges at ambient temperature. Water Research, 34(3). [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00234-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00234-1)
- Bond P. L, Erhart R, Wagner M, Keller J, Blackall L. L. 1999. Identification of some of the major groups of bacteria in efficient and nonefficient biological phosphorus removal activated sludge systems. Applied and Environmental Microbiology, 65(9). DOI: 10.1128/aem.65.9.4077-4084.1999
- Cech J. S, Hartman P. 1993. Competition between polyphosphate and polysaccharide accumulating bacteria in enhanced biological phosphate removal systems. Water Research, 27(7). DOI: 10.1016/0043-1354(93)90014-9

- Cieřlik B, Konieczka P. 2017. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 142). DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.116
- Conley D. J, Paerl H. W, Howarth R. W, Boesch D. F, Seitzinger S. P, Havens K. E, Lancelot C, Likens G. E. 2009. Ecology - Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus. In *Science* (Vol. 323, Issue 5917). DOI: 10.1126/science.1167755
- Crini G, Lichtfouse E. 2018. Green adsorbents for pollutant removal: fundamentals and design. Springer Nature.
- Cui X, Zhang J, Pan M, Lin Q, Khan M. B, Yang X, He Z, Yan B, Chen G. 2021. Double-edged effects of polyvinyl chloride addition on heavy metal separation and biochar production during pyrolysis of Cd/Zn hyperaccumulator. *Journal of Hazardous Materials*, 416. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125793
- Czechowska-Kosacka, A. 2016. Phosphorus speciation forms in sewage sludge from selected wastewater treatment plants. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 18(2).
- Demirbas A, Arin G. (2002). Demirbas, A. 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Source*, 25, 471-482. An Overview of Biomass Pyrolysis, 24(5).
- Edwin G. A, Gopalsamy P, Muthu N. (2014). Characterization of domestic gray water from point source to determine the potential for urban residential reuse: a short review. *Applied Water Science*, 4(1). DOI: 10.1007/s13201-013-0128-8.
- Egle L, Rechberger H, Krampe J, Zessner M. 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.07.019
- Elalami D, Carrere H, Monlau F, Abdelouahdi K, Oukarroum A, Barakat A. (2019). Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 114). DOI: 10.1016/j.rser.2019.109287
- Eutamene R, Benmansour L, Khashayar S. 2019. Effect of Ca(OH)₂ on the chemical precipitation of phosphates from solutions of a low concentration in fluidized bed reactor. Available from: <https://www.ajol.info/index.php/srst/article/view/186922>
- Foy R. H. (2015). The return of the phosphorus paradigm: Agricultural phosphorus and eutrophication. In *Phosphorus: Agriculture and the Environment*. DOI: 10.2134/agronmonogr46.c28
- Fytli, D. Zabaniotou A. 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 12, Issue 1). DOI: 10.1016/j.rser.2006.05.014

- Carbolite-gero.cz. c2024. Kalcinace. Available from: <https://www.carbolite-gero.cz/cz/aplikace/techniky-tepelneho-zpracovani/kalcinace/>
- Ganesh S, Khan F, Ahmed M. K, Velavendan P, Pandey N. K, Kamachi Mudali U. 2012. Spectrophotometric determination of trace amounts of phosphate in water and soil. *Water Science and Technology*, 66(12). DOI: 10.2166/wst.2012.468
- Ge Y, Zhao L, Zhang R, Chen J. 2013. Study of Phosphorus Removal Efficiency in Enhanced Biological Phosphorus Removal Process. In: Yang, Y, Ma M. (eds) *Proceedings of the 2nd International Conference on Green Communications and Networks 2012 GCN 2012: Volume 1. Lecture Notes in Electrical Engineering*. vol 223. Springer. Berlin. Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-35419-9_61
- Golterman H. L. 1995. The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands: results based on research in the Camargue (southern France). *Hydrobiologia*, 315(1). DOI: 10.1007/BF00028629
- Gray, NF. 2004. *Biology of wastewater treatment* (2nd Edition). World Scientific.
- Graeser Stefan, Postl Walter, Bojar Hans-Peter, Berlepsch Peter, Armbruster Thomas, Raber Thomas, Ettinger Karl, Walter Franz. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. the potassium equivalent of struvite – a new mineral. *European Journal of Mineralogy* .2008;; 20 (4): 629–633. DOI: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1810
- Guo Q, Wang Y, Zhao L, Yu F, Zhang Z, Zhou N, Jiao L, Hu Y. 2024. Bioavailability transition path of phosphorus species during the sewage sludge incineration process. *Environmental Research*, 247. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118167
- Hagspiel B, Schwarzmann O, Demmelbauer V. 2018. KRN-Mephrec (Germany). In *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater*. DOI: 10.2166/9781780408361_395
- Hartman M, Pohořelý M, Trnka O. 2006. Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela. *Chemicke Listy*, 100(9).
- He C, Giannis, A, Wang J. Y. 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy*, 111. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.04.084
- Hermann L, Schaaf T. 2018. The AshDec® process – evolution from its earlier stages to current practice. In *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater*. DOI: 10.2166/9781780408361_425
- Herzel H, Stemann J, Simon S. et al. Comparison of thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium sulphate in laboratory-scale and pilot-scale experiments. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19, 1997–2006. 2022. DOI: 10.1007/s13762-021-03252-y
- Hossain M. K, Strezov Vladimir, V, Chan K. Y, Ziolkowski A, Nelson P. F. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater

sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1). DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.008

- Houldcroft PT. 1990. Which process?: a guide to the selection of welding and related processes. Elsevier.
- HOWARTH Robert W. Phosphorus in all its forms. *Science*. 2023. DOI: 10.1126/science.adg3927
- Chrispim M. C, Scholz M, Nolasco M. A. 2019. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 248). DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109268
- Chudoba J, Dohányos M, Wanner J. 1991. Biologické čištění odpadních vod. SNTL. Česká republika.
- Inglezakis V. J, Zorpas A. A, Karagiannidis A, Samaras P, Voukkali I, Sklari S. 2014. European union legislation on sewage sludge management. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(2 A).
- ISHAK Noor Fauziyah; AHMAD, Abdul Latif; ISMAIL, Suzylawati. Feasibility of Anaerobic Co-composting Empty Fruit Bunch with Activated Sludge from Palm Oil Mill Wastes for Soil Conditioner. *Journal of Physical Science*, 2014, 25.1.
- Izadi P, Izadi P, Eldyasti A. 2020. Design, operation and technology configurations for enhanced biological phosphorus removal (EBPR) process: a review. In *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* (Vol. 19, Issue 3). DOI: 10.1007/s11157-020-09538-w
- Jan Šálek et al. Voda v domě a na chatě: využití srážkových a odpadních vod. Grada Publishing as. 2012.
- Janes-Bassett V, Blackwell M. S. A, Blair G, Davies J, Haygarth P. M, Mezeli M. M, Stewart G. 2022. A meta-analysis of phosphatase activity in agricultural settings in response to phosphorus deficiency. *Soil Biology and Biochemistry*, 165. DOI: 10.1016/j.soilbio.2021.108537
- Kahiluoto H, Kuisma M, Ketoja E, Salo T, Heikkinen J. 2015. Phosphorus in manure and sewage sludge more recyclable than in soluble inorganic fertilizer. *Environmental Science and Technology*, 49(4). DOI: 10.1021/es503387y
- Kinney C. A, Furlong E. T, Zaugg, S. D, Burkhardt M. R, Werner S. L, Cahill J. D, Jorgensen G. R. 2006. Survey of organic wastewater contaminants in biosolids destined for land application. *Environmental Science and Technology*, 40(23). DOI: 10.1021/es0603406

- KOBYLINSKI, Ed, et al. What Everyone Should Know About Enhanced Biological Phosphorus Removal. Water Online, 2014, 9.
- Kok D. J. D, Pande S, van Lier J. B, Ortigara A. R. C, Savenije H, Uhlenbrook S. 2018. Global phosphorus recovery from wastewater for agricultural reuse. Hydrology and Earth System Sciences, 22(11). DOI: 10.5194/hess-22-5781-2018
- Kos Miroslav, SMP cz, a.s. 2019. Aktuální názory na využívání kalů. Průmyslová ekologie.cz Available from: <https://www.prumyslovaekologie.cz/info/aktualni-nazory-na-vyuzivani-kalu#comments>.
- KOTZUROVÁ, Iveta, et al. Porovnání technologií odstraňování a recyklace fosforu na komunálních čistírnách v České republice. 2021
- Kumar R, Pal P. (2015). Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. Environmental Science and Pollution Research, 22(22). DOI: 10.1007/s11356-015-5450-2
- Kwapinski W, Kolinovic I, Leahy J. J. 2021. Sewage Sludge Thermal Treatment Technologies with a Focus on Phosphorus Recovery: A Review. Waste and Biomass Valorization, 12(11). DOI: 10.1007/s12649-020-01280-2
- Law Y, Jacobsen G. E, Smith A. M, Yuan Z, Lant P. 2013. Fossil organic carbon in wastewater and its fate in treatment plants. Water Research, 47(14). DOI: 10.1016/j.watres.2013.06.002
- Le Corre K. S, Valsami-Jones, E, Hobbs P, Parsons S. A. (2009). Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. In Critical Reviews in Environmental Science and Technology (Vol. 39, Issue 6). DOI: 10.1080/10643380701640573
- Lebek M, Rak A, Hanßen H. 2018. The REMONDIS TetraPhos® Process at the WWTP in Hamburg (Germany). In Phosphorus: Polluter and Resource of the Future – Removal and Recovery from Wastewater. DOI: 10.2166/9781780408361_401
- Leikam D. F, Achorn F. P. 2015. Phosphate fertilizers: Production, characteristics, and technologies. In Phosphorus: Agriculture and the Environment. DOI: 10.2134/agronmonogr46.c2
- LIN Hai, WANG Yili, DONG, Yingbo. A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 111657.
- Liu B, Nan J, Zu X, Zhang X, Huang W, Wang W. 2020. La-based-adsorbents for efficient biological phosphorus treatment of wastewater: Synergistically strengthen of chemical and biological removal. Chemosphere, 255. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127010

- Liu Y. 2003. Chemically reduced excess sludge production in the activated sludge process. In *Chemosphere* (Vol. 50, Issue 1). DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00551-9
- Lorenzo-Toja Y, Alfonsín C, Amores M. J, Aldea X, Marin D, Moreira M. T, Feijoo G. 2016. Beyond the conventional life cycle inventory in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 553. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.073
- López A, Baguer B, Goñi P, Rubio E, Gómez J, Mosteo R, Ormad M. P. 2019. Assessment of the methodologies used in microbiological control of sewage sludge. *Waste Management*, 96. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.07.024
- Lundin M, Olofsson M, Pettersso, G. J, Zetterlund H. 2004. Environmental and economic assessment of sewage sludge handling options. *Resources, Conservation and Recycling*, 41(4). DOI: 10.1016/j.resconrec.2003.10.006
- Masaaki Takahashi, Yukimasa Takemoto, Ken Onishi. 2015. Phosphorus Recovery from Carbonized Sewage Sludge by Hydrothermal Processes. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 5(2). DOI: 10.17265/2161-6221/2015.1-2.006
- Martín J, Santos J. L, Aparicio I, Alonso E. 2015. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of the Total Environment*, 503–504. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.089
- Meng X, Huang Q, Xu J, Gao H, Yan J. 2019. A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge. In *Waste Disposal and Sustainable Energy* (Vol. 1, Issue 2). DOI: 10.1007/s42768-019-00007-x
- Miller A. P, Arai Y. 2016. Comparative Evaluation of Phosphate Spectrophotometric Methods in Soil Test Phosphorus Extracting Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 80(6). DOI: 10.2136/sssaj2016.08.0256n
- MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Kaly z čistíren odpadních vod. Online. C2008–2023. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/kaly_cistiren_odpadnich_vod.
- Morin-Crini N, Lichtfouse E, Fourmentin M, Ribeiro A. R. L, Noutsopoulos C, Mapelli, F, Fenyvesi É, Vieira M. G. A, Picos-Corrales L. A, Moreno-Piraján J. C, Giraldo L, Sohajda T, Huq M. M, Soltan J, Torri G, Magureanu M, Bradu C, Crini G. 2022. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 20, Issue 2). DOI: 10.1007/s10311-021-01379-5
- Morse G. K, Brett S. W, Guy J. A, Lester J. N. 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of the Total Environment*, 212(1). [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(97\)00332-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00332-X)
- Mitsch W. J, Jørgensen S. E. 2003. Ecological engineering: A field whose time has come. *Ecological Engineering*, 20(5). DOI: 10.1016/j.ecoleng.2003.05.001

- Munch E.V, Barr K. 2001. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Research*, 35(1). DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00236-0
- Op-HeaterChina. 2021. Podrobné Vysvětlení Elektrické Obloukové Pece. Available from: <https://cz.top-heaterchina.com/news/detailed-explanation-of-electric-arc-furnace-45108139.html>.
- PEÑUELAS, Josep; SARDANS, Jordi. The global nitrogen-phosphorus imbalance. *Science*, 2022, 375.6578: 266-267.
- Petrović M, Gonzalez S, Barceló D. 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 22(10). DOI: 10.1016/S0165-9936(03)01105-1
- Petzet S, Cornel P. 2011. Towards a complete recycling of phosphorus in wastewater treatment - options in Germany. *Water Science and Technology*, 64(1). DOI: 10.2166/wst.2011.540
- PIIPPO, Sari; LAURONEN, Maria; POSTILA, Heini. Greenhouse gas emissions from different sewage sludge treatment methods in north. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 177: 483-492.
- Pratt C, Parsons S. A, Soares A, Martin B. D. 2012. Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. In *Current Opinion in Biotechnology* (Vol. 23, Issue 6). DOI: 10.1016/j.copbio.2012.07.003
- Pražské vodovody a kanalizace. 2023. Available from <https://www.pvk.cz/vse-o-vode/odpadni-voda/>
- Protasiewicz J. D. 2018. From rock-stable to reactive phosphorus. In *Science* (Vol. 359, Issue 6382). DOI: 10.1126/science.aat1206
- Rahimpour Golroudbary S, el Wali M, Kraslawski A. 2020. Rationality of using phosphorus primary and secondary sources in circular economy: Game-theory-based analysis. *Environmental Science and Policy*, 106. DOI: 10.1016/j.envsci.2020.02.004
- Ramasahayam S. K, Guzman L, Gunawan G, Viswanathan T. 2014. A comprehensive review of phosphorus removal technologies and processes. In *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* (Vol. 51, Issue 6). DOI: 10.1080/10601325.2014.906271
- Ravos, s.r.o. Odpadní voda. RAVOS, s.r.o. Rakovnická vodárenská společnost. c2024. Available from: <https://www.ravos-sro.cz/vse-o-vode/odpadni-voda/>
- Roy E. D. 2017. Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review. In *Ecological Engineering* (Vol. 98). DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.10.076

- Říhová Ambrožová J. Odpadní vody. Encyklopedie hydrobiologie : výkladový slovník Praha: VŠCHT Praha. 2007. Available from: [www<http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=O002>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-006/ebook.html?p=O002)
- Sandeep G, Vijayalatha K. R, Anitha T. 2019. Heavy metals and its impact in vegetable crops. International Journal of Chemical Studies, 7(1).
- Meng Xiangdong et al. A review of phosphorus recovery from different thermal treatment products of sewage sludge. Waste Disposal & Sustainable Energy. 2019. DOI: 10.1007/s42768-019-00007-x
- Semerci N, Kunt B, Calli B. 2019. Phosphorus recovery from sewage sludge ash with bioleaching and electrodialysis. International Biodeterioration and Biodegradation, 144. DOI: 10.1016/j.ibiod.2019.104739
- Shiba N. C, Ntuli F. 2017. Extraction and precipitation of phosphorus from sewage sludge. *Waste Management*, 60. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.07.031
- Schindler D. W. 1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. Natural mechanisms compensate for deficiencies of nitrogen and carbon in eutrophied lakes. *Science*, 195(4275). DOI: 10.1126/science.195.4275.260
- Singh K. P, Mohan D, Sinha S, Dalwani R. 2004. Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere*, 55(2). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.10.050
- Soler-Rovira P, Soler-Soler J, Soler-Rovira, J, Polo A. 1995. Agricultural use of sewage sludge and its regulation. *Fertilizer Research*, 43(1). DOI: 10.1007/BF00747698
- Stratful I, Brett S, Scrimshaw M. B, Lester J. N. 1999. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 20(7). DOI: 10.1080/09593332008616863
- Sýkorová E, Wanner Jiri, Benes Ondrej. 2014. Analysis of Phosphorus Recovery by Struvite Precipitation from Sludge Water in Selected Wastewater Treatment Plants. *Chemicke Listy*. Available from: https://www.researchgate.net/publication/288722649_Analysis_of_Phosphorus_Recovery_by_Struvite_Precipitation_from_Sludge_Water_in_Selected_Wastewater_Treatment_Plants/citations
- Šyc, Michal et al. 2016. Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů. *Odpadové fórum*. Available from: <https://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/304.pdf>
- Stránský Václav, Foller Jan. Vodní hospodářství. Třetí stupeň čištění. c2021. Available from: <https://vodnihospodarstvi.cz/treti-stupen-cistení/>.

- Uzokurt Kaljunen J, Al-Juboori R. A, Khunjar W, Mikola A, Wells G. 2022. Phosphorus recovery alternatives for sludge from chemical phosphorus removal processes – Technology comparison and system limitations. *Sustainable Materials and Technologies*, 34. DOI: 10.1016/j.susmat.2022.e00514
- Vučić V, Müller S. 2021. New developments in biological phosphorus accessibility and recovery approaches from soil and waste streams. In *Engineering in Life Sciences* (Vol. 21, Issues 3–4). DOI: 10.1002/elsc.202000076
- Wang R, Zhu W, Zhao S, Cao J. 2022. Hydrothermal oxidation-precipitation method for recovering phosphorus from dewatered sludge and the mechanisms involved. *Separation and Purification Technology*, 298. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121580
- Wang X, Chen T, Ge Y, Jia Y. 2008. Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2–3). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.046
- Witek-Krowiak, A, Gorazda K, Szopa D, Trzaska K, Moustakas K, Chojnacka K. 2022. Phosphorus recovery from wastewater and bio-based waste: an overview. In *Bioengineered* (Vol. 13, Issue 5). DOI: 10.1080/21655979.2022.2077894
- Woodruff D, Verboomen J, Galvin, K. P, Iveson S. M. 2023. Cleaning of coarse and small coal (250 mm×0.5 mm). In *The Coal Handbook: Volume 1: Towards Cleaner Coal Supply Chains, Second Edition* (Vol. 1). DOI: 10.1016/B978-0-12-824328-2.00020-0
- Xie W. Y, Shen Q, Zhao F. J. 2018. Antibiotics and antibiotic resistance from animal manures to soil: a review. In *European Journal of Soil Science* (Vol. 69, Issue 1). DOI: 10.1111/ejss.12494
- Xu Y, Zhang L, Chen J, Liu T, Li N, Xu J, Yin W, Li D, Zhang Y, Zhou X. 2023. Phosphorus recovery from sewage sludge ash (SSA): An integrated technical, environmental and economic assessment of wet-chemical and thermochemical methods. In *Journal of Environmental Management* (Vol. 344). DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118691
- Yu Y, Lei Z, Yang X, Yang X, Huang W, Shimizu K, Zhang Z. 2018. Hydrothermal carbonization of anaerobic granular sludge: Effect of process temperature on nutrients availability and energy gain from produced hydrochar. *Applied Energy*, 229. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.07.088
- Zhang Y, Yuan H, Cai S, Zhang Y, Wang D, Zhang W. 2023. Molecular transformation pathway and bioavailability of organic phosphorus in sewage sludge under hydrothermal treatment: Importance of biopolymers interactions. *Journal of Cleaner Production*, 385. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135746
- Zhao M, Xu Y, Zhang C. et al. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Appl Microbiol Biotechnol* 100, 6509–6518 2016. DOI: 10.1007/s00253-016-7646-x

- Zhu Y, Zhao Q, Li D, Li J, Guo W. 2022. Performance comparison of phosphorus recovery from different sludges in sewage treatment plants through pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 372. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133728

11 Seznam citací obrázků:

- Kwapinski W, Kolinovic I, Leahy JJ. Share of world increase in P fertilizer consumption. In: Kwapinski W., Kolinovic I. a Leahy, JJ. Springer Link [online]. 2021 Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-020-01280-2/figures/2>
- Kwapinski W, Kolinovic I, Leahy JJ. Available from P fertilizer consumption by agriculture in EU-28 from 2009 to 2017 [online]. 2021. In: Kwapinski W, Kolinovic I. Leahy JJ. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-020-01280-2/figures/1>
- Meng Xiangdong, Huang Qunxing, Xu Jie, Gao Huaping, Yan Jianhua. The process of sewage sludge produced in the waste water treatment plant. Online. In: Springer Link. 2019. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42768-019-00007-x/figures/2>.
- Šyc, Michal Šyc, Kruml Matěj, Pohořelý Michael, Svoboda Karel, Punčochář Miroslav. Princip termického získání fosforu v projektu SUSAN. Online. In: Šyc, Michal Šyc, Kruml Matěj, Pohořelý Michael, Svoboda Karel, Punčochář Miroslav. Odpadoveforum. [2016]. Available from: <https://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/304.pdf>.
- Procesní schéma: Monitorování fosfátu v procesu čištění odpadních vod, c2015. In: Analyzator.cz [online]. Available from: <https://www.analyzator.cz/cistirny-odpadnich-vod-cov/>
- Xu, L. Zhang, J. Chen, T. Liu, N. Li et al. Procedure of P recovery from SSA.. Online. In: ScienceDirect. 2023. Available from: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0301479723014792-gr5_lrg.jpg.
- SHIBA Nothando Cynthia, NTULI Freeman. Phosphorus recovered at different acid concentrations (residence time 2 h and 1% solid loading). Online. In: ScienceDirect. 2017. Available from: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0956053X16304081-gr2_lrg.jpg.
- Xu, L. Zhang, J. Chen, T. Liu, N. Li et al. P species in SSA under various incineration temperatures. Online. In: ScienceDirect. 2023. Available from: https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S0301479723014792-gr4_lrg.jpg.

12 Seznam obrázků

Obrázek 1- Druhy fosforu v čistírenském kalu při různých teplotách spalování (Xu et al. 2023).	12
Obrázek 2 - Podíl světového nárůstu spotřeby P hnojiva, 2014–2018 (Kwapinski, et al. 2021)	13
Obrázek 3 - Spotřeba hnojiv P v zemědělství v EU-28 v letech 2009 až 2017(Kwapinski, et al. 2021).	13
Obrázek 4 - Proces tvorby čistírenských kalů v čistírně odpadních vod (Meng et al. 2019).	14
Obrázek 5 - Schéma čistírny odpadních vod (C2015).	17
Obrázek 6 - Fosfor se izoloval při různých koncentracích kyselin (doba zdržení 2 hodiny a 1% obsah pevné látky) (Shiba & Ntuli 2017)	24
Obrázek 7- Postup získávání fosforu z čistírenského popela (Xu et al. 2023).	26
Obrázek 8 - Princip termického získání fosforu v projektu SUSAN. (ŠYC et al. [2016])	27