VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

Fakulta technologie ochrany prostředí

Získávání fosforu z kalové vody

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VYPRACOVAL **Bc. Vojtěch Kazda**
VEDOUCÍ PRÁCE **Ing. Martin Pečenka, Ph.D.**
PROGRAM **Environmentální inženýrství a analýza**
ROK **2026**

UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Faculty of Environmental Technology

Recovery of phosphorus from sludge water

MASTER THESIS

AUTHOR	**Bc. Vojtěch Kazda**
SUPERVISOR	**Ing. Martin Pečenka, Ph.D.**
PROGRAMME	**Environmental Engeneering and Analysis**
YEAR	**2026**

Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi získávání fosforu z kalových vod komunálních čistíren odpadních vod a jeho využitím ve formě hnojiv. V literární části jsou shrnuty základní souvislosti výskytu fosforu, jeho chování v odpadních vodách, technologie jeho odstraňování a výroba fosfátových hnojiv včetně jejich zemědělské aplikace. Experimentálně byly testovány různé srážecí postupy založené na vápenatých, hořečnatých a kombinovaných systémech, stejně jako tvorba struvitu a jeho modifikace. Nejvyšší účinnosti odstranění fosforu bylo dosaženo u kombinovaných postupů a struvitového srážení s úpravou pH, přičemž následná úprava organickými kyselinami zvýšila dostupnost fosforu v produktu. Výsledky ukazují potenciál recyklace fosforu z odpadních vod jako alternativního zdroje hnojiv s využitím v zemědělské praxi.

Summary

This thesis focuses on the recovery of phosphorus from municipal wastewater sludge liquors and its subsequent use as fertilizer. The literature review summarizes the occurrence of phosphorus in nature, its behavior in wastewater, removal technologies, and the production and agricultural application of phosphate fertilizers. The experimental part investigates various precipitation methods based on calcium, magnesium, and combined systems, as well as struvite formation and its modification. The highest phosphorus removal efficiency was achieved using combined processes and struvite precipitation with pH adjustment, while subsequent treatment with organic acids increased phosphorus availability in the final product. The results demonstrate the potential of phosphorus recovery from wastewater as an alternative fertilizer source applicable in agricultural practice.

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce, Ing. Martinu Pečenkovi, Ph. D. za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi v průběhu vypracování práce věnoval. Dále děkuji Ústavu technologie vody a prostředí za poskytnutí laboratorního zázemí a přátelskou atmosféru při řešení experimentální části práce.

Obsah

1 Úvod 1

2 Literární část 2

2.1 Fosfor v přírodě a jeho význam 2

2.2 Fosfor v komunálních odpadních vodách 3

2.3 Kalová voda jako zdroj fosforu 5

2.4 Formy fosforu v kalové vodě 8

2.5 Technologie získávání fosforu z kalové vody 10

2.5.1 Chemické srážení a krystalizační procesy 10

2.5.2 Membránové, adsorpční a iontově výměnné procesy 13

2.5.3 Biologické procesy 14

2.5.4 Termochemické a pokročilé metody 15

2.6 Průmyslová výroba fosfátových hnojiv 17

2.6.1 Superfosfáty 18

2.6.2 Amonné fosfáty 19

2.6.3 Granulovaná vícesložková hnojiva (NPK) 20

2.6.4 Alternativní fosforečná hnojiva 21

2.7 Aplikace fosforečných hnojiv v zemědělství 22

2.7.1 Chování fosforu v půdě 22

2.7.2 Způsoby aplikace fosforečných hnojiv 24

2.7.3 Potřeba a dávkování fosforu u jednotlivých plodin 26

2.7.4 Environmentální aspekty aplikace fosforečných hnojiv 28

2.7.5 Využití fosforu získaného z kalových vod v zemědělství 29

3 Experimentální část 31

3.1 Materiál a metody 31

3.1.1 Použité chemikálie 31

3.1.2 Vzorky 31

3.1.3 Použité analytické metody ... 32
3.1.4 Využití nástrojů umělé inteligence ... 33
3.2 Metodika experimentů ... 33
3.2.1 Srážení fosforu pomocí dolomitického hnojiva ... 34
3.2.2 Experimentální srážení fosforu různými srážedly ... 35
3.2.3 Vícekrokové srážení fosforu (Mg-Ca-Fe systém) ... 36
3.2.4 Příprava produktu pro testy využitelnosti fosforu (Mg-Ca systém) ... 37
3.2.5 Srážení fosforu ve formě struvitu ... 38
3.2.6 Uvolňování fosforu ze struvitu pomocí organických kyselin ... 39
4 Výsledky a diskuze ... 40
4.1 Výsledky srážení fosforu pomocí dolomitického hnojiva ... 40
4.2 Výsledky experimentálního srážení fosforu různými srážedly ... 44
4.2.1 Hydroxid vápenatý ... 44
4.2.2 Srážení fosforu pomocí hořečnatých solí ... 46
4.2.3 Srážení fosforu pomocí síranu železitého ... 48
4.2.4 Kombinované srážení fosforu (Ca-Mg systémy) ... 49
4.2.5 Vliv míchání na účinnost srážení ... 52
4.3 Výsledky vícekrokového srážení fosforu (Mg-Ca-Fe systém) ... 53
4.3.1 Kalová voda s obsahem orthofosforečnanového fosforu 25 mg l^{-1} ... 53
4.3.2 Kalová voda s obsahem orthofosforečnanového fosforu 54 mg l^{-1} ... 54
4.3.3 Obsah fosforu v pevných produktech ... 55
4.4 Výsledky přípravy produktu pro testy využitelnosti fosforu (Mg-Ca systém) ... 56
4.5 Výsledky srážení fosforu ve formě struvitu ... 57
4.5.1 Úprava pH pomocí uhličitanu draselného ... 57
4.5.2 Vliv pH a molárního poměru Mg : P na účinnost srážení ... 58
4.5.3 Ověření optimálních podmínek modifikace postupu a analýza fosforu v pevné fázi produktu ... 60

4.6 Výsledky uvolňování fosforu ze struvitu 61
4.7 Vyhodnocení ekonomiky provozu 63
5 Závěr 66
Literatura 68
Seznam použitých zkratek 77
Seznam tabulek 79
Seznam obrázků 81

1 Úvod

Fosfor představuje jeden z klíčových biogenních prvků nezbytných pro růst a vývoj rostlin, avšak zároveň je jeho dostupnost v přírodních zdrojích omezená a dlouhodobě se očekává postupné vyčerpávání primárních fosfátových surovin. Současně dochází v důsledku intenzivního zemědělství a lidské činnosti k jeho nadbytku v odpadních vodách, což vede k environmentálním problémům, zejména k eutrofizaci povrchových vod. Z tohoto důvodu je v posledních letech věnována značná pozornost možnostem jeho zpětného získávání a recyklace.

Významným zdrojem fosforu jsou komunální čistírny odpadních vod, kde je fosfor z velké části odstraňován chemickými nebo biologickými procesy a následně se koncentruje v čistírenském kalu a kalové vodě. Ta může obsahovat významné množství fosforu, který je při návratu do technologického procesu zatěžující, ale zároveň představuje potenciální surovinu pro výrobu hnojiv. Vedle fosforu se v těchto systémech vyskytují i další nutrienty, zejména dusík, což otevírá možnost výroby komplexních hnojiv na bázi srážených minerálních forem.

Cílem této diplomové práce je zhodnotit možnosti získávání fosforu z kalových vod komunálních čistíren odpadních vod a jeho následné využití ve formě hnojiv. V literární části je pozornost zaměřena na výskyt fosforu v přírodě, jeho chování v odpadních vodách, existující technologie jeho odstranění a získávání, stejně jako na průmyslovou výrobu fosfátových hnojiv a jejich aplikaci v zemědělství. Dále jsou popsány environmentální souvislosti recyklace fosforu.

Experimentální část se zabývá testováním různých metod srážení fosforu z reálných vzorků kalových vod z komunálních čistíren odpadních vod. Byly hodnoceny varianty založené na použití vápenatých a hořečnatých sloučenin, jejich kombinací, stejně jako na tvorbě struvitu a následné úpravě produktu. Součástí práce je rovněž ekonomické zhodnocení jednotlivých postupů a posouzení kvality vzniklých produktů z hlediska obsahu fosforu a vhodnosti pro zemědělské využití.

2 Literární část

2.1 Fosfor v přírodě a jeho význam

Fosfor je esenciální biogenní prvek, který hraje klíčovou roli ve všech živých organismech a představuje nezastupitelnou složku globálních biogeochemických cyklů.[1] Na rozdíl od dusíku nebo uhlíku nemá fosfor významnou plynnou fázi, a jeho koloběh je proto převážně řízen procesy probíhajícími v litosféře, hydrosféře a biosféře. Primárním zdrojem fosforu v přírodě jsou fosfátové horniny, zejména apatity, které podléhají postupnému zvětrávání a uvolňují fosforečnany do půdního a vodního prostředí.[2]

V půdním prostředí se fosfor vyskytuje v různých formách, které lze rozdělit na anorganické a organické. Anorganický fosfor je přítomen především ve formě orthofosforečnanů ($P\text{-}PO_4^{3-}$), které jsou přímo přijatelné rostlinami. Jeho dostupnost je však silně ovlivněna půdními podmínkami, zejména pH a přítomností kovových kationtů, jako jsou železo, hliník nebo vápník, se kterými vytváří málo rozpustné sloučeniny. Organický fosfor je součástí půdní organické hmoty a zahrnuje například fosfolipidy, nukleové kyseliny nebo fytáty. Tento fosfor musí být před využitím rostlinami mineralizován mikrobiální aktivitou na anorganickou formu.[2; 3]

Z biologického hlediska je fosfor nezbytný pro řadu základních buněčných funkcí. Je součástí nukleových kyselin (DNA a RNA), energetických molekul (ATP, ADP) a fosfolipidů tvořících buněčné membrány.[2] Fosfor se také podílí na regulaci enzymatických reakcí prostřednictvím fosforylace a defosforylace proteinů. V rostlinách je jeho dostatek klíčový pro procesy fotosyntézy, přenos energie a tvorbu kořenového systému, což se přímo promítá do výnosu plodin.[4]

Navzdory jeho zásadnímu významu je fosfor v přírodě často limitujícím prvkem pro růst organismů, zejména v suchozemských i vodních ekosystémech. Nízká mobilita fosforečnanů v půdě a jejich tendence k fixaci vedou k omezené dostupnosti pro rostliny.[2] V důsledku toho je v zemědělství nezbytné dodávat fosfor ve formě minerálních hnojiv, která jsou vyráběna převážně z neobnovitelných fosfátových surovin.[1]

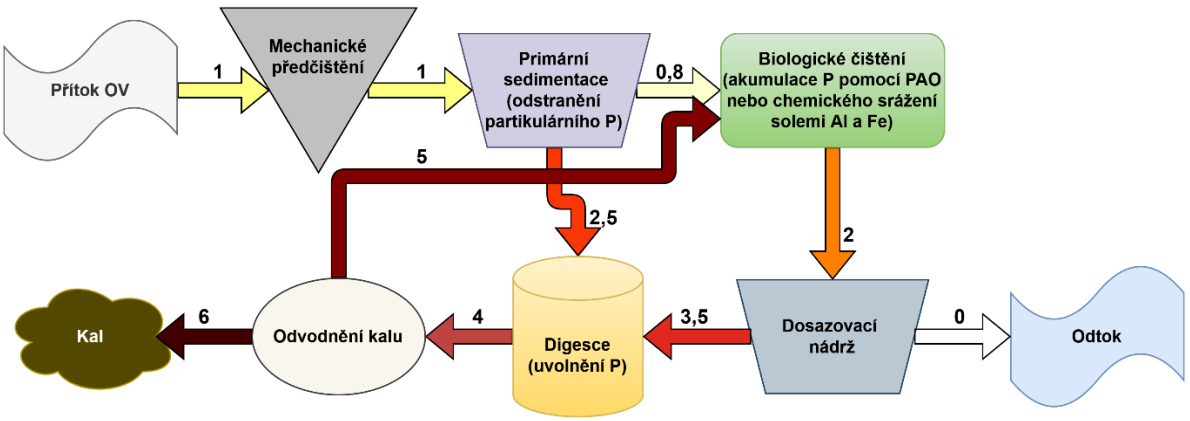
Globální zásoby fosforu jsou prostorově omezené a koncentrované pouze v několika regionech světa, což vyvolává obavy o dlouhodobou udržitelnost jeho využívání.[5] Intenzivní těžba fosfátových hornin a jejich aplikace v zemědělství vedou k postupnému vyčerpávání těchto

zdrojů a zároveň k environmentálním problémům. Nadměrné vnosy fosforu do vodních ekosystémů způsobují eutrofizaci, která se projevuje nadměrným růstem řas a sinic, poklesem koncentrace kyslíku a narušením ekologické rovnováhy.[2]

Z těchto důvodů je v současnosti kladen důraz na uzavírání fosforového cyklu a hledání alternativních zdrojů tohoto prvku. Jednou z perspektivních cest je zpětné získávání fosforu z odpadních vod a kalových produktů, kde se fosfor koncentruje v relativně dobře dostupné formě.[4] Kalová voda vznikající při zpracování čistírenských kalů představuje významný sekundární zdroj fosforu, jehož využití může přispět k omezení závislosti na primárních surovinách a ke snížení environmentální zátěže.[2]

2.2 Fosfor v komunálních odpadních vodách

Fosfor přítomný v komunálních odpadních vodách pochází převážně z lidské činnosti, především z metabolických produktů, potravinových zbytků a detergentů obsahujících fosforečnany.[6] Vstup fosforu do kanalizačního systému je proto úzce spojen s hustotou osídlení a životním stylem obyvatelstva. Typické koncentrace celkového fosforu v surové komunální odpadní vodě (OV) se pohybují v rozmezí jednotek až desítek mg l^{-1}, přičemž dominantní část tvoří rozpuštěný fosfor. Zjednodušené schéma běžné komunální čistírny odpadních vod (ČOV) je zobrazené na obr. 2.1.[7; 8]



Obr. 2.1: Zjednodušené schéma ČOV s proudy fosforu (škála koncentrací od 0 do 6, kde 6 je nejvyšší koncentrace)

Zdroj:[9; 10; 7]

Z environmentálního hlediska představuje fosfor v odpadních vodách zásadní problém, neboť jeho vypouštění do recipientů vede k eutrofizaci vodních ekosystémů.[10] Tento proces je

charakterizován nadměrným růstem řas a sinic, poklesem koncentrace rozpuštěného kyslíku a následnou degradací vodního prostředí.[9] Z tohoto důvodu jsou v legislativě stanoveny přísné limity pro koncentraci fosforu na odtoku z čistíren odpadních vod, které vyžadují jeho účinné odstraňování.[7]

Fosfor se v komunálních odpadních vodách vyskytuje v různých formách, zahrnujících rozpuštěný anorganický fosfor, organicky vázaný fosfor a partikulované frakce. Podrobnější rozdělení a charakteristika jednotlivých forem fosforu je uvedena v kapitole 2.4.

V průběhu jednotlivých stupňů čištění dochází k významným změnám ve formách i koncentracích fosforu. V primárním stupni je odstraňována především část partikulovaného fosforu vázaného na suspendované látky.[9; 10] V biologickém stupni dochází k asimilaci fosforu mikroorganismy a jeho začlenění do biomasy aktivovaného kalu. Specifickým případem je proces zvýšeného biologického odstraňování fosforu (EBPR – Enhanced Biological Phosphorus Removal), při kterém organismy akumulující fosfor (PAO – Polyphosphate-Accumulating Organisms) ukládají fosfor ve formě polyfosfátů.[11]

V anaerobních podmínkách, například během stabilizace kalu, dochází naopak k uvolňování fosforu zpět do kapalné fáze v důsledku rozkladu biomasy a hydrolýzy polyfosfátů.[6] Tento jev vede k významnému nárůstu koncentrace rozpuštěného fosforu v interních proudech čistírny, zejména v kalové vodě vznikající při odvodňování kalu.[12] Tyto recirkulační proudy mohou představovat významný zdroj zatížení biologického stupně fosforem a negativně ovlivňovat účinnost jeho odstraňování.[10]

Odstraňování fosforu na komunálních čistírnách odpadních vod je realizováno především dvěma základními přístupy: chemickým srážením a biologickým odstraňováním. Chemické metody využívají přídavek solí železa nebo hliníku, které reagují s orthofosforečnany za vzniku nerozpustných sloučenin, jež jsou následně odstraněny sedimentací. Tyto formy vykazují nízkou rozpustnost i během anaerobní digesce, a proto dochází k jeho omezenému uvolňování do kapalné fáze. Současně je takto vázaný fosfor obecně méně dostupný pro rostliny ve srovnání s fosforem přítomným v rozpustných nebo biologicky akumulovaných formách.[10] Nicméně je tento proces kvůli své robustnosti a spolehlivosti v praxi daleko více používaný.[8]

EBPR je založeno na aktivitě specifických mikroorganismů, které jsou schopny akumulovat fosfor ve své biomase. Tento proces je energeticky výhodnější a umožňuje snížení spotřeby chemikálií, nicméně je citlivý na provozní podmínky, jako je dostupnost organického substrátu

nebo režim provzdušňování.[8] V praxi se často využívá kombinace obou přístupů za účelem dosažení požadované účinnosti odstranění fosforu.[7]

V současné době se stále více prosazuje přístup, který vnímá fosfor v odpadních vodách nikoliv pouze jako znečišťující látku, ale jako cenný sekundární zdroj. Komunální odpadní vody představují významný rezervoár fosforu, jehož využití může přispět k omezení těžby fosfátových hornin a zvýšení udržitelnosti zemědělské produkce. Moderní přístupy se proto zaměřují na zpětné získávání fosforu, zejména z koncentrovaných proudů, jako jsou kalové vody nebo popel z kalů.[12]

Z technologického hlediska je výhodné zaměřit se na kapalné fáze s vysokým obsahem rozpuštěného fosforu, kde je možné dosáhnout efektivního získávání například ve formě struvitu. Tyto procesy umožňují nejen snížení zatížení čistírny, ale také produkci hnojivých látek využitelných v zemědělství, čímž dochází k uzavírání koloběhu fosforu.[9]

2.3 Kalová voda jako zdroj fosforu

Vznik kalové vody, odborně označované také jako centrát nebo filtrát, představuje klíčový proces v rámci kalového hospodářství ČOV, který je výsledkem postupné transformace znečištění z tuhé fáze zpět do fáze kapalné. Proces vzniku kalové vody nepřímo začíná v primárním a sekundárním stupni čištění odpadních vod, kde dochází k separaci suspendovaných látek. Primární kal vzniká sedimentací v usazovacích nádržích, zatímco v sekundárním stupni, nejčastěji v rámci procesu aktivace, dochází k biologickému rozkladu organických látek pomocí mikroorganismů. Tyto mikroorganismy během své životní činnosti metabolizují organické znečištění a zároveň do svých buněk aktivně akumulují živiny, zejména fosfor ve formě vnitrobuněčných polyfosfátů. Přebytečná biomasa, která je následně separována v dosazovacích nádržích, tvoří přebytečný aktivovaný kal, jenž představuje objemově sice malou (přibližně 1-2 % celkového průtoku ČOV), ale látkově velmi významnou část zátěže čistírny. Kalová voda jako taková vzniká až v dalších fázích zpracování těchto kalů, především během jejich stabilizace a následného mechanického odvodňování.[13]

Nejvýznamnějším procesem vedoucím ke vzniku silně zatížené kalové vody je anaerobní stabilizace (digesce), která je v moderních čistírnách preferována pro svou ekonomickou výhodnost a produkci biomethanu.[13] Anaerobní rozklad organické hmoty probíhá ve čtyřech po sobě jdoucích fázích: hydrolýze, acidogenezi, acetogenezi a methanogenezi. Právě v průběhu těchto biochemických reakcí dochází k masivní mineralizaci organicky vázaných

látek. Během hydrolýzy, která je často považována za limitující krok celého procesu, jsou komplexní organické polymerní struktury (proteiny, sacharidy, lipidy) rozkládány na jednodušší rozpustné látky. V této fázi a v následných krocích acidogeneze dochází k destrukci bakteriálních buněk aktivovaného kalu, což vede k uvolňování vnitrobuněčného obsahu do kapalné fáze. Zásadní je zejména uvolňování fosforu, který byl dříve akumulován organismy PAO v anaerobních podmínkách vyhnívací nádrže dochází k rozkladu polyfosfátových řetězců a jejich uvolnění ve formě rozpustných orthofosforečnanů do okolní kapaliny, tzv. supernatantu. Tento proces dramaticky zvyšuje koncentraci živin v kapalině uvnitř vyhnívací nádrže oproti hodnotám na přítoku do čistírny.[13]

Samotná kalová voda, jakožto technologický proud, je pak finálně generována při mechanickém odvodňování vyhnilého kalu (digestátu), které slouží k oddělení pevné fáze pro další využití nebo likvidaci.[14] K tomuto účelu se využívají mechanická zařízení jako centrifugy, sítopásové lisy nebo kalolisy, přičemž k zefektivnění separace se často přidávají chemická činidla, například kationtové polymery.[15] Kapalná frakce, která projde filtračním médiem nebo je oddělena odstředivou silou, je onou kalovou vodou, jež v sobě nese vysoký podíl živin uvolněných během digesce.[16] Kromě standardní anaerobní digesce mohou kalovou vodu s extrémními koncentracemi rozpuštěných látek produkovat i pokročilé technologie úpravy kalů, jako je termická hydrolýza (proces CAMBI), pracující při teplotách kolem 160 °C a tlacích 6 bar, která způsobuje téměř úplnou destrukci buněčných stěn a bleskové uvolnění nutrientů do kapaliny.[17] Podobně i proces mokré oxidace (WO), probíhající za teplot až 300 °C a tlaků do 200 bar, vede k mineralizaci organické hmoty a převodu fosforu do rozpustné orthofosforečnanové formy v kapalném zbytku po oxidaci.[18] Specifickým případem vzniku kalové vody je také vysokotlaká anaerobní digesce (HiPAD), kde zvýšený tlak v reaktoru vede k vyšší rozpustnosti CO_2, následnému snížení pH a tím i k nárůstu podílu rozpuštěného fosforu v centrátu díky potlačení srážecích reakcí s kovovými kationty přímo v procesu digesce.[19]

Koncentrace živin v kalové vodě představují jeden z nejvýznamnějších parametrů pro vnitřní látkovou bilanci ČOV a jsou zcela zásadní pro navrhování procesů zpětného získávání surovin. Ačkoliv kalová voda tvoří objemově pouze 1–2 % celkového přítoku do čistírny, její látkové zatížení je nepoměrně vyšší. V případě dusíku může tento proud přispívat až k 25 % celkového zatížení na vtoku do biologických reaktorů, zatímco u fosforu se uvádí podíl kolem 8–30 % celkové zátěže čistírny. Extrémní variabilita v uváděných koncentracích živin je dána

především technologií čištění v hlavním stupni (biologické vs. chemické odstraňování fosforu), typem stabilizace kalu a použitými mechanickými zařízeními pro odvodňování.[15; 20]

Fosfor se v kalové vodě vyskytuje primárně ve formě rozpuštěných orthofosforečnanů, ale významnou část mohou tvořit i frakce organického a polyfosfátového fosforu (zejména u procesů EBPR).[15] U standardních supernatantů z vyhnívacích nádrží se uvádí celkový fosfor v rozsahu 15-300 mg l^{-1}, zatímco $P\text{-}PO_4^{3-}$ tvoří 10-70 mg l^{-1}. Specifické technologie, jako je termická hydrolýza nebo mokrá oxidace kalu, však generují mnohem koncentrovanější proudy; například u kalové vody z tepelně upraveného přebytečného aktivovaného kalu mohou koncentrace $P\text{-}PO_4^{3-}$ dosáhnout až 650 mg l^{-1}.[17] Dusík je v kalové vodě zastoupen dominantně v amoniakální formě (N_{amon}) jako produkt mineralizace bílkovin během anaerobní digesce. Hodnoty N_{amon} v centrátech se běžně pohybují mezi 949 až 1 141 mg l^{-1}[14], přičemž v extrémních případech (při použití termické hydrolýzy) mohou stoupat až k 1 500-1 530 mg l^{-1}.[17]

Pro procesy zpětného získávání fosforu ve formě struvitu nebo fosforečnanu vápenatého je klíčová přítomnost kationtů hořčíku (Mg^{2+}), vápníku (Ca^{2+}) a draslíku (K^{+}). Koncentrace hořčíku jsou v kalové vodě často limitující pro srážení struvitu a pohybují se v širokém rozmezí od 3 mg l^{-1} do 170 mg l^{-1}.[15] Vápník vykazuje hodnoty od 7 mg l^{-1}[18] (u procesů mokré oxidace) až po 580 mg l^{-1} (u výluhů z kalů před digescí). Draslík je v centrátech přítomen v koncentracích typicky mezi 30 a 460 mg l^{-1}.[15] Kalová voda je rovněž charakterizována vysokým obsahem organických látek, měřených jako chemická spotřeba kyslíku ($ChSK_{Cr}$). Zatímco u běžných centrátů z anaerobní digesce se $ChSK_{Cr}$ pohybuje kolem 1 000-3 000 mg l^{-1}[17; 20; 21], u vysoce zatížených proudů po termické úpravě kalu může $ChSK_{Cr}$ dosahovat extrémních hodnot až 45 500 mg l^{-1}.[17] Hodnoty biochemické spotřeby kyslíku (BSK_5) jsou v literatuře pro tyto specifické proudy uváděny méně často, ale obecně korelují s $ChSK_{Cr}$. Typický poměr $BSK_5/ChSK_{Cr}$ u centrátu bývá 0,2-0,5.[22]

Koncentrace jednotlivých složek kalové vody se může výrazně lišit v závislosti na použitých technologiích na dané ČOV. Přibližné rozsahy jednotlivých živin a parametrů viz v tab. 2.1.

Tab. 2.1: Přibližné rozsahy základních parametrů kalové vody

Parametr	Rozsah hodnot	Jednotka
pH	5-8,1	-
$ChSK_{Cr}$	300-45 500	mg l^{-1}

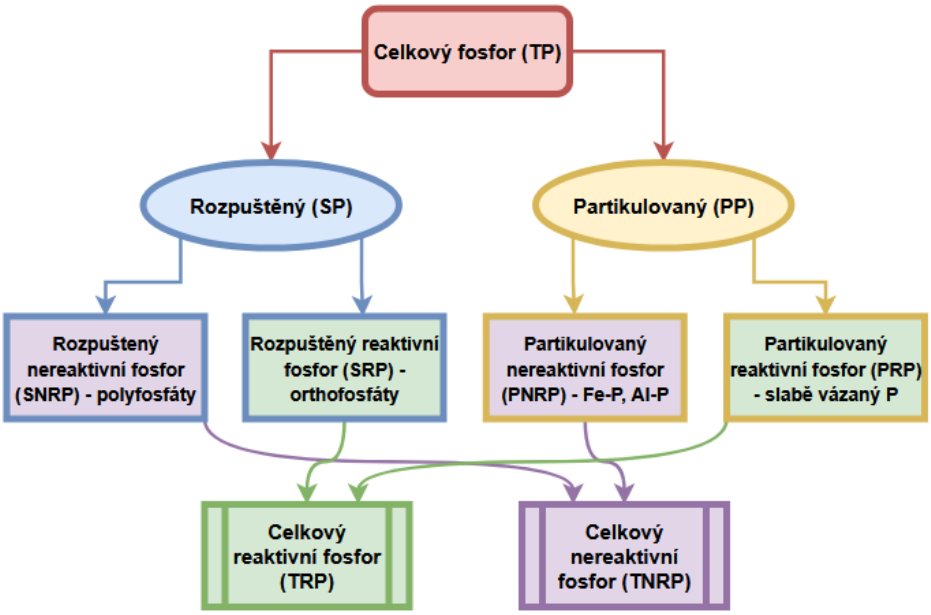
***Tab. 2.1** - pokračování*

BSK_5	~100-1 500	mg l^{-1}
fosfor celkový	15-800	mg l^{-1}
$P\text{-}PO_4^{3-}$	10-650	mg l^{-1}
N_{amon}	250-1 530	mg l^{-1}
draslík (K^+)	30-460	mg l^{-1}
hořčík (Mg^{2+})	2,5-230	mg l^{-1}
vápník (Ca^{2+})	7,1-580	mg l^{-1}

Zdroj: [18; 17; 15; 20; 13; 21; 23]

2.4 Formy fosforu v kalové vodě

Fosfor se v kalové vodě, vznikající jako vedlejší produkt odvodňování chemicky nebo biologicky stabilizovaného čistírenského kalu, vyskytuje v několika specifických chemických formách, které podmiňují jeho reaktivitu a technologickou využitelnost.[24] Z hlediska chemického složení lze tyto formy klasifikovat do tří hlavních kategorií: orthofosfáty, polyfosfáty a organicky vázaný fosfor.[22] Pro technologickou praxi zpětného získávání fosforu je nezbytná podrobná znalost distribuce těchto forem, neboť jejich zastoupení přímo ovlivňuje účinnost srážecích a krystalizačních procesů. Schéma rozdělení jednotlivých forem fosforu je znázorněno na obr. 2.2.



Obr. 2.2: Formy fosforu v kalové vodě

Zdroj:[24]

Dominantní a nejvýznamnější složkou v kalové vodě po anaerobní digesci jsou orthofosfáty, které představují rozpuštěnou anorganickou frakci. Jelikož je kyselina fosforečná (H_3PO_4) triprotická, vyskytují se v roztoku v závislosti na pH tři řady iontů: dihydrogenfosforečnany ($H_2PO_4^-$), hydrogenfosforečnany ($H_2PO_4^{2-}$) a fosforečnany (PO_4^{3-}).[22] Tyto ionty jsou v literatuře často označovány jako rozpustný reaktivní fosfor (SRP) a v kalových vodách po anaerobním vyhnívání tvoří zpravidla 87 % až 96 % veškerého přítomného fosforu.[24] Vysoká koncentrace orthofosfátů, dosahující v těchto vodách typicky 60 až 300 mg/l, je důsledkem mineralizace organické hmoty a zejména hydrolýzy intracelulárních polyfosfátů. Právě tyto formy jsou přímo dostupné pro řízenou krystalizaci struvitu nebo srážení vápenatých fosforečnanů.[24; 25]

Specifickou skupinu tvoří polyfosfáty, které vznikají řetězením fosforečnanových jednotek prostřednictvím vazeb P-O-P.[22] V kalovém hospodářství jsou tyto sloučeniny klíčové především u čistíren využívajících EBPR, kde jsou akumulovány mikroorganismy (PAO) jako zásobní energetický materiál. Během anaerobní digesce dochází k jejich enzymatické hydrolýze, čímž se fosfor uvolňuje zpět do kapalné fáze ve formě orthofosfátů.[24] Pokud však proces stabilizace není úplný, mohou polyfosfáty, jako jsou pyrofosfáty ($H_4P_2O_7$) nebo tripolyfosfáty ($H_5P_3O_{10}$), tvořit nereaktivní část rozpuštěného fosforu, která vyžaduje k mineralizaci delší reakční čas nebo specifické podmínky.[22]

Organicky vázaný fosfor představuje frakci asociovanou s biomolekulami, jako jsou nukleové kyseliny (DNA, RNA), fosfolipidy nebo energetické nosiče typu ATP.[25] Do kalové vody se tyto sloučeniny uvolňují při lýzi buněk a rozkladu organické hmoty. Ačkoliv je podíl organického fosforu v surové kalové vodě obvykle nižší než podíl anorganických forem, představuje potenciální zdroj, který může být za vhodných podmínek mineralizován na využitelné orthofosfáty.[26] Tato frakce je často klasifikována jako rozpustný nereaktivní fosfor (SNRP) a její zastoupení může být mírně ovlivněno složením substrátu, například při kofermentaci s odpady z agropotravinářského průmyslu.[24]

Významnou roli v mobilitě fosforu hraje také partikulovaný fosfor, tedy forma vázaná na suspendované částice nebo přítomné kovové kationty. Tato frakce zahrnuje fosfor vázaný v biomase mikroorganismů a chemicky sražené fosforečnany kovů, zejména železa, hliníku a vápníku. Použití železitých nebo hlinitých solí v primárním či sekundárním stupni čištění vede ke vzniku stabilních a špatně rozpustných sloučenin (Fe-P, Al-P), které mohou výrazně snížit koncentraci orthofosfátů v kalové vodě, neboť fosfor zůstává pevně vázán v kalové matrici.[25]

Naopak fosfor asociovaný s vápníkem, například ve formě amorfního fosforečnanu vápenatého nebo hydroxylapatitu, vykazuje rozpustnost silně závislou na pH, což umožňuje jeho uvolnění při acidifikaci nebo sražení při alkalizaci.[27; 25]

Z technologického hlediska je pro procesy zpětného získávání (recovery) zásadní, že přímá využitelnost je omezena pouze na rozpuštěné orthofosfáty.[26] Ostatní formy (organické, polyfosfáty a partikulovaný) představují latentní zásobu, jejíž uvolnění do kapalné fáze vyžaduje řízené transformační procesy, jako je změna pH, hydrolýza nebo termochemická úprava.[24; 28] Studium distribuce těchto forem v kalové vodě tak umožňuje nejen optimalizovat dávkování chemikálií při krystalizaci produktů typu struvitu, ale také minimalizovat provozní rizika spojená s inkrustacemi v potrubních systémech. [25]

2.5 Technologie získávání fosforu z kalové vody

Kalová voda vznikající při zpracování čistírenských kalů představuje významný sekundární zdroj fosforu, který se v ní vyskytuje převážně ve formě rozpuštěných ortofosforečnanů. Vzhledem k rostoucím požadavkům na udržitelné hospodaření se zdroji a snaze o uzavření cyklu živin je v současnosti věnována značná pozornost technologiím umožňujícím jeho efektivní získávání a následné využití.

Technologie pro získávání fosforu z kalové vody se liší jak principem separace, tak i charakterem výsledného produktu, jehož vlastnosti jsou klíčové z hlediska dalšího využití, zejména v zemědělství. Mezi nejvýznamnější přístupy patří chemické srážení a krystalizační procesy, membránové a sorpční metody, biologické postupy a rovněž termochemické či další pokročilé technologie. Každý z těchto přístupů vykazuje specifické výhody a omezení, a proto je jejich vhodnost nutné posuzovat s ohledem na konkrétní podmínky a požadované parametry výsledného produktu.

V následujících podkapitolách jsou jednotlivé technologie podrobněji popsány a zhodnoceny z hlediska jejich principu, účinnosti a možností praktického využití.

2.5.1 Chemické srážení a krystalizační procesy

Chemické srážení a krystalizace představují historicky nejstarší a v současné praxi stále nejrozšířenější technologické postupy pro odstraňování a získávání fosforu z odpadních vod.[8] Zatímco klasické čistírny odpadních vod s fyzikálně-biologickým stupněm dokážou přirozenou asimilací odstranit pouze přibližně 11–20 % nátokového fosforu, zbytek musí být eliminován

doplňkovými procesy, aby bylo dosaženo přísných legislativních limitů pro vypouštění do recipientů.[25] Právě chemické srážení pomocí solí kovů je v tomto ohledu považováno za nejspolehlivější a nejstabilnější metodu, která se v evropských zemích masivně využívá již od 50. let 20. století. Hlavním rozdílem mezi srážením a krystalizací je jejich primární cíl: srážení je navrženo k efektivní eliminaci fosforu z vodní linky jeho převedením do kalové fáze, zatímco krystalizace je pokročilejší proces zaměřený na získávání fosforu ve formě čistých a přímo využitelných minerálních produktů.[8]

Základní princip chemického srážení spočívá v přídavku vícemocných iontů kovů do odpadní vody, které s rozpuštěnými orthofosforečnany reagují za vzniku nerozpustných sloučenin. Jako hlavní srážecí činidla se nejčastěji používají soli železa (chlorid železitý, síran železitý) a hliníku (síran hlinitý, hlinitan sodný), případně vápenné mléko či chlorid vápenatý. Chemické reakce vedou k tvorbě amorfních nebo mikrokrystalických sraženin, které následně flokulují do větších celků a jsou separovány sedimentací nebo filtrací.[29] Například reakce s železitými ionty probíhá podle stechiometrického vztahu, kde teoreticky na odstranění jednoho molu fosforu připadá jeden mol kovu, avšak v reálném provozu je nutné dávkovat činidla v 2-5násobném nadbytku kvůli kolísavému složení vody a konkurenčním reakcím. Ačkoli je srážení vysoce účinné (často nad 90-95 %), jeho zásadní nevýhodou je vysoká produkce chemického kalu, zvýšení salinity vyčištěné vody a skutečnost, že fosfor pevně vázaný na železo nebo hliník je pro rostliny jen omezeně biologicky dostupný.[7]

Krystalizace fosforu je vnímána jako ideální cesta k jeho recyklaci, neboť produkuje vysoce čisté materiály s minimálními environmentálními riziky. Celý krystalizační mechanismus probíhá ve třech fázích: přesycení roztoku, nukleace (vznik krystalizačních zárodků) a následný růst krystalů. Hnací silou celého procesu je přesycení, které je definováno poměrem iontové aktivity a součinu rozpustnosti daného produktu v alkalickém prostředí.[30; 13] Nukleace může být homogenní, probíhající spontánně ve vysoce čistých roztocích, nebo heterogenní, kdy se krystaly tvoří na cizích površích, jako jsou přidaná krystalizační jádra nebo suspendované částice. V praxi se pro zvýšení efektivity často využívá inokulace systému pomocí specifických materiálů, jako je křemenný písek, kousky struvitu nebo drcené kosti, které poskytují aktivní povrch pro růst krystalů a zkracují indukční dobu procesu.[30] Mezi hlavní produkty krystalizace patří struvit (fosforečnan hořečnato-amonný) a různé formy fosforečnanů vápenatých, zejména hydroxylapatit.[27]

Úspěch krystalizace a kvalita výsledného produktu jsou kriticky závislé na řadě ovlivňujících faktorů, z nichž nejvýznamnější je pH roztoku. Hodnota pH určuje nejen rozpustnost krystalů, ale také typ fosforečnanových a amonných iontů v roztoku; s rostoucím pH se zvyšuje aktivita PO_4^{3-}, ale klesá aktivita NH_4^+, což ovlivňuje stabilitu vznikajícího struvitu. Pro krystalizaci struvitu se za optimální považuje rozmezí pH 8,0 až 9,5, zatímco pro hydroxylapatit jsou výhodnější mírně vyšší hodnoty kolem pH 9,0.[30; 13] Dalším klíčovým parametrem je molární poměr zúčastněných iontů; pro tvorbu struvitu je vyžadován ekvimolární poměr hořčíku, dusíku a fosforu, přičemž v odpadních vodách je často deficit hořčíku, který musí být doplňován externě.[9] Proces je dále ovlivňován intenzitou míchání, která zajišťuje kontakt iontů s krystalizačními jádry, teplotou měnící součin rozpustnosti a přítomností cizích iontů, jako jsou uhličitany nebo vápník, které mohou krystalizaci struvitu inhibovat tvorbou nežádoucích vedlejších fází.[31]

Provozní aspekty krystalizačních technologií zahrnují využití různých typů reaktorů, z nichž nejrozšířenější jsou reaktory s míchadlem a reaktory s fluidním ložem.[30] Reaktory s fluidním ložem, jako je například technologie Ostara Pearl nebo DHV Crystalactor, umožňují selektivní odběr krystalických pelet určité velikosti (zpravidla 1-4,5 mm), které jsou po usušení snadno manipulovatelné a prodejné jako pomalu působící hnojiva.[25] U systémů jako NuReSys nebo PHOSPAQ se pro zvýšení pH často využívá provzdušňování, které vyvolává stripování oxidu uhličitého a tím přirozené alkalizování roztoku, což snižuje spotřebu chemických louhů.[25; 9] Velkým provozním problémem v čistírnách je však nekontrolovaná spontánní krystalizace struvitu v potrubích a čerpadlech, ke které dochází zejména v místech zvýšené turbulence a poklesu tlaku, což vede k masivním inkrustacím a blokádám kalového hospodářství. Řízená krystalizace v bočních proudech tak slouží nejen k získávání surovin, ale také k prevenci těchto havárií a ke zlepšení odvodnitelnosti kalu.[31; 25]

Z ekonomického a environmentálního hlediska nabízí chemické získávání fosforu jasné výhody i určité limitace. Mezi hlavní klady patří vysoká čistota produktu a velmi nízký obsah těžkých kovů a patogenů ve srovnání s přímou aplikací kalu na půdu.[12] Struvit získaný řízenou krystalizací je agronomicky vysoce hodnotný, neboť díky své nízké rozpustnosti ve vodě minimalizuje ztráty živin vyplavováním.[30] Na druhou stranu, recyklovaný fosfor je v současnosti stále dražší než fosfor těžený z přírodních ložisek, a to především kvůli nákladům na doplňková činidla (zejména zdroje hořčíku) a energii potřebnou pro provoz reaktorů.[9] Ekonomickou životaschopnost těchto technologií však výrazně zlepšuje započtení úspor v údržbě čistírenských zařízení, snížení nákladů na likvidaci kalu a celkové uzavírání

antropogenního cyklu fosforu, což je klíčový pilíř cirkulární ekonomiky.[25; 28] Do budoucna se výzkum zaměřuje na integraci krystalizace s membránovými procesy nebo elektrochemií, což by mohlo dále snížit provozní nároky a umožnit efektivní získávání fosforu i z méně koncentrovaných proudů.[32; 6]

2.5.2 Membránové, adsorpční a iontově výměnné procesy

Fyzikálně-chemické procesy zahrnující adsorpci, iontovou výměnu a membránovou separaci představují technologicky vyspělou alternativu k biologickým a termochemickým metodám, přičemž se zaměřují především na selektivní získávání fosforu z kapalných fází s nižšími i vyššími koncentracemi tohoto prvku.

Adsorpce je v současnosti považována za jednu z nejvíce zkoumaných a slibných metod díky své provozní jednoduchosti, nízkým nárokům na energii a vysoké účinnosti i při velmi nízkých vstupních koncentracích fosforu v odpadních vodách. Mechanismus adsorpce je primárně řízen elektrostatickými silami, Van der Waalsovými silami, ligandovou výměnou či povrchovým srážením, přičemž klíčovou roli hraje volba vhodného adsorbentu.[6] Velký potenciál vykazují zejména materiály na bázi biocharu, které jsou často modifikovány kovy, jako jsou hořčík, vápník či lanthan, aby se zvýšila jejich afinita k fosforečnanovým aniontům.[8] Adsorpce nabízí unikátní výhodu v podobě přímého využití nasyceného adsorbentu v zemědělství jako hnojiva s pozvolným uvolňováním živin, čímž se eliminuje potřeba složitých desorpčních kroků, pokud je použitý materiál netoxický a půdě blízký.[6]

Na principu vratné výměny iontů mezi kapalnou fází a pevnou matricí fungují iontově výměnné procesy, které využívají specifické pryskyřice nebo přírodní materiály, jako jsou zeolity (např. klinoptilolit). Tyto systémy vykazují vysokou selektivitu a schopnost pracovat v širokém rozmezí teplot, což je činí stabilnějšími oproti biologickým systémům.[12] Komerčně dostupné aniontové měniče jsou schopny selektivně odstraňovat fosforečnany i v přítomnosti konkurenčních aniontů, jako jsou sírany, přičemž nasycené pryskyřice lze následně regenerovat pomocí roztoků hydroxidu sodného nebo solí. Ačkoli jsou investiční náklady na iontově výměnné stanice často vyšší, možnost koncentrace fosforu do malého objemu regenerátu usnadňuje jeho následné vysrážení v podobě čistých minerálních produktů. Hlavní výzvou u těchto procesů zůstává životnost měničů a potřeba chemických činidel pro jejich pravidelnou regeneraci, což může negativně ovlivnit celkovou ekonomickou bilanci.[8; 33]

Membránové separační technologie využívají selektivní permeabilitu membrán k fyzikální separaci fosforu na základě velikosti částic nebo elektrického náboje iontů. Základní metody, jako jsou mikrofiltrace (MF) a ultrafiltrace (UF), se zaměřují především na odstranění fosforu vázaného na suspendované částice a koloidy, zatímco pokročilejší nanofiltrace (NF) a reverzní osmóza (RO) dosahují více než 95% účinnosti při separaci rozpuštěných fosforečnanů. NF je v posledních letech upřednostňována před RO díky nižším tlakovým nárokům a schopnosti selektivně propouštět monovalentní ionty, zatímco multivalentní fosforečnany účinně zadržuje v koncentrátu. Zásadním problémem všech membránových procesů však zůstává zanášení membrán (fouling), které zvyšuje provozní náklady a vyžaduje intenzivní předčištění nátoku nebo pravidelné chemické čištění. Membránové technologie se proto často integrují do hybridních systémů, kde slouží k zakoncentrování nutrientů pro následnou krystalizaci struvitu nebo jiných fosforečných solí.[34]

Mezi nejmodernější směry patří přímá osmóza (FO) a elektrodialýza (ED), které nabízejí nové možnosti v energeticky nenáročné separaci živin. Přímá osmóza využívá osmotický gradient k přirozenému přechodu vody přes membránu, čímž dochází k pasivní koncentraci fosforu v odpadním proudu bez nutnosti vysokého hydraulického tlaku.[33] Pokud je jako hnací roztok použita mořská voda, mohou ionty hořčíku a vápníku prostupující membránou vyvolat in-situ srážení fosforu přímo v systému, čímž se spojuje separace s tvorbou produktu.[9]

Elektrodialýza pak využívá elektrické pole k řízené migraci iontů přes iontově výměnné membrány, což umožňuje efektivní frakcionaci nutrientů a výrobu vysoce čistých hnojiv nebo dokonce kyseliny fosforečné v systémech s bipolárními membránami. Tyto technologie představují klíčový nástroj pro uzavírání cyklu fosforu, neboť umožňují transformovat odpadní vody na standardizované suroviny využitelné v průmyslu i zemědělství.[33; 8]

2.5.3 Biologické procesy

EBPR je založen na aktivitě PAO, které jsou schopny ukládat fosfor ve své biomase v množství převyšujícím jejich metabolické potřeby. Proces je realizován v aktivovaném kalu a vyžaduje střídání anaerobních a aerobních podmínek, které vytváří selekční tlak pro rozvoj těchto organismů.[35]

V anaerobní fázi dochází k uvolňování orthofosfátů do kapalné fáze a současné akumulaci snadno odbouratelných organických látek ve formě intracelulárních zásobních polymerů, zejména polyhydroxyalkanoátů (PHA).[6] V aerobní fázi jsou tyto zásoby využity jako zdroj

energie pro intenzivní příjem fosforu z vody, který je následně ukládán ve formě polyfosfátových granulí v buňkách mikroorganismů. Celkový odstraňovací efekt je dosažen odtahem přebytečného aktivovaného kalu, ve kterém je fosfor vázán.[35]

Účinnost EBPR procesu je ovlivněna zejména složením přítokové vody, dostupností organického substrátu, teplotou a stářím kalu.[35] Při nevhodných podmínkách může docházet ke snížení účinnosti v důsledku růstu konkurenčních mikroorganismů, například organismů akumulujících glykogen (GAO), které neparticipují na ukládání fosforu.[36] Typicky jsou pro stabilní průběh procesu využívány konfigurace typu A/O (anaerobní/aerobní) nebo A2/O (anaerobní/anoxická/aerobní), které umožňují prostorové oddělení jednotlivých fází procesu.[37]

Výhodou EBPR je nízká potřeba chemických sráželedel a nižší produkce anorganického kalu ve srovnání s chemickým srážením. Naopak nevýhodou je citlivost procesu na provozní nestabilitu a kolísání kvality odpadní vody.[37]

Kal vznikající v EBPR procesu obsahuje zvýšené množství fosforu a představuje potenciální sekundární zdroj tohoto prvku. Jeho další využití v zemědělství je však omezeno legislativními požadavky na obsah kontaminantů, což vede k rozvoji navazujících technologií pro jeho další úpravu a separaci fosforu, například formou krystalizace struvitu.[7]

2.5.4 Termochemické a pokročilé metody

Termochemické a pokročilé metody zpracování kalů představují vysoce účinné technologické cesty k intenzivní recyklaci fosforu, přičemž jejich hlavním cílem je transformace vázaných forem tohoto prvku na biologicky dostupné produkty při současné eliminaci organických polutantů a patogenů. Dominantním postupem v této oblasti je monospalování kalů, které vede k redukci objemu původní hmoty až o 90 % a ke koncentraci fosforu v popelu ze spalování kalů (SSA), kde jeho obsah dosahuje 10-25 % ve formě P_2O_5, což je hodnota srovnatelná s přírodními fosfátovými rudami. Fosfor v surovém popelu je však primárně vázán v inertních minerálních fázích, jako je whitlockit, které vykazují nízkou přímou dostupnost pro rostliny, a popel navíc často obsahuje zvýšené koncentrace těžkých kovů, což omezuje jeho přímou aplikaci v zemědělství.[38]

K překonání těchto limitací se využívají termochemické procesy, jako je technologie AshDec, při nichž je popel v rotační peci vystaven teplotám kolem 1000 °C za přítomnosti chloridových aditiv (např. $MgCl_2$ nebo $CaCl_2$). Během této reakce dochází k těkání těžkých kovů, jako je

zinek, olovo, kadmium nebo rtuť, ve formě plynných chloridů, které jsou následně odloučeny v systému čištění spalin. Zároveň se v pevném zbytku tvoří nové minerální fáze, například chlorapatit nebo magnezitové fosfáty, které vykazují výrazně vyšší rozpustnost v kyselině citronové a tím i lepší hnojivou účinnost.[9]

Alternativu k suchým tepelným procesům představují mokré chemické metody (loužení), které využívají silné kyseliny (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) nebo méně často louhy (NaOH) k extrakci fosforu z popela či kalu do kapalné fáze.[32] Kyselé loužení při pH nižším než 2 umožňuje uvolnit přes 80 % fosforu, ovšem proces je doprovázen nechtěným souběžným uvolňováním těžkých kovů, což vyžaduje následné rafinační stupně, jako je iontová výměna, kapalinová extrakce nebo řízené srážení (např. procesy PASCH nebo SESAL-Phos).[28; 39] Výsledným produktem těchto metod může být buď čistý fosforečnan vápenatý, nebo průmyslově využitelná kyselina fosforečná, jako je tomu u technologie EcoPhos.[39]

Mezi pokročilé metody tepelného zpracování patří také pyrolýza a zplyňování, které probíhají za omezeného přístupu nebo úplné absence kyslíku.[32] Pyrolýzou vzniká biochar, v jehož porézní matrici zůstává fosfor zachován, zatímco těžké kovy jsou v této struktuře pevně imobilizovány, což snižuje riziko jejich vyluhování do půdy.[6] Stále větší pozornost je věnována také hydrotermální karbonizaci (HTC) a hydrotermálnímu zkapalňování (HTL), které umožňují zpracovávat mokrý kal za mírnějších teplot (180-350 °C) a vysokého tlaku, přičemž dochází k rozkladu organické hmoty a uvolňování fosforu do procesní vody nebo k jeho stabilizaci v hydrocharu.[31; 8]

Nejpokročilejší průmyslové integrace zahrnují metalurgické postupy, jako je proces MEPHREC, kde je kal či popel taven při teplotách nad 1400 °C za vzniku strusky bohaté na fosfor a kovové slitiny, nebo využití popela jako náhrady fosfátové rudy při elektrotermické výrobě bílého fosforu (P_4).[12; 39] Moderním trendem jsou také elektrochemické metody, které využívají elektrické pole k řízené migraci iontů fosforu přes membrány, což umožňuje selektivní separaci a produkci vysoce čistých hnojiv bez nutnosti masivního dávkování chemických činidel. Ačkoli jsou tyto pokročilé technologie investičně a energeticky náročnější než biologické odstraňování, jejich schopnost získat až 90 % fosforu z nátoku do čistírny a vyprodukovat čisté, standardizované suroviny z nich činí klíčový prvek pro uzavírání cyklu fosforu v rámci cirkulární ekonomiky.[32]

2.6 Průmyslová výroba fosfátových hnojiv

Průmyslová výroba fosfátových hnojiv je založena především na zpracování přírodních fosfátových rud, jejichž hlavní minerální složku tvoří apatitické minerály, nejčastěji fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3F$.[40] Tyto suroviny pocházejí ze sedimentárních nebo magmatických ložisek a před samotným chemickým zpracováním procházejí úpravou zahrnující drcení, mletí a obohacování (beneficiaci), jejímž cílem je zvýšit obsah P_2O_5 a odstranit nežádoucí příměsi, jako jsou silikáty, karbonáty, oxidy železa a hliníku či organické látky. Kvalita vstupní suroviny má zásadní vliv na výtěžnost i ekonomiku celého výrobního procesu.[25; 2]

Základním principem průmyslové výroby fosfátových hnojiv je chemický rozklad fosfátové rudy pomocí minerálních kyselin. V závislosti na použité kyselině a technologickém postupu vznikají produkty s odlišným obsahem fosforu, rozpustností a aplikačním využitím. Nejrozšířenější skupinu tvoří superfosfáty, kyselina fosforečná a fosforečnany amonné, které jsou klíčovými meziprodukty i finálními hnojivy.[41]

Kyselina fosforečná (H_3PO_4) představuje základní meziprodukt pro velkou část průmyslově vyráběných fosfátových hnojiv. Nejčastěji se vyrábí tzv. mokrým procesem, při němž dochází k rozkladu fosfátové rudy kyselinou sírovou. Reakcí vzniká kyselina fosforečná a síran vápenatý (jako $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ nebo $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) jako vedlejší produkt.[40] Reakci popisuje rovnice 2.1.

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 + 10\,H_2O \rightarrow 3\,H_3PO_4 + 5\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O + HF \text{[30]} \qquad (2.1)$$

Výsledná kyselina fosforečná obsahuje různé příměsi v závislosti na kvalitě vstupní rudy a podmínkách procesu. Následné čištění (např. extrakce, filtrace nebo krystalizace) umožňuje získat technickou nebo potravinářskou kyselinu fosforečnou s vyšší čistotou.[42] Mokrý proces je energeticky méně náročný než alternativní termický proces a představuje dominantní technologii v průmyslové výrobě hnojiv.[43]

Termický proces výroby kyseliny fosforečné zahrnuje redukci fosfátové rudy za vysokých teplot za vzniku elementárního fosforu, který je následně oxidován na oxid fosforečný (P_4O_{10}) a absorbován ve vodě za vzniku kyseliny fosforečné. Tento proces poskytuje kyselinu vysoké čistoty, avšak je výrazně energeticky náročnější a používá se především pro speciální aplikace mimo zemědělství.[43]

2.6.1 Superfosfáty

Superfosfáty patří mezi historicky nejstarší a dosud významné skupiny fosforečných hnojiv. Jejich výroba je založena na chemickém rozkladu přírodních fosfátových rud minerálními kyselinami, čímž dochází k převodu ve vodě málo rozpustných forem fosforu (např. apatitu) na formy rozpustné, a tedy přímo přístupné pro rostliny. Z technologického hlediska se jedná o relativně jednoduchý proces, který byl jedním z prvních průmyslových postupů umožňujících masové využití fosforu v zemědělství.[2]

Základní reakcí při výrobě superfosfátu je rozklad fosfátové rudy kyselinou sírovou, při němž vzniká dihydrogenfosforečnan vápenatý ($Ca(H_2PO_4)_2$) jako hlavní účinná složka a síran vápenatý ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) jako vedlejší produkt.[40] Tento produkt je označován jako jednoduchý superfosfát (SSP). Výsledná směs obsahuje kromě rozpustného fosforu také značné množství sádrovce a dalších inertních složek, což se odráží v relativně nižším obsahu fosforu, typicky v rozmezí 16-20 % P_2O_5. Přítomnost sádrovce však může mít i pozitivní vliv na půdní vlastnosti, například zlepšení struktury půdy nebo dodání síry jako vedlejší živiny.[41]

Z technologického hlediska probíhá výroba SSP v několika krocích. Nejprve dochází k jemnému pomletí fosfátové rudy, která je následně dávkována do reakčního zařízení, kde se mísí s koncentrovanou kyselinou sírovou. Vzniklá reakční směs je plastická a postupně tuhne během tzv. zrání (curing), které může trvat několik dní až týdnů. Během této fáze dochází k dokončení chemických reakcí a stabilizaci produktu. Následně je materiál drcen, tříděn a případně granulován, aby bylo dosaženo požadovaných fyzikálních vlastností hnojiva, zejména velikosti částic a sypnosti.[44; 42]

Pro zvýšení koncentrace fosforu a snížení podílu balastních látek byl vyvinut proces výroby trojitého superfosfátu (TSP), při němž se místo kyseliny sírové používá kyselina fosforečná. Tím dochází k eliminaci tvorby sádrovce a k vyššímu podílu rozpustného fosforu ve výsledném produktu.[42] Obsah P_2O_5 u TSP se obvykle pohybuje v rozmezí 44-52 %, což výrazně snižuje objem aplikovaného hnojiva na jednotku dodaného fosforu.[43] Výroba TSP je technologicky podobná jako u SSP, avšak vyžaduje kvalitnější vstupní suroviny a přesnější řízení reakčních podmínek.[42]

Důležitým aspektem výroby superfosfátů je také přítomnost nečistot ve vstupní surovině, které mohou ovlivnit jak průběh reakce, tak kvalitu výsledného produktu. Mezi sledované prvky patří zejména kadmium, fluor, arsen nebo těžké kovy, jejichž obsah je regulován s ohledem na

environmentální a agronomické požadavky.[4] Moderní výrobní procesy proto často zahrnují kroky vedoucí ke snížení obsahu těchto látek, například výběr vhodných rud nebo jejich předúpravu.[2]

Z hlediska současného využití jsou superfosfáty postupně doplňovány nebo nahrazovány koncentrovanějšími formami hnojiv, zejména fosforečnany amonnými. Přesto si však zachovávají význam zejména v regionech s méně intenzivním zemědělstvím nebo tam, kde je žádoucí současný přísun vápníku a síry. Výhodou SSP zůstává jeho relativně jednoduchá výroba a nižší nároky na technologické vybavení ve srovnání s pokročilejšími procesy.[41]

2.6.2 Amonné fosfáty

Fosforečnany amonné patří mezi nejvýznamnější průmyslově vyráběná fosforečná hnojiva současnosti, zejména díky vysoké koncentraci živin a dobré rozpustnosti ve vodě. Jsou vyráběny neutralizací kyseliny fosforečné amoniakem, přičemž výsledný produkt obsahuje jak fosfor, tak dusík v rostlinám dostupné formě. Nejvýznamnějšími zástupci této skupiny jsou dihydrogenfosforečnan amonný (MAP, $NH_4H_2PO_4$) a hydrogenfosforečnan amonný (DAP, $(NH_4)_2HPO_4$). [43]

Z technologického hlediska probíhá výroba v kontinuálních reaktorech, kde je kyselina fosforečná dávkována do proudu plynného nebo kapalného amoniaku. Stupeň neutralizace určuje výsledný produkt: při nižším poměru NH_3 : H_3PO_4 vzniká MAP, zatímco při vyšším poměru DAP. Reakce je exotermní a probíhá za zvýšené teploty, což umožňuje následnou částečnou evaporaci vody a vznik koncentrované suspenze nebo taveniny.[45] Ta je dále zpracována granulací, obvykle v rotačních granulátorech, kde dochází k tvorbě pevných částic požadované velikosti. Následuje sušení, chlazení a třídění produktu. [42]

Z hlediska chemického složení obsahuje MAP přibližně 11-13 % dusíku a 48-55 % P_2O_5, zatímco DAP obsahuje kolem 18-21 % dusíku a 46-53 % P_2O_5. Oba produkty jsou vysoce rozpustné ve vodě, což zajišťuje rychlou dostupnost fosforu po aplikaci. Rozdíl mezi nimi spočívá kromě obsahu živin také v reakci s půdním prostředím; MAP má mírně kyselý charakter, zatímco DAP vykazuje přechodně alkalickou reakci v místě aplikace v důsledku vyššího obsahu amoniaku.[43]

Významnou výhodou fosforečnanů amonných je jejich univerzálnost a kompatibilita s dalšími složkami při výrobě vícesložkových hnojiv. Jsou proto široce využívány jako základní komponenty při výrobě granulovaných NPK hnojiv, kde slouží jako zdroj fosforu i dusíku

zároveň.[41; 4] Díky své fyzikální formě (granule s definovanou velikostí a mechanickou pevností) jsou dobře skladovatelné, snadno aplikovatelné a vykazují nízkou prašnost.[44]

Z technologického hlediska je výroba MAP a DAP méně zatížena vedlejšími produkty ve srovnání s výrobou superfosfátů, neboť nedochází ke vzniku sádrovce. Na druhou stranu je závislá na dostupnosti kyseliny fosforečné, jejíž výroba představuje samostatný technologický a ekonomický krok. Kvalita výsledného produktu je rovněž ovlivněna čistotou vstupní kyseliny, zejména z hlediska obsahu stopových prvků a potenciálních kontaminantů. [45]

2.6.3 Granulovaná vícesložková hnojiva (NPK)

Významnou skupinu průmyslově vyráběných hnojiv představují granulovaná vícesložková hnojiva typu NPK, která obsahují dusík, fosfor a draslík v definovaném poměru odpovídajícím požadavkům konkrétních plodin nebo půdních podmínek. Fosfor je v těchto produktech zpravidla přítomen ve formě fosforečnanů odvozených od kyseliny fosforečné, nejčastěji jako mono- nebo diamonný fosforečnan, případně jako produkty nitrofosfátového procesu.[41]

Z technologického hlediska lze rozlišit dvě základní skupiny těchto hnojiv: směsná (blended) a chemicky vyráběná (compound) hnojiva. Směsná hnojiva vznikají mechanickým mísením jednotlivých granulovaných složek (např. DAP, močovina, KCl), přičemž každá granule obsahuje pouze jednu živinu. Naproti tomu compound hnojiva jsou vyráběna chemickou cestou, obvykle v granulátorech, kde dochází k současné reakci výchozích surovin a tvorbě granulí obsahujících všechny živiny rovnoměrně rozložené v každé částici. [45]

Výroba compound hnojiv probíhá nejčastěji procesem reakční granulace, při níž se kapalné nebo polotekuté meziprodukty (např. kyselina fosforečná neutralizovaná amoniakem) mísí s pevnými složkami za kontrolovaných podmínek vlhkosti a teploty.[44] Během tohoto procesu se někdy přidávají i mikroelementy (bór, mangan, hořčík, zinek), což z tohoto typu hnojiv dělá komplexní výživu.[41] Následně dochází k sušení, chlazení a třídění produktu na požadovanou velikost částic. Výsledkem jsou granule s dobrou mechanickou pevností, homogenním složením a vhodnými aplikačními vlastnostmi.[44]

Granulovaná NPK hnojiva představují v současnosti dominantní formu hnojiv používaných v intenzivním zemědělství, zejména díky možnosti přesného dávkování živin, snadné manipulaci a rovnoměrné aplikaci.[44] Jejich složení lze flexibilně upravovat podle agronomických požadavků, což umožňuje optimalizaci hnojení z hlediska výnosu i ekonomiky produkce.[40]

2.6.4 Alternativní fosforečná hnojiva

Kromě konvenčních fosforečných hnojiv existuje řada dalších produktů, které se liší použitou výrobní technologií i vlastnostmi výsledného produktu. Patří sem zejména nitrofosfáty a termicky upravené fosfáty, které představují alternativní přístupy ke zpracování fosfátových surovin.

Nitrofosfáty jsou vyráběny rozkladem fosfátové rudy kyselinou dusičnou (tzv. Oddův proces), při kterém vzniká směs kyseliny fosforečné a dusičnanu vápenatého. Po oddělení nebo dalším zpracování dusičnanu vápenatého je fosforečná složka neutralizována amoniakem za vzniku vícesložkových hnojiv obsahujících dusík a fosfor. Výhodou tohoto procesu je absence vedlejší produkce sádrovce a možnost výroby homogenních hnojiv s dobrými aplikačními vlastnostmi.[45]

Termicky upravené fosfáty, jako jsou slinované nebo defluorované fosfáty, vznikají zahříváním fosfátových rud za vysokých teplot.[45] Tím dochází ke změně struktury apatitu a zvýšení jeho reaktivity, což zlepšuje dostupnost fosforu. Tyto materiály jsou obecně méně rozpustné ve vodě, ale mohou být účinné zejména v kyselých půdách.[25]

Mezi další méně rozšířené produkty patří Thomasova moučka (bazická struska), která vzniká jako vedlejší produkt při výrobě oceli, kdy fosfor přechází do strusky ve formě vápenatých fosfátů. Po rozemletí může být využita jako hnojivo, přičemž kromě fosforu dodává do půdy také vápník.[45] V současnosti je její význam omezený, především v důsledku změn v hutnických technologiích a dostupnosti koncentrovanějších fosforečných hnojiv. Obecně lze tyto alternativní produkty charakterizovat nižší rozpustností fosforu a menší kontrolovatelností jejich účinku, což omezuje jejich širší využití v moderním intenzivním zemědělství.[4]

Souhrnné porovnání vybraných fosforečných hnojiv z hlediska obsahu fosforu a jeho rozpustnosti je uvedeno v tab. 2.2. Část fosforu, která není rozpustná ve vodě, je obvykle rozpustná v citrátových roztocích nebo kyselině citrónové.

Tab. 2.2: Přehled vlastností vybraných fosforečných hnojiv

Hnojivo	**Hlavní forma fosforu**	**Obsah P_2O_5 [%hm]**	**Rozpustnost ve vodě [%]**
SSP	$Ca(H_2PO_4)_2$	16-22	93
TSP	$Ca(H_2PO_4)_2$	44-52	93
MAP	$NH_4H_2PO_4$	48-62	100

***Tab. 2.2** - pokračování*

DAP	$(NH_4)_2HPO_4$	46-53	100
NPK	amonné fosforečnany a/nebo další (např. superfosfáty a nitrofosfáty)	5-30 (dle typu)	30-90
Thomasova moučka	silikofosfáty	≥12	téměř nerozpustné
termicky zpracované fosfáty	vápenato-alkalické fosforečnany	≥25 (obvykle)	nízká (nerozpustné)
nitrofosfáty	směs fosforečnanů vápenatých a amonných	14-52	variabilní

Zdroj:[45; 41; 42; 40]

2.7 Aplikace fosforečných hnojiv v zemědělství

2.7.1 Chování fosforu v půdě

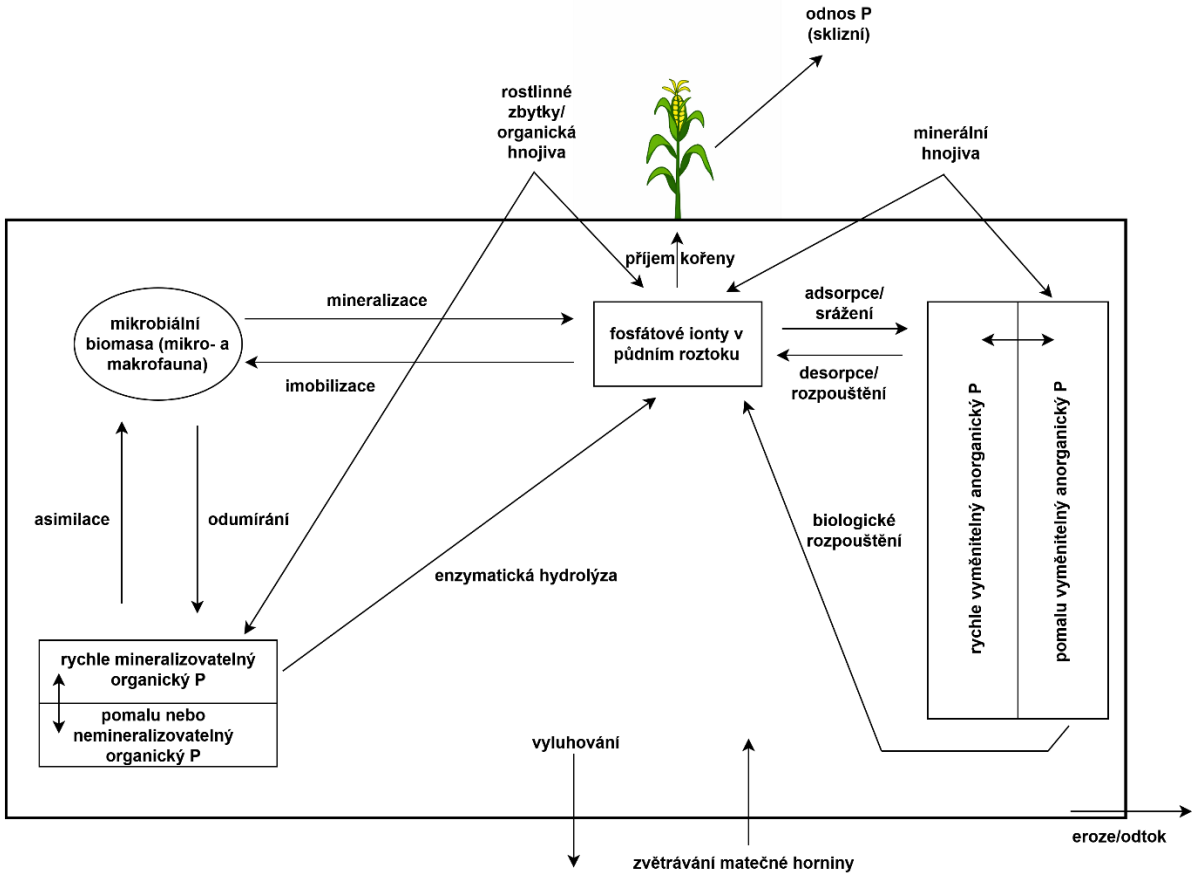
Fosfor je pro vyšší rostliny nepostradatelnou makroživinou, jejíž dostupnost v půdě je silně omezena extrémně nízkou mobilitou a tendencí k tvorbě málo rozpustných sloučenin.[46] Rostliny přijímají fosfor téměř výhradně ve formě orthofosfátových iontů z půdního roztoku, přičemž jejich koncentrace je tam obvykle velmi nízká a často nepřesahuje 10 μmol l^{-1}, což představuje jen zlomek celkového obsahu fosforu v půdě.[47] Vzhledem k této nízké koncentraci probíhá transport fosforu k povrchu kořenů převážně difuzí, zatímco podíl masového toku s vodou je pro uspokojení potřeb rostliny zanedbatelný.[46] Difuze fosforu je v půdním prostředí extrémně pomalá a probíhá na velmi krátké vzdálenosti, často jen kolem 0,13 milimetru za den, což v okolí aktivních kořenů vede ke vzniku výrazných zón vyčerpání. Tato nízká mobilita představuje zásadní omezení pro zásobování rostlin fosforem a nutí kořenový systém k neustálému prorůstání do nových částí půdy.[48]

Celkový fosfor v půdě se dělí na anorganické a organické frakce, přičemž v běžných zemědělských půdách tvoří organický fosfor často 30-70 % celkového obsahu, zatímco v lesních půdách může tento podíl činit až 95 %. Anorganický fosfor se vyskytuje v řadě minerálních forem, od primárních minerálů, jako je apatit, až po sekundární sraženiny s vápníkem, hliníkem nebo železem.[46; 47]

Procesy, kterými je fosfor odebírán z roztoku do pevné fáze, se souhrnně nazývají fixace nebo retence a zahrnují jak adsorpci na povrchy částic, tak srážení do podoby sekundárních minerálů.[43] V kyselých půdách hrají dominantní roli oxidy a hydroxidy železa a hliníku, na které se fosforečnany váží pomocí výměny ligandů. Tato vazba může být slabá, což představuje takzvaný labilní fosfor, nebo velmi silná v podobě bidentátních či binukleárních vazeb, které činí fosfor pro rostliny prakticky nedostupným. Časem dochází k procesu stárnutí, kdy se počáteční amorfní sraženiny mění na krystalické a stabilnější formy s progresivně nižší rozpustnost.[47]

Hodnota pH půdy je kritickým faktorem určujícím tyto chemické přeměny. V závislosti na pH se v půdním roztoku vyskytují především formy $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-}. Jejich vzájemný poměr je určen právě hodnotou pH roztoku, kdy při pH přibližně 7,2 jsou oba ionty zastoupeny rovnoměrně, zatímco v kyselejším prostředí převažuje monovalentní forma a v zásaditějším prostředí forma divalentní.[43] Rostliny tyto formy přijímají s různou účinností, přičemž pro většinu vyšších rostlin je preferovanou formou právě monovalentní anion.[3] Maximální dostupnost fosforu pro většinu plodin se nachází v rozmezí pH 6-6,5.[43] Při pH nižším, než 5 dochází k silné fixaci hliníkem a železem, zatímco při pH nad 7 se začíná fosfor srážet s vápníkem, což vede ke vzniku řady fosforečnanů vápenatých končících u velmi nerozpustného hydroxyapatitu.[49]

Obsah organické hmoty v půdě výrazně zvyšuje mobilitu fosforu několika mechanismy, především tím, že organické anionty produkované při rozkladu nebo vylučované kořeny soupeří s fosfáty o adsorpční místa na částicích jílu a oxidech.[46; 43] Organické látky také tvoří stabilní komplexy s ionty hliníku, železa a vápníku, čímž jim zabraňují v reakci s fosforečnanovými ionty v roztoku.[48] Kromě toho se organický fosfor v půdě neustále přeměňuje mineralizací na anorganickou formu působením enzymů fosfatáz, které uvolňují jak kořeny rostlin, tak půdní mikroorganismy.[46] Tento proces je dynamický a může být provázen imobilizací, kdy je fosfor dočasně zabudován do mikrobiální biomasy, pokud má rozkládaný organický substrát vysoký poměr uhlíku k fosforu.[43] Celková dynamika fosforu v půdě je tedy určována složitou sítí procesů mezi různými půdními rezervoáry, jejichž pochopení je klíčové pro efektivní hnojení i ochranu vod před eutrofizací. Schéma cyklu fosforu v půdě viz obr. 2.3.



Obr. 2.3: Koloběh fosforu v systému půda-rostlina
Zdroj:[3]

2.7.2 Způsoby aplikace fosforečných hnojiv

Způsob aplikace fosforečných hnojiv je jedním z nejdůležitějších faktorů určujících jejich využití rostlinami, neboť fosfor je v půdním prostředí, na rozdíl od dusíku, velmi málo mobilní a podléhá rychlé fixaci do méně dostupných forem. Vzhledem k tomu, že se fosfátové ionty v půdě pohybují velmi pomalu, je nezbytné hnojivo umístit tak, aby bylo v přímém dosahu vyvíjejícího se kořenového systému.[48] Obecně se rozlišují dva základní přístupy k aplikaci, a to plošné hnojení, kdy se hnojivo rozprostře na povrch, a lokalizované hnojení, nejčastěji do pásů či řádků v blízkosti osiva. Plošná aplikace je provozně jednoduchá a umožňuje aplikaci vysokých dávek bez rizika poškození sazenic, ale vystavuje hnojivo maximálnímu kontaktu s půdními částicemi, což v půdách s vysokou fixační kapacitou vede k jeho rychlé imobilizaci. Lokalizované umístění do pásů snižuje objem půdy, s nímž hnojivo reaguje, a udržuje tak vyšší koncentraci fosforu v půdním roztoku po delší dobu.[43]

Hloubka aplikace je v tomto procesu kritická, protože při pouhé povrchové aplikaci bez následného mechanického zapravení dochází k výrazné stratifikaci živin. V systémech bez orby

nebo na trvalých travních porostech se fosfor často koncentruje pouze v horních 2 až 5 centimetrech půdy, což může být problematické během suchých období, kdy povrchová vrstva vysychá a kořeny v ní ztrácejí schopnost živiny přijímat.[43; 47] Zapravení hnojiva kultivací do hloubky 15 až 20 centimetrů pomáhá promísit fosfor s větším objemem půdy v hlavní kořenové zóně.[48] Hloubkové umístění hnojiva v pásech pod osivo stimuluje růst kořenů směrem do hlubších, vlhčích vrstev půdy a zajišťuje stabilnější zásobování rostliny během vegetace. U plodin, jako je kukuřice, může hluboké zapravení v kombinaci s vápněním výrazně zvýšit výnos na půdách s kyselým podorničím, protože podporuje prokořenění celého profilu.[46]

Vliv půdního typu určuje vhodnost konkrétního postupu, protože jemnozrnné jílovité půdy fixují fosfor mnohem silněji než půdy písčité[43]. Na lehkých písčitých půdách s nízkou adsorpční kapacitou hrozí při intenzivních srážkách riziko vyplavování fosforu do hlubších vrstev, což lze zmírnit použitím hnojiv s pozvolným uvolňováním živin.[48] V alkalických a vápenitých půdách je fosfor rychle srážen vápníkem do málo rozpustných forem, proto je zde lokalizace do pásů obzvláště účinná.[49] Naopak v silně kyselých půdách tropů a subtropů lze k hnojení využít i mletý fosfát, jehož rozpouštění je podporováno právě půdní kyselostí. Podpovrchová aplikace, ať už mělká či hluboká, také zásadně snižuje riziko ztrát fosforu smyvem do povrchových vod při erozních událostech, ke kterým jsou náchylná hnojiva ponechaná na povrchu půdy.[43] Potřeba konkrétního způsobu aplikace se liší i podle druhu rostliny a její kořenové architektury. Rostliny s krátkou vegetační dobou nebo omezeným kořenovým systémem, jako jsou mnohé druhy zeleniny, vyžadují umístění hnojiva přímo do kořenové zóny k překonání pomalé difuze. U kukuřice a dalších širokořádkových plodin se využívá startovací hnojení v pásech pod osivo nebo vedle něj, což podporuje počáteční růst zejména v chladném jaru, kdy je kořenová aktivita nízká. U vytrvalých pícnin a trav je lokalizace pod povrch technicky náročná, proto se zde uplatňuje plošná aplikace, přičemž rostliny jsou schopny fosfor přijímat i mělkými kořeny v blízkosti povrchu.[43] Specifický přístup vyžadují stromy, u nichž lokalizované hnojení k jedné části kořenů může vést k preferenčnímu transportu živiny pouze do těch částí koruny, které mají s danou kořenovou zónou přímé cévní spojení.[46]

V moderním zemědělství se stále více prosazují technologie precizního zemědělství, které umožňují variabilní aplikaci hnojiv (VRA) podle map zásobovanosti půdy, čímž se předchází přehnojování míst s vysokou zásobou fosforu.[50] Další efektivní metodou je fertigace, tedy aplikace živin prostřednictvím závlahového systému, která zajišťuje rovnoměrnou distribuci

fosforu přímo v aktivní kořenové zóně.[43] Listová aplikace fosforu se využívá spíše jako doplňková strategie v kritických fázích růstu nebo při stresu, protože kvůli pomalé penetraci fosfátových iontů přes kutikulu listu nemůže plně nahradit hnojení do půdy.[46] Celková strategie hnojení by tak měla vždy integrovat znalost půdních vlastností, nároky konkrétní plodiny a možnosti dostupné aplikační techniky.

2.7.3 Potřeba a dávkování fosforu u jednotlivých plodin

Fosfor je klasifikován jako nezbytný makroelement, protože rostlina bez něj nemůže dokončit svůj životní cyklus a jeho funkce v metabolismu, zejména při přenosu energie, je nezastupitelná. Potřebné množství fosforu pro optimální růst se ve vegetační fázi obvykle pohybuje v rozmezí 3 až 5 mg g^{-1} sušiny, což odpovídá obsahu přibližně 0,3 až 0,5 %. Průměrná koncentrace v sušině nadzemní části rostlin dostatečná pro adekvátní růst je uváděna kolem 0,2 % P. Tyto hodnoty se však značně liší podle druhu rostliny, jejího stáří a koncentrace jiných prvků.[46] Například u obilovin, luštěnin a olejnin jsou mediánové hodnoty pro dostatečné zásobení uváděny mezi 0,30 a 0,34 % P, zatímco okopaniny a zelenina vykazují vyšší nároky v rozmezí 0,40 až 0,50 % P. Zvláštní pozornost vyžadují rostliny poutající vzdušný dusík, jako jsou luštěniny, které potřebují fosforu více pro tvorbu kořenových hlásek a energeticky náročné procesy v bakteroidech. Hranice pro kritický nedostatek, při kterém klesá výnos, je u většiny plodin stanovena pod 0,25 % P v sušině, zatímco pravděpodobnost toxicity se zvyšuje při koncentracích nad 1 % P v sušině.[47] Z hlediska půdního roztoku musí být pro většinu kulturních rostlin zajištěna koncentrace fosfátů v rozmezí 0,009 až 0,03 mg l^{-1}, aby byl umožněn jejich intenzivní příjem. Pro dosažení maximálních výnosů jsou u specifických plodin uváděny prahové hodnoty v roztoku vyšší, například kolem 0,1 mg l^{-1} pro sladké brambory až po 0,4 mg l^{-1} pro salát. Rostliny se na nízkou dostupnost v roztoku adaptují vylučováním organických kyselin a enzymů fosfatáz, které uvolňují fosfor vázaný na minerály nebo v organické hmotě.[47] Kromě druhu rostliny ovlivňují odběr fosforu i klimatické faktory; například při nízkých teplotách nebo v suchu se jeho dostupnost a pohyblivost v půdě výrazně snižuje, což vyžaduje vyšší koncentraci fosforu v bezprostřední blízkosti kořenů.[51]

Typ půdy má zásadní a přímý vliv na množství hnojiva potřebné k dosažení cílové koncentrace v půdním roztoku. Tento vztah je určen tzv. pufrační kapacitou půdy, která vyjadřuje schopnost pevné fáze doplňovat fosfor do roztoku při jeho odběru. Jemnozrnné jílovité půdy mají mnohem vyšší pufrační kapacitu než půdy písčité, což v praxi znamená, že k dosažení stejné koncentrace fosforu v půdním roztoku musíme do jílovité půdy aplikovat podstatně větší množství hnojiva.

V relativním vyjádření fixují kyselé půdy na jednotku povrchu až dvakrát více fosforu než půdy neutrální nebo vápenité. Navíc je v těchto kyselých půdách (např. oxisoly) adsorbovaný fosfor držen až pětkrát větší vazebnou energií. U půd s vysokou fixační kapacitou tak může být nutné aplikovat velmi vysoké dávky hnojiva, aby se „nasytila“ vazebná místa na oxidech železa a hliníku a fosfor se stal pro rostliny dostupným. Naopak na lehkých písčitých půdách je pufrační schopnost nízká; k zajištění výživy postačují menší dávky hnojiva, ale hrozí zde riziko rychlejšího vyčerpání zásob nebo dokonce vyplavování fosforu do hlubších vrstev.[43]

Celkové množství odebraného fosforu plodinou z pole pak závisí na dosaženém výnosu a na tom, která část rostliny je sklizena. Například u kukuřice tvoří zrno a vřetena největší podíl na celkovém odběru, přibližně 59 kg P ha^{-1}, zatímco listy a stonky obsahují podstatně méně. Průměrný export fosforu u běžné sklizně se pohybuje kolem 20 kg ha^{-1}.[47] Jakmile je v půdě dosaženo určité kritické hodnoty přístupného fosforu (stanovené půdními testy), doporučuje se pro udržení výnosu aplikovat pouze takové množství hnojiva, které nahradí odběr fosforu sklizní (tzv. udržovací hnojení), čímž se maximalizuje efektivita hnojení. Pokud jsou půdy pod touto kritickou hodnotou, je ekonomicky opodstatněné aplikovat dávky vyšší než odběr(např. o 20 kg P ha^{-1} navíc), aby se postupně vybudovala dostatečná půdní zásoba. Naopak na půdách s nadměrnou zásobou lze hnojení fosforem na několik let zcela přerušit bez rizika poklesu výnosu.[48] Strategie hnojení tedy musí vždy vycházet z kombinace znalosti půdního typu, jeho fixační kapacity a specifických exportních nároků pěstované plodiny. Doporučené dávky fosforu pro udržovací hnojení při optimální zásobě v půdě (dánské doporučení) jsou uvedeny v tab. 2.3. Hodnoty jsou uvedeny pro čistý P, pro přepočet na P_2O_5 lze využít vztahu: 1 kg P = 2,29 kg P_2O_5.

Tab. 2.3: Doporučené dávky fosforu pro udržovací hnojení

Plodina	**Průměrný výnos [t ha^{-1}]**	**Odběr fosforu [kg ha^{-1}]**	**Doporučená dávka [kg ha^{-1}]**
pšenice ozimá	6,3	20	20
ječmen jarní	4,6	17	22
řepka olejka	3,1	27	27
brambory	45	26	41
kukuřice (siláž)	11,3-13	24-27	44
cukrová řepa	56	23	38

Zdroj:[47]

2.7.4 Environmentální aspekty aplikace fosforečných hnojiv

Aplikace fosforečných hnojiv v zemědělství s sebou nese významná environmentální rizika, z nichž nejvýraznějším je eutrofizace povrchových vod. Přestože je fosfor v půdě ve srovnání například s dusíkem relativně málo mobilní, jeho nadměrný vstup do vodních ekosystémů stimuluje nadměrný růst řas a fytoplanktonu. Tento proces vede k následnému rozkladu organické hmoty, který vyčerpává rozpuštěný kyslík, což způsobuje úhyn ryb a vznik mrtvých zón v jezerech, řekách i pobřežních mořích, jako je například Baltské moře. Zemědělství je v mnoha oblastech zodpovědné za více než polovinu veškerého fosforu vnášeného do povrchových vod, přičemž tyto ztráty často pocházejí z konkrétních kritických míst v krajině určených typem půdy a hydrologií.[47; 43]

Hlavním mechanismem transportu fosforu z polí do vod je povrchový odtok a eroze půdních částic, na které je fosfor pevně adsorbován. Významná část ztrát je spojena s částicemi jílu a organické hmoty unášenými vodou nebo větrem.[47] Přestože se vyplavování do podzemních vod tradičně považovalo za méně významné, u lehkých písčitých půd nebo půd s extrémně vysokým stupněm nasycení fosforem může docházet k vertikálnímu pohybu rozpuštěných fosfátů do hlubších vrstev. K urychlení tohoto transportu přispívá i preferenční proudění makropóry, jako jsou chodbičky žížal, praskliny v půdě nebo kanálky po odumřelých kořenech, které umožňují rychlý průnik vody i s rozpuštěnými živinami.[43]

Dalším vážným environmentálním aspektem je kontaminace půd těžkými kovy a radionuklidy, které jsou přirozenou nečistotou ve fosfátových rudách používaných k výrobě minerálních hnojiv a někdy také v čistírenských kalech. Největší obavy z hlediska toxicity a akumulace vyvolává kadmium, uran, rtuť a bór. Kadmium se může v půdě dlouhodobě hromadit a následně vstupovat do potravního řetězce prostřednictvím listové a kořenové zeleniny či olejnin, což představuje riziko pro lidské zdraví. Uran je v orných půdách mobilní a v intenzivně obhospodařovaných oblastech byly zaznamenány jeho zvýšené koncentrace v povrchových i kohoutkových vodách.[47]

Specifické environmentální výzvy představuje také aplikace organických hnojiv, jako je hnůj, kejda nebo čistírenské kaly, které mohou obsahovat rezidua organických xenobiotik, zejména antibiotik a látek s endokrinním potenciálem. Antibiotika v hnojivech mohou ovlivňovat půdní mikroflóru a přispívat k rozvoji antimikrobiální rezistence, zatímco hormonálně aktivní látky negativně ovlivňují reprodukci vodních organismů i při velmi nízkých koncentracích.[47] Navíc aplikace organických hnojiv podle potřeby dusíku často vede k tomu, že je fosfor

aplikován v dávkách několikanásobně převyšujících potřebu plodin, což zvyšuje riziko jeho ztrát do prostředí.[43]

Budoucnost fosforečného hnojení je určována především skutečností, že fosfátové rudy jsou konečným a neobnovitelným zdrojem, jehož ekonomicky dostupné zásoby mohou být vyčerpány v horizontu jednoho století.[46] Klíčovým trendem proto bude přechod k uzavřenému cyklu fosforu a jeho intenzivní recyklace z odpadních vod, čistírenských kalů a potravinových zbytků zpět na zemědělskou půdu. Strategie hnojení se budou muset opírat o principy precizního zemědělství a variabilní aplikace dávek podle lokální zásobenosti půdy, aby bylo dosaženo optimálních výnosů při minimálním zatížení prostředí. Inovace v technologiích výroby, jako je energeticky neutrální produkce hnojiv nebo šlechtění odrůd s vyšší efektivitou příjmu fosforu, budou nezbytné pro zajištění globální potravinové bezpečnosti a ochranu ekosystémů před dalším znečištěním.

2.7.5 Využití fosforu získaného z kalových vod v zemědělství

Získávání fosforu z odpadních vod a kalů nabízí širokou škálu produktů využitelných jako hnojiva. Mezi hlavní krystalické produkty srážení z kapalné fáze patří kromě klasického struvitu také jeho draselný analog, K-struvit ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$), který představuje perspektivní hnojivo s obsahem draslíku, zejména při zpracování proudů s vysokým obsahem K, jako je separovaná moč nebo prasečí kejda.[31] Další významnou skupinou jsou fosforečnany vápenaté, např. hydroxylapatit nebo hydrogenfosforečnan vápenatý, které jsou svým složením velmi blízké přírodním fosfátovým horninám a v průmyslu mohou sloužit jako přímá náhrada těžené suroviny.[25] Moderním trendem je také získávání vivianitu (fosforečnanu železnatého), který se tvoří v anaerobně vyhnívajících kalech a díky své vysoké tržní hodnotě a možnostem průmyslového využití (např. v bateriích) představuje ekonomicky zajímavou alternativu.[6]

Specifickou kategorii tvoří produkty tepelného zpracování, kde dominuje SSA. Surový popel má sice omezenou biologickou dostupnost fosforu, ale po termochemické úpravě (např. procesem AshDec) dochází k tvorbě nových minerálních fází, jako jsou farringtonit nebo stanfieldit, které jsou pro rostliny velmi dobře přístupné.[38] Pokročilé metody zahrnují také výrobu biocharu nasyceného fosforem, který funguje jako komplexní organominerální hnojivo a půdní kondicionér s porézní strukturou, jež zlepšuje vodní režim půdy. Ačkoli lze teoreticky v zemědělství využít i přímou aplikaci biosolidů (upravených čistírenských kalů), tento postup čelí rostoucím legislativním omezením kvůli rizikům kontaminace.[52]

V porovnání s běžnými rozpustnými hnojivy, jako je TSP nebo DAP, vykazuje většina recyklovaných produktů (struvit, fosforečnany vápenaté, termochemicky upravený popel) mechanismus pozvolného uvolňování živin.[16] Zatímco průmyslová hnojiva jsou rychle rozpustná ve vodě a hrozí u nich riziko vyplavování nebo fixace v půdě do nedostupných forem, recyklované produkty jsou často rozpustné selektivně v organických kyselinách vylučovaných kořeny rostlin, což synchronizuje nabídku živin s reálnou potřebou plodiny. Agrotechnická účinnost struvitu a termochemicky upraveného popela byla v mnoha polních i vegetačních pokusech potvrzena jako plně srovnatelná s konvenčními fosfátovými hnojivy, přičemž struvit navíc dodává rostlinám hořčík, který stimuluje absorpci fosforu.[53]

Z hlediska rizik představuje největší výzvu obsah těžkých kovů (kadmium, olovo, rtuť) a organických mikropolutantů (zbytky léčiv), které se přirozeně koncentrují v kalech a popelu.[31] Nicméně čisté krystalické produkty, jako je struvit, vykazují řádově nižší úrovně těchto nečistot než komerční hnojiva vyráběná z těžených hornin, která v sobě přirozeně nesou vysoké koncentrace uranu a kadmia.[9] Současný legislativní vývoj v Evropské unii, reprezentovaný nařízením 2019/1009, se zaměřuje na standardizaci těchto recyklovaných materiálů, což jim otevírá cestu na společný trh jako legálním hnojivým produktům a podporuje transformaci čistíren odpadních vod na zařízení pro regeneraci zdrojů v rámci cirkulární ekonomiky.[54]

3 Experimentální část

3.1 Materiál a metody

3.1.1 Použité chemikálie

Seznam použitých chemikálií viz tab. 3.1. Pokud není uvedeno jinak všechny chemikálie byly analytické čistoty (p.a.).

Tab. 3.1: Použité chemikálie

Látka (specifikace)	Vzorec
dusičnan hořečnatý	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
hydroxid sodný	$NaOH$
hydroxid vápenatý	$Ca(OH)_2$
chlorid hořečnatý	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
jodid draselný	KI
jodid rtuťnatý	HgI_2
kyselina askorbová	$C_6H_8O_6$
kyselina citrónová	$C_6H_8O_7$
kyselina dusičná (65%)	HNO_3
kyselina chlorovodíková (35%)	HCl
kyselina sírová (96%)	H_2SO_4
kyselina šťavelová	$C_2H_2O_4$
molybdenan amonný	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
peroxodisíran draselný	$K_2S_2O_8$
síran hořečnatý	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
uhličitan draselný	K_2CO_3
vinan antimonylo-draselný	$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$
vinan draselno-jodný	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$

3.1.2 Vzorky

Vzorky kalové vody byly odebírány na vybraných ČOV, skladovány v laboratorních podmínkách a uchovávány v plastových kanystrech. Parametry jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tab. 3.2. Stanovení $P\text{-}PO_4^{3-}$ a N_{amon} bylo prováděno ve dvou paralelních měřeních a výsledná hodnota je uvedena jako aritmetický průměr.

Tab. 3.2: Parametry vzorků kalové vody

Místo odběru	Datum odběru	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]	$N\text{-}NH_4^+$ [mg l^{-1}]	pH
ČOV A	6. 8. 2024	44	-	-
ČOV A	20. 8. 2024	59	-	-
ČOV A	6. 11. 2024	25	-	8,3
ČOV A	14. 1. 2025	54	1068	-
ČOV A	28. 1. 2025	68	-	-
ČOV A	11. 2. 2025	75	-	7,9
ČOV B	-	270	-	-
ČOV A	25. 2. 2025	61	-	7,8
ČOV A	5. 3. 2025	31	-	8,1
ČOV A	19. 3. 2025	78	1103	7,9
ČOV A	2. 4. 2025	73	-	-
ČOV A	29. 4. 2025	71	1377	7,6
ČOV A	26. 6. 2025	53	-	-
ČOV C	1. 10. 2025	138	-	-
ČOV C	12. 11. 2025	148	-	-

3.1.3 Použité analytické metody

Stanovení vybraných fyzikálně-chemických parametrů vzorků kalové vody bylo prováděno dle standardizovaných postupů nebo jejich modifikací. Přehled použitých metod je uveden níže.

Hodnota pH byla měřena pomocí přenosného pH metru se skleněnou kombinovanou elektrodou (WTW SenTix 940). Měření probíhalo přímo ve vzorcích při laboratorní teplotě po kalibraci přístroje pomocí pufrů o známé hodnotě pH.

Amoniakální dusík byl stanoven spektrofotometricky Nesslerovou metodou. Analýza byla prováděna ve zkumavkách určených pro spektrofotometrické měření s následným vyhodnocením na spektrofotometru (WTW photoLab 7100 VIS). Metoda je založena na reakci amonných iontů a hydroxidů alkalických kovů s Nesslerovým činidlem za vzniku žlutohnědě zbarveného komplexu, jehož absorbance je měřena při definované vlnové délce 425 nm.[55]

Koncentrace orthofosforečnanového fosforu byla stanovena spektrofotometricky metodou s molybdenanem amonným dle standardního postupu. Měření probíhalo ve zkumavkách určených pro spektrofotometrii na přístroji WTW. Princip metody spočívá ve vzniku fosfomolybdenové modři, jejíž intenzita zbarvení je úměrná koncentraci

orthofosforečnanového fosforu. Absorbance je měřena při vlnové délce 880 nm. Tato metoda vychází z normy ČSN EN ISO 6878.[56] Ze stejné normy vycházelo i stanovení celkového fosforu po oxidaci peroxodisíranem. Obsah celkového fosforu v pevných vzorcích byl stanoven po rozkladu lučavkou královskou dle normy ČSN EN 14672 [57] s následnou analytickou koncovkou shodnou se stanovením orthofosforečnanového fosforu.

Stanovení draslíku a těžkých kovů bylo provedeno na Ústavu technologie vody a prostředí pracovníky ústavu metodou ICP.

3.1.4 Využití nástrojů umělé inteligence

Při zpracování této diplomové práce byly využity nástroje umělé inteligence (např. ChatGPT a NotebookLM), a to zejména pro jazykovou úpravu textu, strukturování kapitol a práci s literárními podklady. Tyto nástroje nebyly využity pro získávání experimentálních dat ani jejich interpretaci; odborný obsah práce vychází z vlastních experimentů a zpracování autorem.

3.2 Metodika experimentů

Experimentální uspořádání bylo navrženo na základě poznatků uvedených v literární rešerši, se zohledněním praktických aspektů aplikace jednotlivých metod. Při výběru srážecích činidel byla kromě jejich účinnosti při odstraňování fosforu zohledněna také jejich dostupnost a ekonomická náročnost, zejména s ohledem na podmínky využití v České republice. Dalším důležitým kritériem byl charakter vznikajících produktů srážení. Cílem práce nebylo pouze dosažení vysoké účinnosti odstranění fosforu z kalové vody, ale také získání produktu potenciálně využitelného jako hnojivo. Z tohoto důvodu byl kladen důraz na vznik dobře separovatelných sraženin s vhodným chemickým složením. Preferovány byly systémy umožňující vázání fosforu do forem obsahujících další živiny významné pro růst rostlin, zejména dusík, hořčík nebo draslík. Současně bylo zohledněno omezení vzniku nežádoucích složek, jako jsou látky s potenciálně toxickým účinkem nebo sloučeniny přispívající k nežádoucímu zasolování půdy.

Hlavní pozornost byla věnována srážení fosforu ve formě struvitu ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), který představuje potenciálně využitelný produkt v zemědělství. Tento přístup umožňuje současné odstranění fosforu a amoniakálního dusíku a vznik látky obsahující více živin významných pro růst rostlin. V rámci experimentů byly testovány různé zdroje hořečnatých iontů, zejména dolomit a hořečnaté soli (síran hořečnatý), a dále vliv úpravy pH na průběh srážení. pH bylo

upravováno pomocí zásaditých činidel, konkrétně uhličitanu draselného a hydroxidu draselného.

Součástí experimentů bylo rovněž srážení pomocí vápenatých sloučenin, konkrétně hydroxidu vápenatého, a to jak samostatně, tak v kombinaci s hořečnatými solemi. Tyto systémy byly studovány s cílem posoudit vliv přítomnosti vápenatých iontů na účinnost odstranění fosforu a charakter vzniklých produktů.

Doplňkově byla ověřena možnost úpravy vzniklého produktu za účelem zlepšení jeho aplikačních vlastností. Za tímto účelem byla připravena suspenze, ve které byl vzniklý struvit částečně rozpuštěn působením organických kyselin (kyselina šťavelová a kyselina citronová). Srážení pomocí železitých solí bylo do experimentální části zařazeno pouze doplňkově pro porovnání s výše uvedenými postupy.

Veškerá stanovení byla prováděna minimálně ve dvou paralelních měřeních, pokud to bylo experimentálně možné. Výsledky jsou uváděny jako aritmetický průměr doplněný o směrodatnou odchylku, pokud byla dostupná opakovaná měření. V případech, kdy nebylo možné provést paralelní stanovení, je uvedena jednotlivá naměřená hodnota.

3.2.1 Srážení fosforu pomocí dolomitického hnojiva

Experimenty zaměřené na srážení fosforu z kalové vody pomocí dolomitického hnojiva (dále jen dolomit) byly prováděny v laboratorních podmínkách v kádinkách o objemu 1000 ml. Do 800 ml kalové vody byl dávkován dolomit v množství 25, 50 a 100 g. Dolomit byl aplikován ve formě pevné látky a jeho množství bylo stanoveno gravimetricky.

Směsi byly míchány pomocí laboratorního flokulačního zařízení po definovanou dobu. Pro dávky 25 g a 50 g byly provedeny kinetické experimenty s dobou míchání 1, 2, 3, 4 a 5 hodin. V průběhu experimentu byla sledována hodnota pH a v jednotlivých časových intervalech byly odebírány vzorky pro stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu.

U dávky 50 g byl současně proveden kontrolní experiment bez míchání, při kterém byly vzorky odebírány po 1, 2 a 3 hodinách. Pro tyto experimenty byla použita kalová voda odebraná dne 6. 8. 2024.

Dávka 100 g dolomitického hnojiva byla testována jednorázově za shodných podmínek, přičemž směs byla míchána po dobu 5 hodin a následně ponechána k sedimentaci. Vzorky pro

stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu byly odebrány po uplynutí jednoho týdne od zahájení experimentu.

U vybraných experimentů (dávky 25 g a 50 g) byly po uplynutí jednoho týdne odebrány dodatečné vzorky za účelem sledování dlouhodobějšího vývoje koncentrace orthofosforečnanového fosforu. Pro ověření reprodukovatelnosti byl experiment s dávkou 25 g zopakován s odběrem vzorku po 4 hodinách, a to s využitím kalové vody odebrané dne 20. 8. 2024.

U další série experimentů byly po ukončení míchání vzorky ponechány k sedimentaci a následně byla provedena dekantace, při níž došlo k oddělení kapalné a pevné fáze. Pro tyto experimenty byla použita kalová voda odebraná dne 20. 8. 2024. U vybraných vzorků byla dále pozorována spontánní redistribuce suspendovaných látek v rámci obou primárně oddělených fází, která vedla ke vzniku dvou podvrstev lišících se stupněm zakalení a obsahem pevných částic. Na základě tohoto dělení byly definovány čtyři frakce označené jako Fáze I až IV, přičemž Fáze I představuje horní relativně čirou kapalnou fázi (supernatant), Fáze II spodní zakalenou kapalnou fázi, Fáze III jemnou suspenzní až lehce sedimentující pevnou frakci a Fáze IV sedimentovanou pevnou fázi. Ve frakcích I a II (kapalná fáze) byly stanoveny koncentrace orthofosforečnanového fosforu.

Pro stanovení celkového fosforu byly použity oddělené pevné frakce (Fáze III a IV) získané po separaci vzorků pro dávky 25 g a 50 g dolomitu. Výsledné hodnoty byly přepočteny na obsah celkového fosforu vztažený na hmotnost sušiny (mg kg^{-1}). Ve stejných pevných frakcích byl dále stanoven obsah vápníku a hořčíku. Pro tyto experimenty byla použita kalová voda odebraná dne 20. 8. 2024.

U vybraných vzorků kalové vody byla dále provedena analýza vybraných kovů metodou ICP na pracovišti ústavu. Vyhodnocení výsledků je uvedeno v kapitole 4.1.

3.2.2 Experimentální srážení fosforu různými srážedly

Experimenty srážení fosforu byly prováděny v laboratorních podmínkách v kádinkách o objemu 150 ml, do kterých bylo dávkováno 100 ml kalové vody. Po přídavku příslušného srážedla byly vzorky míchány na magnetické míchačce po dobu 15 minut při minimálních otáčkách, následně byly ponechány 30 minut k sedimentaci. Po ukončení sedimentace byl odebrán vzorek kapalné fáze pro stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu. U vybraných experimentů byla současně sledována hodnota pH, případně koncentrace

amoniakálního dusíku. Pokud není uvedeno jinak, byla použita kalová voda odebraná dne 6. 11. 2024.

Jako srážedla byly použity hydroxid vápenatý, síran hořečnatý, dusičnan hořečnatý, chlorid hořečnatý a síran železitý. Tyto látky byly aplikovány v různých dávkách, přičemž u vybraných experimentů byly pracovní roztoky před použitím ředěny. Byla sledována účinnost jednotlivých srážedel z hlediska snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu v kapalné fázi.

V první sérii experimentů byla hodnocena účinnost jednotlivých srážedel aplikovaných samostatně v různých dávkách. U vybraných variant byla kromě koncentrace orthofosforečnanového fosforu sledována také změna pH systému.

Ve druhé sérii experimentů byla sledována účinnost kombinací vybraných srážedel, přičemž byl zkoumán vliv pořadí jejich dávkování a vzájemné interakce na výslednou koncentraci orthofosforečnanového fosforu. V experimentech, kde byl použit 8% hydroxid vápenatý byly jednotlivé složky dávkovány postupně, přičemž mezi jednotlivými kroky probíhalo míchání a následná sedimentace.

U vybraných experimentů byly použity kádinky o objemu 400 ml, do kterých bylo dávkováno 200 ml kalové vody. V těchto případech byla doba míchání prodloužena na 60 minut.

Pro některé experimenty byly použity odlišné vzorky kalové vody odebrané v různých termínech (např. 14. 1. 2025, 11. 2. 2025) nebo kalová voda z termofilního provozu na ČOV B.

Dále byly provedeny experimenty zaměřené na hodnocení vlivu doby a intenzity míchání na účinnost srážení fosforu. Tyto experimenty byly realizovány se síranem hořečnatým v kádinkách o objemu 600 ml, do kterých bylo dávkováno 400 ml kalové vody. Míchání probíhalo na koagulační jednotce za definovaných podmínek.

3.2.3 Vícekrokové srážení fosforu (Mg-Ca-Fe systém)

Vícekrokové srážení fosforu bylo realizováno za účelem ověření účinnosti sekvenčního dávkování hořečnatých, vápenatých a železitých srážedel.

Experimenty byly prováděny v kádinkách o objemu 1 l, do kterých bylo dávkováno 0,8 l kalové vody. Byly použity kalové vody odebrané 6. 11. 2024 a 14. 1. 2025.

V prvním kroku bylo do vzorku dávkováno srážedlo na bázi hořčíku, a to síran hořečnatý, dusičnan hořečnatý nebo chlorid hořečnatý. V případě kalové vody s nižší koncentrací byl

použit desetkrát zředěný roztok (objem 40 ml), zatímco pro kalovou vodu s vyšší koncentrací bylo dávkováno 12 ml neředěného roztoku. Směs byla míchána při 60 ot. min^{-1} po dobu 60 min (resp. 30 min pro druhý typ kalové vody), následně byla ponechána k sedimentaci (30 min, resp. 15 min). Po sedimentaci byl odebrán vzorek k analýze orthofosforečnanového fosforu a bylo změřeno pH.

Ve druhém kroku byl do systému dávkován hydroxid vápenatý (4% resp. 8% roztok). Směs byla míchána 15 min při 60 ot. min^{-1} a následně sedimentována (30 min, resp. 15 min). Opět bylo provedeno měření pH a odběr vzorku.

Ve třetím kroku byl po krátkém promíchání přidán desetkrát zředěný roztok síranu železitého. Míchání probíhalo 1 min při 120 ot. min^{-1} a následně 15 min při 10 ot. min^{-1}. Po sedimentaci (30 min, resp. 15 min) byl odebrán vzorek k analýze orthofosforečnanového fosforu a změřeno pH.

Po konečné sedimentaci (cca 2 h) byl supernatant odsán a vzniklé pevné podíly byly vysušeny na vodní odparce. Získané vzorky byly následně analyzovány na obsah celkového fosforu.

3.2.4 Příprava produktu pro testy využitelnosti fosforu (Mg-Ca systém)

Na základě předchozích experimentů byla navržena vícekroková metoda srážení využívající kombinaci síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého, která byla aplikována pro přípravu většího množství produktu určeného k dalšímu testování.

Experimenty byly prováděny ve dvoulitrových kádinkách, do nichž bylo dávkováno 1,8 l kalové vody. Bylo použito několik typů kalových vod (14. 1.-5. 3. 2025) s odlišnou počáteční koncentrací fosforu.

V prvním kroku byl do systému dávkován síran hořečnatý (40% roztok heptahydrátu), následovalo míchání při 60 ot. min^{-1} po dobu 30 min a sedimentace po dobu 15 min. Po sedimentaci bylo provedeno měření pH a odběr vzorku pro stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu.

Ve druhém kroku byl přidán hydroxid vápenatý (8% roztok), následovalo míchání po dobu 15 min (60 ot. min^{-1}) a sedimentace po dobu 15 min. Opět bylo provedeno měření pH a odběr vzorku.

Po ukončení srážení byly kádinky ponechány k sedimentaci po dobu 2-4 hodin. Supernatant byl následně odsán pomocí vodní vývěvy a vzniklé pevné podíly byly slity dohromady. Sedimentace produktu pokračovala i v průběhu následujících dnů.

Připravený produkt byl dále využit pro testy růstu rostlin na pracovišti spoluřešitele projektu na ČZU.

3.2.5 Srážení fosforu ve formě struvitu

Srážení fosforu ve formě struvitu bylo prováděno na základě postupů popsaných v odborné literatuře, s cílem optimalizace podmínek pro daný typ kalové vody. K experimentům byly využity vzorky kalové vody odebrané 19. 3.-2. 11. 2025.

Experimenty byly prováděny v kádinkách o objemu 1 l (800 ml kalové vody) a 2 l (1800 ml kalové vody). Do kalové vody byl nejprve nadávkován síran hořečnatý (40% roztok heptahydrátu) v požadovaném molárním poměru Mg : P. Následně bylo upraveno pH na cílovou hodnotu.

Úprava pH byla realizována dvěma způsoby: pomocí 50% roztoku uhličitanu draselného, nebo pomocí 10M roztoku hydroxidu draselného.

V případě použití uhličitanu draselného probíhala úprava pH na magnetické míchačce, přičemž byl sledován vztah mezi přidaným objemem činidla a výslednou hodnotou pH.

Po dosažení požadovaného pH byla suspenze přenesena na koagulační míchačku, kde probíhalo intenzivní míchání (1 min při 200 ot. min^{-1}), následované pomalým mícháním (30 min při 30 ot. min^{-1}). Následně byla suspenze ponechána k sedimentaci po dobu 24 hodin.

V případě použití hydroxidu draselného probíhala úprava pH přímo na koagulační míchačce (120 ot. min^{-1}). Po dosažení cílového pH bylo míchání udržováno ještě 1 minutu, poté následovala sedimentace po dobu 24 hodin.

Po sedimentaci byly odebrány vzorky pro stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu.

V rámci experimentů byl sledován vliv pH (8,50-9,25) a molárního poměru Mg : P (1,35-1,85) na účinnost srážení. Na základě získaných výsledků byly jako optimální podmínky zvoleny pH 8,75 a molární poměr Mg : P = 1,6 : 1, které byly dále ověřeny ve větším objemu.

3.2.6 Uvolňování fosforu ze struvitu pomocí organických kyselin

Pro ověření možnosti zvýšení dostupnosti fosforu byl sledován rozklad produktu na bázi struvitu pomocí organických kyselin. Jako modelové kyseliny byly zvoleny kyselina citronová (5% roztok) a kyselina šťavelová (5% roztok).

Experimenty byly prováděny ve 150ml kádinkách, do nichž bylo dávkováno 100 ml suspenze produktu připraveného z kalové vody odebrané 1. 10. 2025. Suspenze byla míchána na magnetické míchačce.

Následně bylo pomocí příslušné kyseliny upraveno pH na cílové hodnoty 8, 7 a 6. Po dosažení požadovaného pH byla suspenze míchána po dobu 30 minut, poté byl odebrán vzorek pro stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu.

Objem přidaného roztoku kyseliny se pohyboval přibližně v rozmezí 0,5-8 ml v závislosti na cílovém pH.

Pro porovnání byl proveden také kontrolní pokus, při kterém byla suspenze míchána bez přídavku kyselin.

Na základě získaných výsledků byl vybraný postup (kyselina citronová, pH 6) ověřen ve větším objemu (500 ml suspenze v 800ml kádince).

4 Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou prezentovány výsledky experimentů zaměřených na srážení fosforu z kalové vody pomocí různých srážecích činidel. Pozornost je věnována zejména vlivu dávky činidla, doby míchání a podmínek prostředí na účinnost odstranění orthofosforečnanového fosforu. Získané výsledky jsou dále diskutovány s ohledem na možnost využití vzniklých produktů.

4.1 Výsledky srážení fosforu pomocí dolomitického hnojiva

Experimentální podmínky jsou uvedeny v kapitole 3.2.1.

Tab. 4.1 uvádí vývoj koncentrace orthofosforečnanového fosforu (původní koncentrace 44 mg l^{-1}) v závislosti na době míchání pro dávku 25 g dolomitu.

Tab. 4.1: Vývoj koncentrace P-PO_4^{3-} v závislosti na době míchání (přídavek 25 g dolomitu)

Doba míchání [h]	pH	P-PO_4^{3-} [mg l^{-1}]
1	7,6	31
2	7,7	17
3	7,8	17
4	7,8	13
5	7,8	13

Tab. 4.2 uvádí obdobné výsledky pro dávku 50 g.

Tab. 4.2: Vývoj koncentrace P-PO_4^{3-} v závislosti na době míchání (přídavek 50 g dolomitu)

Doba míchání [h]	pH	P-PO_4^{3-} [mg l^{-1}]
1	7,6	18
2	7,7	13
3	7,8	10
4	7,8	11
5	7,8	9,0

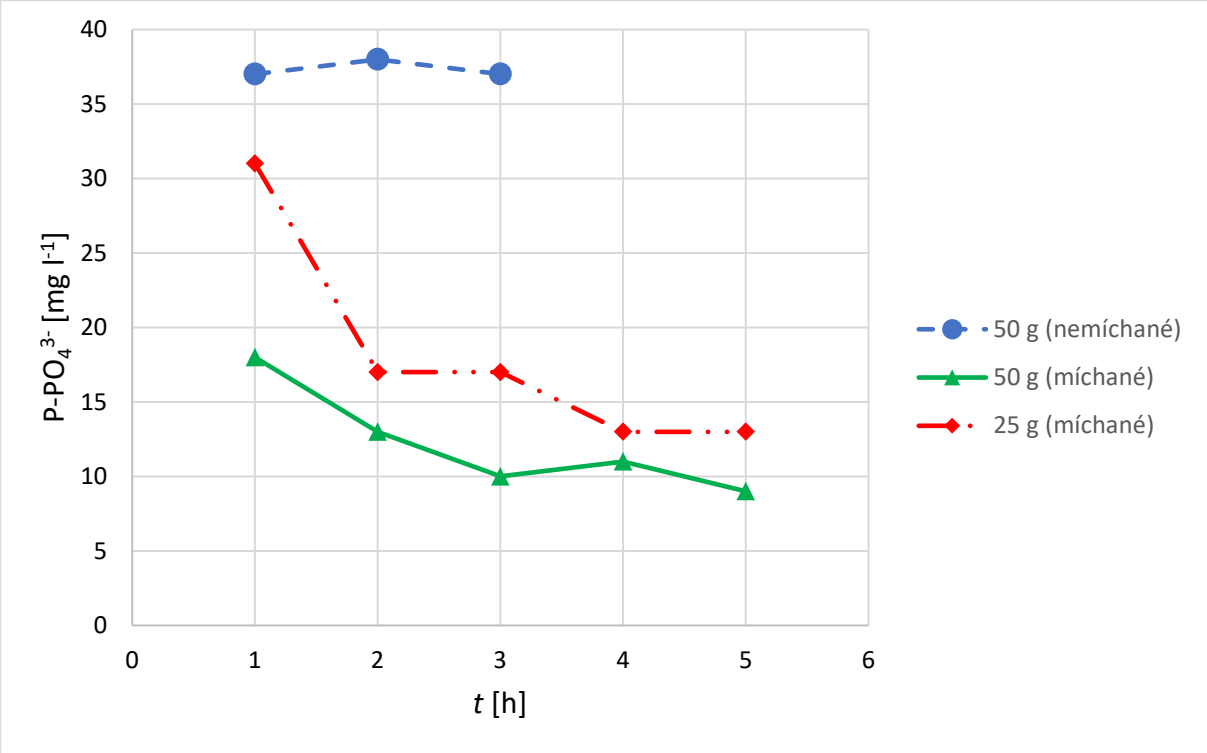
U obou variant je patrný pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu s rostoucí dobou míchání, přičemž největší změna nastává v prvních dvou hodinách. Vyšší dávka (50 g) vykazuje obecně nižší zbytkové koncentrace.

Tab. 4.3 uvádí výsledky nemíchaného experimentu, kde pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu nebyl výrazný, což naznačuje význam míchání pro průběh procesu.

Tab. 4.3: Vývoj koncentrace $P\text{-}PO_4^{3-}$ v závislosti na čase (přídavek 50 g dolomitu, bez míchání)

Čas [h]	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
1	7,5	37
2	7,6	38
3	7,7	37

Na obr. 4.1 je znázorněna časová závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu pro dávky 25 g a 50 g dolomitu, včetně varianty bez míchání (50 g).



Obr. 4.1: Průběh koncentrace orthofosforečnanového fosforu v závislosti na čase pro dávky 25 g a 50 g dolomitu (včetně varianty bez míchání)

Pro ověření reprodukovatelnosti experimentu bylo provedeno opakované srážení při dávce 25 g dolomitu s využitím jiné kalové vody (datum odběru 20. 8. 2024), která vykazovala počáteční koncentraci orthofosforečnanového fosforu 59 mg l^{-1}. Po 4 hodinách míchání klesla koncentrace na 15 mg l^{-1}.

Po uplynutí jednoho týdne od zahájení experimentu byly u dávek 25 g a 50 g odebrány vzorky a stanoven obsah orthofosforečnanového fosforu. U obou variant byla zjištěna shodná hodnota koncentrace 4,8 mg l^{-1} z původních 44 mg l^{-1} v kalové vodě.

Dávka 100 g dolomitického hnojiva vedla po jednom týdnu k poklesu koncentrace orthofosforečnanového fosforu na hodnotu přibližně 4 mg l^{-1}. Ve srovnání s nižšími dávkami (25 g a 50 g), u nichž byla po týdnu dosažena koncentrace 4,8 mg l^{-1}, se neprokázal významný rozdíl v dosaženém zbytkovém obsahu fosforu. Z výsledků vyplývá, že navýšení dávky nad 50 g již nevede k výraznému zlepšení účinnosti odstranění fosforu za daných podmínek.

V souladu s postupem popsaným v kapitole 3.2.1 byly po separaci získány čtyři frakce lišící se obsahem suspendovaných látek. Koncentrace orthofosforečnanového fosforu v kapalných frakcích (Fáze I a II) pro dávky 25 g a 50 g jsou uvedeny v tabulce 4.4. Počáteční koncentrace orthofosforečnanového fosforu v kalové vodě činila 59 mg l^{-1}.

Tab. 4.4: Koncentrace orthofosforečnanového fosforu ve frakcích Fáze I–II pro dávky 25 g a 50 g dolomitu

Fáze	$P\text{-}PO_4^{3-}$ (25 g dolomitu) [mg l^{-1}]	$P\text{-}PO_4^{3-}$ (50 g dolomitu) [mg l^{-1}]
I	12 ± 4	4,0 ± 0
II	13 ± 4	7,5 ± 0,7

Z výsledků uvedených v tab. 4.4 vyplývá, že vyšší dávka dolomitu (50 g) vede k nižším zbytkovým koncentracím orthofosforečnanového fosforu v kapalných frakcích ve srovnání s dávkou 25 g. U dávky 25 g nebyl mezi Fází I a II pozorován významný rozdíl v koncentraci orthofosforečnanového fosforu, přičemž rozdíl byl v rámci směrodatné odchylky měření. Naproti tomu u dávky 50 g se projevuje vyšší rozdílnost mezi jednotlivými frakcemi, což naznačuje výraznější redistribuci fosforečnanů v kapalné fázi systému.

Obsah celkového fosforu byl stanoven ve Fázích III a IV pro dávky 25 g a 50 g. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.5. Obsah hořčíku je uveden v tab. 4.6. a obsah vápníku v tab. 4.7.

Tab. 4.5: Celkový fosfor v pevných frakcích

Fáze	T_P (25 g dolomitu) [g kg^{-1}]	T_P (50 g dolomitu) [g kg^{-1}]
III	3,1	2,0
IV	2,9	2,2

Tab. 4.6: Hořčík v pevných frakcích

Fáze	T_P (25 g dolomitu) [g kg^{-1}]	T_P (50 g dolomitu) [g kg^{-1}]
III	80	62
IV	86	102

Tab. 4.7: Vápník v pevných frakcích

Fáze	T_P (25 g dolomitu) [g kg^{-1}]	T_P (50 g dolomitu) [g kg^{-1}]
III	233	258
IV	251	239

Získané výsledky ukazují, že mezi jednotlivými variantami dávkování dolomitu nebyly pozorovány výrazné rozdíly v obsahu celkového fosforu ani sledovaných kovů. Zároveň byly zjištěny relativně nízké koncentrace fosforu v pevných frakcích (2,0-3,1 g kg^{-1}), které jsou ve srovnání s obsahem vápníku a hořčíku výrazně nižší. Zvýšené obsahy vápníku a hořčíku jsou pravděpodobně dány složením použitého dolomitu a jeho částečným rozpouštěním v průběhu experimentu.

Pro posouzení vhodnosti využití vzniklých produktů jako hnojiva byl u vstupní kalové vody stanoven obsah vybraných kovů metodou ICP. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tab. 4.5.

Tab. 4.8: Koncentrace vybraných kovů ve vstupní kalové vodě (ICP analýza)

Analyt	*c* [mg l^{-1}]
As	0,311
Cd	< 0,01
Cr	< 0,01
Cu	0,148
Hg	< 0,001
Ni	< 0,01
Pb	< 0,01
Zn	0,061

Naměřené koncentrace byly orientačně porovnány s limity stanovenými vyhláškou č. 474/2000 Sb. pro obsah rizikových prvků v hnojivech. Z výsledků vyplývá, že koncentrace sledovaných kovů jsou obecně nízké a nepředstavují významné omezení pro potenciální využití. V případě arsenu však nelze vyloučit potenciálně vyšší hodnoty ve vztahu k legislativnímu limitu.[58]

4.2 Výsledky experimentálního srážení fosforu různými srážedly

V této části je hodnocena účinnost různých sráželel při odstraňování fosforu z kalové vody. Sledována byla především změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu v závislosti na dávce srážedla, dále změna pH a koncentrace amoniakálního dusíku.

V případě experimentů se síranem hořečnatým byl rovněž hodnocen vliv doby a intenzity míchání na průběh srážení za použití koagulační jednotky.

Pro přehlednost jsou v tab. 4.9 uvedena použitá srážedla včetně jejich koncentrace, molárních hmotností a hustot, které byly využity pro výpočet molárních poměrů v jednotlivých experimentech.

Tab. 4.9: Přehled použitých sráželel a jejich základních charakteristik

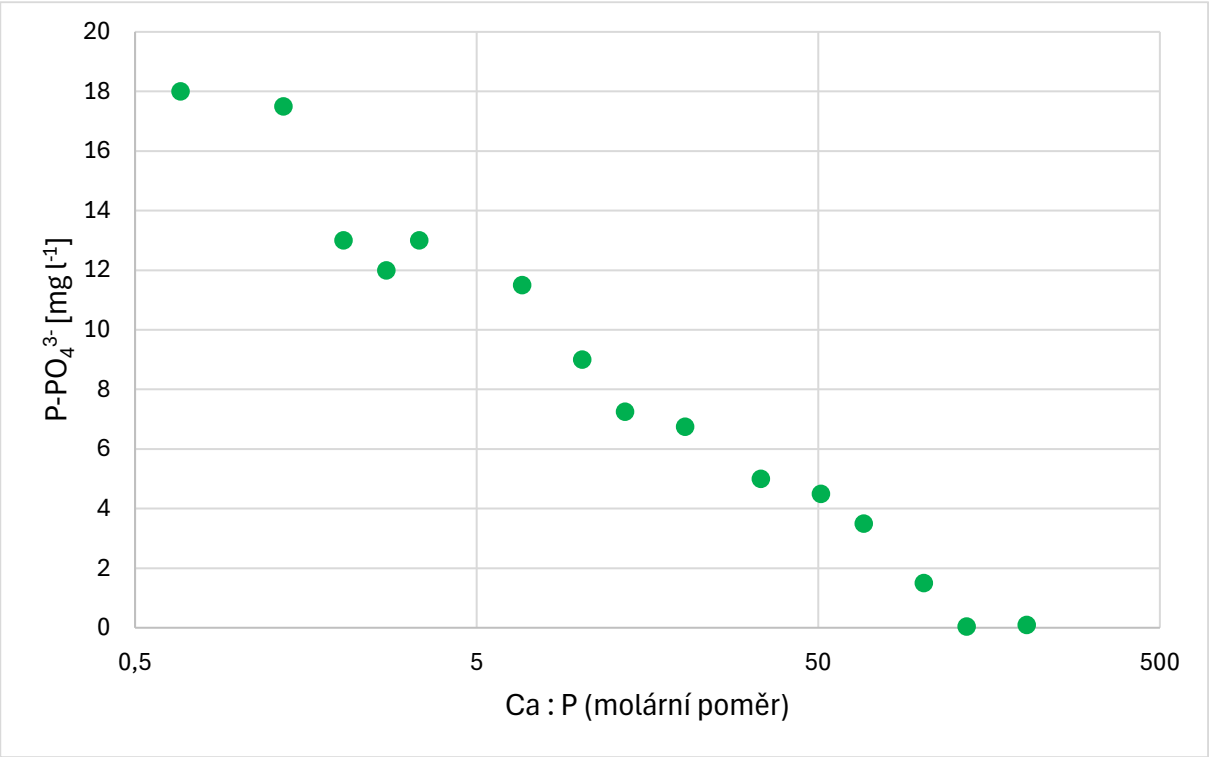
Srážedlo	**Vzorec**	***M* [g mol^{-1}]**	***w* [%]**	**ρ [g cm^3]**
síran hořečnatý	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246,48	40	1,25
dusičnan hořečnatý	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256,41	50	1,24
chlorid hořečnatý	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,31	71,4	1,32
síran železitý	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	399,89	41,5	1,49
hydroxid vápenatý	$Ca(OH)_2$	74,09	4, resp. 8	1,03, resp.1,07

4.2.1 Hydroxid vápenatý

V této části je hodnocena účinnost hydroxidu vápenatého při srážení fosforu z kalové vody. Experimenty byly provedeny v souladu s metodikou popsanou v kapitole 3.2.2, přičemž byl použit 4% nebo 8% roztok $Ca(OH)_2$ v různých dávkách.

Při vysokých hodnotách pH a dostatečné koncentraci vápenatých iontů může docházet ke vzniku málo rozpustných fosforečnanů vápenatých, jako je např. hydroxylapatit. V reálném systému kalové vody však pravděpodobně vzniká směs různých forem fosforečnanů vápenatých.

Na obr. 4.2 je znázorněna závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na molárním poměru Ca : P. Souhrnné experimentální údaje jsou uvedeny v tab. 4.10.



Obr. 4.2: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na molárním poměru Ca : P při srážení hydroxidem vápenatým

Tab. 4.10: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu hydroxidem vápenatým

V **$(Ca(OH)_2)$ [ml]**	**Ca : P (molární poměr)**	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
0,1	0,68	-	18
0,2	1,4	-	18
0,3	2,0	-	13
0,4	2,7	-	12
0,5	3,4	8,5	13
1,0	6,8	8,6	12
1,5	10	8,7	9,0
2,0	14	8,7	7,3
3,0	20	8,7	6,8
5,0	34	9,1	5,0
7,5	51	9,2	4,5
10	68	9,4	3,5
15	102	10,0	1,5
20	136	12,3	0,1
30	204	12,9	0,1

Získané výsledky ukazují, že pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu s rostoucím molárním poměrem Ca : P má nelineární charakter, který se při logaritmickém zobrazení osy x jeví přibližně lineární. Výraznější snížení koncentrace fosforu bylo dosaženo až při vysokém molárním přebytku, přibližně 34 : 1, kdy koncentrace klesla z původních 25 mg l^{-1} na přibližně 5 mg l^{-1}.

S rostoucí dávkou hydroxidu vápenatého současně dochází k výraznému zvýšení pH, které dosahovalo hodnot přes 12. Tento faktor může ovlivňovat rovnováhu fosforečnanových forem a podílet se na pozorovaném poklesu koncentrace.

Z technologického hlediska je však nutné zohlednit, že účinné snížení koncentrace fosforu je spojeno s vysokými dávkami srážedla, což představuje významný objemový přídavek do systému a může limitovat praktickou využitelnost procesu. Současně může být problematické i následné využití vzniklého produktu z hlediska jeho aplikace jako hnojiva.

Pro ověření vlivu matrice s vyšší počáteční koncentrací fosforu byl proveden doplňující experiment s termofilní kalovou vodou z provozu ČOV B s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 270 mg l^{-1}. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.11 a potvrzují účinnost srážení i pro vyšší počáteční koncentrace.

Tab. 4.11: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu 8% hydroxidem vápenatým

V $(Ca(OH)_2)$ [ml]	Ca : P (molární poměr)	pH	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
5,0	6,6	9,2	95
25	33	12,3	11
50	66	12,9	1,0
75	99	13,0	3,0

4.2.2 Srážení fosforu pomocí hořečnatých solí

V této části je hodnocena účinnost hořečnatých solí při srážení fosforu z kalové vody. Experimenty byly provedeny v souladu s metodikou popsanou v kapitole 3.2.2, přičemž byly použity různé typy hořečnatých solí (síran, dusičnan a chlorid) v odlišných dávkách.

Na rozdíl od hydroxidu vápenatého je u hořečnatých solí předpokládán odlišný mechanismus srážení, který může vést ke vzniku málo rozpustných fosforečnanových sloučenin, případně k tvorbě struvitu za přítomnosti amoniakálního dusíku. Z tohoto důvodu byla kromě koncentrace orthofosforečnanového fosforu u vybraných experimentů sledována také hodnota pH a

koncentrace amoniakálního dusíku. Pro tyto experimenty byla použita kalová voda s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 25 mg l^{-1}.

Výsledky experimentů s jednotlivými hořečnatými solemi jsou uvedeny v tab. 4.12-4.15.

Tab. 4.12: Výsledky srážení fosforu síranem hořečnatým

V ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) [ml]	Mg : P (molární poměr)	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
0,2	0,50	17
0,4	1,0	18
0,6	1,5	17
0,8	2,0	17
1,0	2,5	17
10	25	16

Při použití síranu hořečnatého došlo k počátečnímu snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu již při nejnižší dávce. S dalším zvyšováním dávky však nebyl pozorován významný pokles koncentrace ani při vysokém molárním přebytku. Celkově lze účinnost srážení za těchto podmínek hodnotit jako nízkou.

Tab. 4.13: Výsledky srážení fosforu dusičnanem hořečnatým

V ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [ml]	Mg : P (molární poměr)	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
0,5	1,5	24
1,0	3,0	8,0
2,0	6,0	9,0
5,0	15	5,0
10	30	10

V případě dusičnanu hořečnatého byl pozorován výraznější pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu ve srovnání se síranem hořečnatým, což může mimo jiné souviset s použitím vyšších dávek sráželdla. Při nejvyšší dávce však došlo k mírnému nárůstu koncentrace, který neodpovídá předpokládanému trendu.

Tab. 4.14: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu chloridem hořečnatým

V ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) [ml]	Mg : P (molární poměr)	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]	$N\text{-}NH_4^+$ [mg l^{-1}]	pH
0,2	1,2	16	982	8,1
0,5	2,9	17	998	8,1
1,0	5,7	16	1006	8,1

Tab. 4.14 - pokračování

3,0	17	17	1054	8,0
10	57	9,0	978	7,9

Tab. 4.15: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu chloridem hořečnatým (200 ml kalové vody, 1 h míchání)

V **($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) [ml]**	**Mg : P (molární poměr)**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**	**$N\text{-}NH_4^+$ [mg l^{-1}]**	**pH**
10	29	14	950	8,0
20	57	14	941	8,0
40	115	12	934	7,8
60	172	14	871	7,8

V případě chloridu hořečnatého byl výraznější pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu pozorován pouze při experimentu s 100 ml kalové vody, a to při nejvyšší dávce srážedla. V ostatních případech byly změny koncentrace méně výrazné.

Změny koncentrace amoniakálního dusíku byly patrné až při nejvyšších dávkách srážedla, zejména u experimentu s 200 ml kalové vody, což odpovídá podmínkám s vysokým molárním přebytkem amonných iontů. Celkově lze účinnost srážení za těchto podmínek hodnotit jako omezenou.

Z porovnání jednotlivých hořečnatých solí vyplývá, že jejich účinnost při samostatném dávkování je obecně nízká. Ve všech případech došlo pouze k částečnému snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu, přičemž výraznější pokles byl pozorován pouze u dusičnanu hořečnatého.

4.2.3 Srážení fosforu pomocí síranu železitého

V této části byla ověřena účinnost srážení fosforu pomocí komerčního roztoku síranu železitého (Prefloc). Experimenty byly provedeny v souladu s metodikou popsanou v kapitole 3.2.2 na kalové vodě s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 25 mg l^{-1}. Výsledky experimentů jsou uvedeny v tab. 4.16.

Na rozdíl od vápenatých a hořečnatých systémů probíhá srážení pomocí železitých iontů odlišným mechanismem, kdy dochází ke vzniku málo rozpustných fosforečnanů železa.

Sledování vlivu na pH bylo provedeno samostatně na kalové vodě s vyšší počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu (75 mg l^{-1}), viz tab. 4.17.

Tab. 4.16: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu po dávkování síranu železitého (Prefloc)

V ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) [ml]	Fe : P (molární poměr)	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
0,2	0,76	12
0,4	1,5	8,1
0,6	2,3	3,6
0,8	3,1	3,2
1,0	3,8	1,8

Tab. 4.17: Změna pH po dávkování síranu železitého (Prefloc)

V ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) [ml]	Fe : P (molární poměr)	pH
0	0	7,9
0,5	0,64	7,6
1,0	1,3	7,3
1,5	1,9	7,1
2,0	2,5	7,0
2,5	3,2	6,8
3,0	3,8	6,7
3,5	4,5	6,6

Účinnost srážení fosforu pomocí síranu železitého byla vyhodnocena na základě změny koncentrace orthofosforečnanového fosforu. Výsledky ukazují výrazný pokles koncentrace fosforu již při nižších dávkách sráželda, přičemž při vyšších dávkách dochází k jeho téměř úplnému odstranění.

Současně bylo pozorováno významné snížení pH, které je v souladu s charakterem použitého železitého koagulantu a jeho reakcemi ve vodném prostředí.

Celkově lze konstatovat, že síran železitý vykazuje v porovnání s vápenatými a hořečnatými systémy výrazně vyšší účinnost srážení fosforu za sledovaných podmínek.

4.2.4 Kombinované srážení fosforu (Ca-Mg systémy)

V této kapitole byla studována účinnost kombinovaného srážení fosforu pomocí vápenatých a hořečnatých sloučenin. Cílem bylo posoudit vliv pořadí dávkování jednotlivých sráželdel na výslednou koncentraci orthofosforečnanového fosforu v kapalné fázi.

Experimenty byly provedeny ve dvou variantách v souladu s metodikou v kapitole 3.2.2, a to s použitím síranu hořečnatého a dusičnanu hořečnatého v kombinaci s hydroxidem vápenatým, přičemž bylo sledováno jak klasické pořadí (hořečnatá sůl a poté hydroxid), tak i obrácené pořadí (hydroxid a poté hořečnatá sůl).

Na závěr byly provedeny doplňující experimenty s vyšší koncentrací hydroxidu vápenatého s cílem ověřit synergický efekt obou složek.

Výsledky kombinovaného dávkování hořečnatých solí a hydroxidu vápenatého jsou uvedeny v tab. 4.18 a 4.19. Počáteční přídavek hořečnatých solí byl 1 ml zředěného roztoku, což odpovídá molárnímu poměru Mg : P hodnotě 2,5 : 1 u síranu a 3,0 : 1 u dusičnanu.

Tab. 4.18: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého

V **$(Ca(OH)_2)$ [ml]**	**Ca : P (molární poměr)**	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
0,5	3,4	8,5	15
1	6,8	8,6	11
2	14	8,7	12
5	34	9,0	3,8

Tab. 4.19: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci dusičnanu hořečnatého a hydroxidu vápenatého

V **$(Ca(OH)_2)$ [ml]**	**Ca : P (molární poměr)**	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
0,5	3,4	8,6	14
1	6,8	8,6	11
2	14	8,7	7
5	34	9,0	3,0

Výsledky obráceného pořadí dávkování sráželedel jsou uvedeny v tab. 4.20 a 4.21. Počáteční přídavek hydroxidu byl 5 ml 4% roztoku, což odpovídá molárnímu poměru Ca : P o hodnotě 34 : 1.

Tab. 4.20: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci hydroxidu vápenatého a síranu hořečnatého

V **$(MgSO_4 \cdot 7H_2O)$ [ml]**	**Mg : P (molární poměr)**	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
2,0	5,0	9,2	3,0
5,0	13	9,1	1,3
10	25	9,1	1,0

Tab. 4.21: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci hydroxidu vápenatého a dusičnanu hořečnatého

V ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) [ml]	Mg : P (molární poměr)	pH	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
2,0	6,0	9,1	2,3
5,0	15	9,0	1,0
10	30	9,1	1,0

Doplňující experimenty s použitím 8% hydroxidu vápenatého pro kalovou vodu s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 54 mg l^{-1} jsou uvedeny v tab. 4.22 a 4.23. V obou případech klesla koncentrace orthofosforečnanového fosforu o nadávkování síranu, resp. dusičnanu na hodnotu 19 mg l^{-1}. Odběr na analýzu v tomto případě probíhal po 30 min míchání a 15 min sedimentace. Molární poměr Mg : P po přídavku síranu, resp. dusičnanu hořečnatého měl hodnotu 17 : 1, resp. 21 : 1.

Tab. 4.22: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci síranu hořečnatého a 8% hydroxidu vápenatého

V ($Ca(OH)_2$) [ml]	Ca : P (molární poměr)	pH	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
3	20	8,9	1,3
4	27	9,0	1,2
5	33	9,1	0,60
6	40	9,3	0,65
7	46	9,3	0,85

Tab. 4.23: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci dusičnanu hořečnatého a 8% hydroxidu vápenatého

V ($Ca(OH)_2$) [ml]	Ca : P (molární poměr)	pH	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
3	20	8,8	1,4
4	27	8,9	0,95
5	33	9,1	1,1
6	40	9,2	0,4
7	46	9,5	0,5

Výsledky kombinovaných experimentů ukazují, že pořadí dávkování jednotlivých srážedel nemá zásadní vliv na výslednou koncentraci orthofosforečnanového fosforu. V obou variantách pořadí byly dosaženy srovnatelné hodnoty zbytkové koncentrace fosforu.

Lze však konstatovat, že hlavní podíl na odstranění fosforu má hydroxid vápenatý, zatímco samotný přídavek hořečnatých solí vykazuje omezený samostatný efekt.

V případě experimentů s vyšší koncentrací srážedel bylo pozorováno, že účinnost poklesu koncentrace fosforu se s rostoucí dávkou zpomaluje, což naznačuje dosažení limitní účinnosti systému.

Doplňující experimenty ovšem ukázaly, že předběžný přídavek hořečnatých iontů a delší doba míchání může vést k částečnému snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu ještě před samotnou alkalizací. Následný přídavek hydroxidu vápenatého pak vedl k výraznému poklesu koncentrace.

Z hlediska praktického využití se jako potenciálně nejvýhodnější jeví kombinace síran hořečnatý a hydroxid vápenatý, a to zejména s ohledem na ekonomickou dostupnost a možnost využití vzniklých produktů jako hnojivých složek.

4.2.5 Vliv míchání na účinnost srážení

V této části byl hodnocen vliv doby a intenzity míchání na účinnost srážení fosforu při použití síranu hořečnatého. Experimenty byly provedeny na kalové vodě s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu přibližně 75 mg l^{-1} při konstantní dávce srážedla v souladu s kapitolou 3.2.2.

Byly porovnávány dvě různé intenzity míchání (10 a 60 ot. min^{-1}) a současně byl sledován vliv doby míchání na výslednou koncentraci orthofosforečnanového fosforu.

Výsledky experimentů při intenzitě míchání 60 ot. min^{-1} jsou uvedeny v tabulce 4.24, zatímco výsledky při 10 ot. min^{-1} jsou uvedeny v tabulce 4.25.

Tab. 4.24: Vliv doby míchání při 60 ot. min^{-1} na koncentraci orthofosforečnanového fosforu

Doba míchání [min]	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
10	21
30	23
60	6

Tab. 4.25: Vliv doby míchání při 10 ot. min^{-1} na koncentraci orthofosforečnanového fosforu

Doba míchání [min]	$P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]
30	28
45	26

***Tab. 4.25** - pokračování*

60	16
120	8

Z výsledků je patrné, že s prodlužující se dobou míchání dochází k postupnému snižování koncentrace orthofosforečnanového fosforu. Tento trend byl pozorován u obou sledovaných intenzit míchání.

Vyšší intenzita míchání (60 ot. min^{-1}) vedla obecně k účinnějšímu snížení koncentrace fosforu ve srovnání s nižší intenzitou (10 ot. min^{-1}), což lze přičíst lepším podmínkám pro kontakt reagujících složek a tvorbu sraženiny.

4.3 Výsledky vícekrokového srážení fosforu (Mg-Ca-Fe systém)

V této části jsou prezentovány výsledky vícekrokového srážení fosforu v souladu s metodikou v kapitole 3.2.3, při kterém byla postupně dávkována hořečnatá sůl, hydroxid vápenatý a síran železitý. Experimenty byly provedeny pro dvě kalové vody s odlišnou počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu, přibližně 25 mg l^{-1} a 54 mg l^{-1}.

V jednotlivých krocích srážení byla sledována změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu a pH, přičemž výsledky jsou prezentovány samostatně pro jednotlivé typy hořečnatých solí.

4.3.1 Kalová voda s obsahem orthofosforečnanového fosforu 25 mg l^{-1}

Výsledky vícekrokového srážení pro kalovou vodu s počáteční koncentrací přibližně 25 mg l^{-1} jsou uvedeny v tab. 4.26-4.28.

Pro lepší interpretaci výsledků jsou níže uvedeny molární poměry jednotlivých srážedel vůči fosforu. V případě kalové vody s počáteční koncentrací přibližně 25 mg l^{-1} byl molární poměr Ca : P (34 : 1) a Fe : P (1,9 : 1) konstantní. Molární poměr Mg : P se lišil v závislosti na použité hořečnaté soli, a to 13 : 1 pro síran hořečnatý, 15 : 1 pro dusičnan hořečnatý a 29 : 1 pro chlorid hořečnatý.

Tab. 4.26: Průběh vícekrokového srážení fosforu (síran hořečnatý) - 25 mg l^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané srážedlo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	7,9	15
$Ca(OH)_2$	8,8	3,0

***Tab. 4.26** - pokračování*

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	8,9	1,2

Tab. 4.27: Průběh vícekrokového srážení fosforu (dusičnan hořečnatý) - 25 mg l^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané sráželdo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7,9	17
$Ca(OH)_2$	8,8	1,8
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	8,9	0,90

Tab. 4.28: Průběh vícekrokového srážení fosforu (chlorid hořečnatý) - 25 mg l^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané sráželdo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7,9	16
$Ca(OH)_2$	8,8	1,8
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	8,9	0,60

4.3.2 Kalová voda s obsahem orthofosforečnanového fosforu 54 mg l^{-1}

Výsledky vícekrokového srážení pro kalovou vodu s počáteční koncentrací přibližně 54 mg l^{-1} jsou uvedeny v tab. 4.29-4.31.

Pro lepší interpretaci výsledků jsou níže uvedeny molární poměry jednotlivých sráželdel vůči fosforu. V případě kalové vody s počáteční koncentrací přibližně 54 mg l^{-1} byl molární poměr Ca : P (50 : 1) a Fe : P (2,6 : 1) konstantní. Molární poměr Mg : P se lišil v závislosti na použité hořečnaté soli, a to 17 : 1 pro síran hořečnatý, 21 : 1 pro dusičnan hořečnatý a 40 : 1 pro chlorid hořečnatý.

Tab. 4.29: Průběh vícekrokového srážení fosforu (síran hořečnatý) - 54 mg l^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané sráželdo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	7,8	40
$Ca(OH)_2$	9,9	0,16
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	9,8	0,24

Tab. 4.30: Průběh vícekrokového srážení fosforu (dusičnan hořečnatý) - 54 mg l^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané sráželdo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7,7	35
$Ca(OH)_2$	9,6	0,14

***Tab. 4.30** - pokračování*

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	9,4	0,20

Tab. 4.31: Průběh vícekrokového srážení fosforu (chlorid hořečnatý) - 54 mg l-1 $P\text{-}PO_4^{3-}$

Přidané sráželdo	**pH**	**$P\text{-}PO_4^{3-}$**
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	7,7	46
$Ca(OH)_2$	9,7	0,46
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	9,5	0,24

V případě kalové vody s nižší počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu došlo po přídavku hořečnatých solí pouze k částečnému snížení koncentrace fosforu. Významný pokles byl zaznamenán až po přídavku hydroxidu vápenatého, přičemž úplné odstranění fosforu bylo dosaženo až po následném dávkování síranu železitého.

U kalové vody s vyšší počáteční koncentrací fosforu byl již po přídavku hydroxidu vápenatého pozorován dostatečný pokles koncentrace orthofosforečnanového fosforu, přičemž následné dávkování síranu železitého již nemělo prakticky žádný vliv.

Výsledky jednotlivých hořečnatých solí byly vzájemně srovnatelné a nebyl pozorován výrazný rozdíl v jejich účinnosti. Ve všech případech byl přítomen výrazný molární přebytek hořečnatých i vápenatých iontů, přičemž dominantní vliv na snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu lze přičíst především hydroxidu vápenatému. Role hořečnatých solí se tak v tomto systému jeví spíše jako doplňková.

Přídavek síranu železitého nevedl ve většině případů k výraznému dalšímu snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu, což souvisí s tím, že po aplikaci hydroxidu vápenatého již byla koncentrace fosforu velmi nízká. Za těchto podmínek tak nebyl pozorován významný přínos železitého koagulantu ani z hlediska účinnosti odstranění fosforu, ani z hlediska zlepšení sedimentačních vlastností vzniklé sraženiny.

4.3.3 Obsah fosforu v pevných produktech

V této části je hodnocen obsah fosforu v pevných produktech získaných po vícekrokovém srážení. Cílem bylo posoudit potenciální využitelnost vzniklých materiálů jako hnojiv.

Byly analyzovány vzorky připravené při použití různých hořečnatých solí a dvou typů kalové vody s odlišnou počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu.

Obsah fosforu v pevných produktech je uveden v tabulce 4.32.

Tab. 4.32: Obsah fosforu v pevných produktech po vícekrokovém srážení

Hořečnaté sráželdo	c_0 P-PO_4^{3-} [mg l^{-1}]	Obsah P v sušině [%]
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	25	2,2
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	25	0,80
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	25	0,76
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	54	0,60
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	54	0,55
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	54	0,44

Analýza pevných produktů ukázala, že obsah fosforu nepřekročil ve většině případů hodnotu 1 %. Výjimkou byl experiment se síranem hořečnatým při nižší počáteční koncentraci orthofosforečnanového fosforu, kde bylo dosaženo hodnoty 2,2 %.

Navzdory vysoké účinnosti odstranění fosforu byl obsah fosforu v pevných produktech relativně nízký, což omezuje jejich potenciální využití jako hnojiva. Nízká koncentrace fosforu je pravděpodobně důsledkem vysokého molárního přebytku srážedel, který vedl k výraznému podílu doprovodných složek ve výsledném produktu.

Z hlediska praktického využití se jako vhodná jeví kombinace síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého, která umožňuje dosažení vysoké účinnosti srážení při relativně dostupných chemikáliích.

4.4 Výsledky přípravy produktu pro testy využitelnosti fosforu (Mg-Ca systém)

Na základě předchozích experimentů byla ověřena účinnost kombinace síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého pro přípravu produktu ve větším měřítku v souladu s kapitolou 3.2.4. Experimenty byly provedeny pro několik typů kalových vod s cílem získat dostatečné množství materiálu pro následné testování.

Souhrn výsledků vícekrokové přípravy produktu včetně použitých molárních poměrů a koncentrací orthofosforečnanového fosforu je uveden v tabulce 4.33. Po přídavku síranu hořečnatého bylo pH 7,8 ± 0,1, zatímco po přídavku hydroxidu vápenatého došlo k jeho zvýšení na 9,0 ± 0,2.

Tab. 4.33: Průběh srážení pro různé kalové vody

c_0 P-PO_4^{3-} [mg l^{-1}]	Mg : P	Ca : P	P-PO_4^{3-} po přídavku Mg [mg l^{-1}]	P-PO_4^{3-} po přídavku Ca [mg l^{-1}]
54	17	20	25	2,0
68	14	16	33	2,0
75	16	19	36	1,4
31	16	17	38	5
61	15	18	34	2,2

Výsledky ukazují, že průběh srážení byl ve všech případech obdobný. Po přídavku síranu hořečnatého docházelo pouze k částečnému snížení koncentrace orthofosforečnanového fosforu, zatímco hlavní pokles byl zaznamenán až po přídavku hydroxidu vápenatého.

I přes rozdílné počáteční koncentrace fosforu byl výsledný efekt srážení ve většině případů srovnatelný, což naznačuje dobrou reprodukovatelnost navrženého postupu. Výjimku představovala kalová voda s počáteční koncentrací přibližně 31 mg l^{-1}, u níž byla zaznamenána vyšší zbytková koncentrace fosforu.

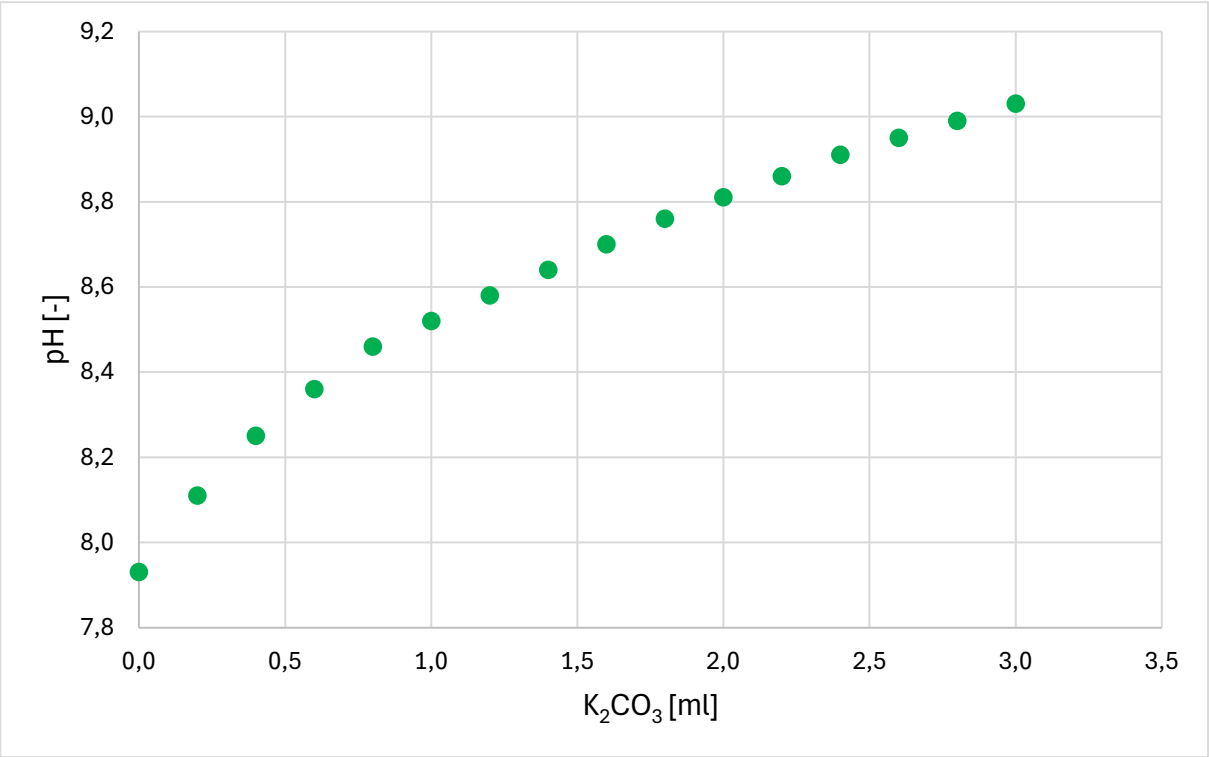
4.5 Výsledky srážení fosforu ve formě struvitu

V této části je hodnoceno srážení fosforu ve formě struvitu se zaměřením na vliv pH a molárního poměru Mg : P. Cílem bylo stanovit optimální podmínky srážení a ověřit jejich použitelnost při přípravě produktu. Experimenty byly prováděny v souladu s kapitolou 3.2.5.

Současně byl porovnán vliv různých činidel pro úpravu pH a sledována sedimentační charakteristika vzniklé sraženiny.

4.5.1 Úprava pH pomocí uhličitanu draselného

V této části je hodnocen vztah mezi dávkou uhličitanu draselného a výslednou hodnotou pH. Cílem bylo stanovit potřebné množství činidla pro dosažení požadovaného pH v systému. Závislost je znázorněna na obr. 4.3. Z této závislosti je patrné, že s rostoucím přídavkem činidla dochází k postupnému zpomalování nárůstu pH. Tento průběh naznačuje, že při vyšších hodnotách pH je pro jeho další zvýšení nutné dávkovat nepoměrně větší množství činidla.



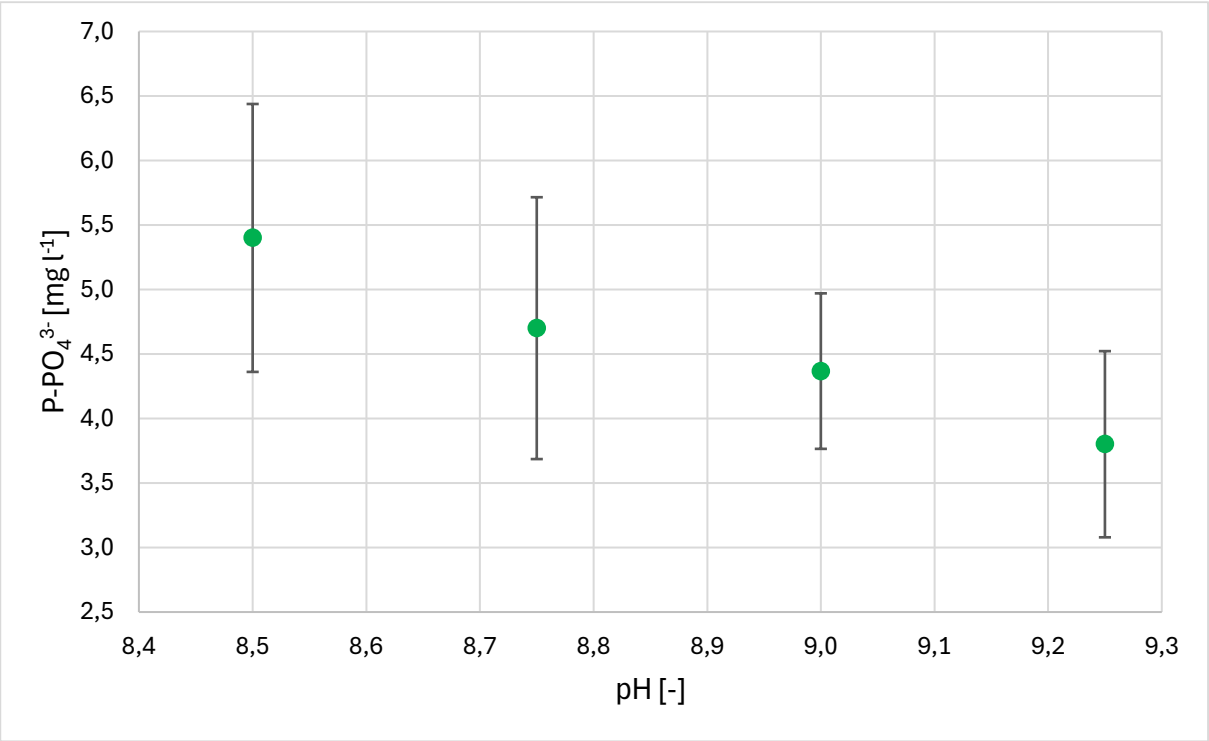
Obr. 4.3: Závislost pH na objemu přidaného K_2CO_3

4.5.2 Vliv pH a molárního poměru Mg : P na účinnost srážení

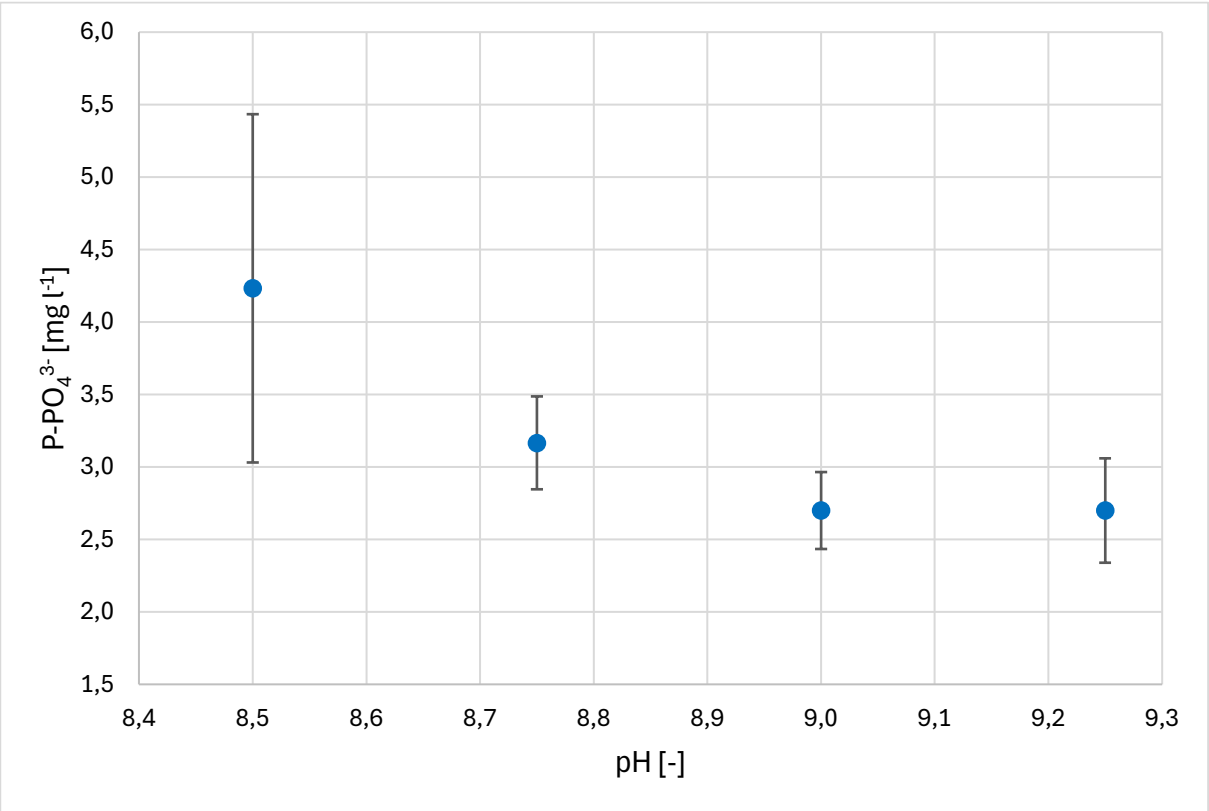
V této části je hodnocen vliv pH a molárního poměru Mg : P na účinnost srážení fosforu. Experimenty byly provedeny pro dvě hodnoty molárního poměru a v rozsahu pH 8,50-9,25. K experimentů byla použita kalová voda s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 78 a 73 mg l^{-1}. Výsledky jsou uvedeny na obr. 4.3 a 4.4. Z těchto výsledků vyplývá, že s rostoucím pH dochází ke zvyšování účinnosti srážení, avšak tento efekt se při vyšších hodnotách postupně snižuje.

Obdobný trend byl pozorován i u molárního poměru Mg : P, kdy zvýšení dávky hořečnaté soli vedlo pouze k omezenému dalšímu poklesu koncentrace fosforu.

Na základě těchto výsledků byly jako optimální podmínky zvoleny pH 8,75 a molární poměr Mg : P = 1,6 : 1. Tyto hodnoty představují kompromis mezi účinností odstranění fosforu a spotřebou chemikálií, přičemž další zvyšování pH nebo dávky hořečnaté soli již nevedlo k významnému zlepšení účinnosti srážení.



Obr. 4.4: Závislost zbytkové koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při molární poměru Mg : P = 1,35 : 1



Obr. 4.5: Závislost zbytkové koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při molární poměru Mg : P = 1,85 : 1

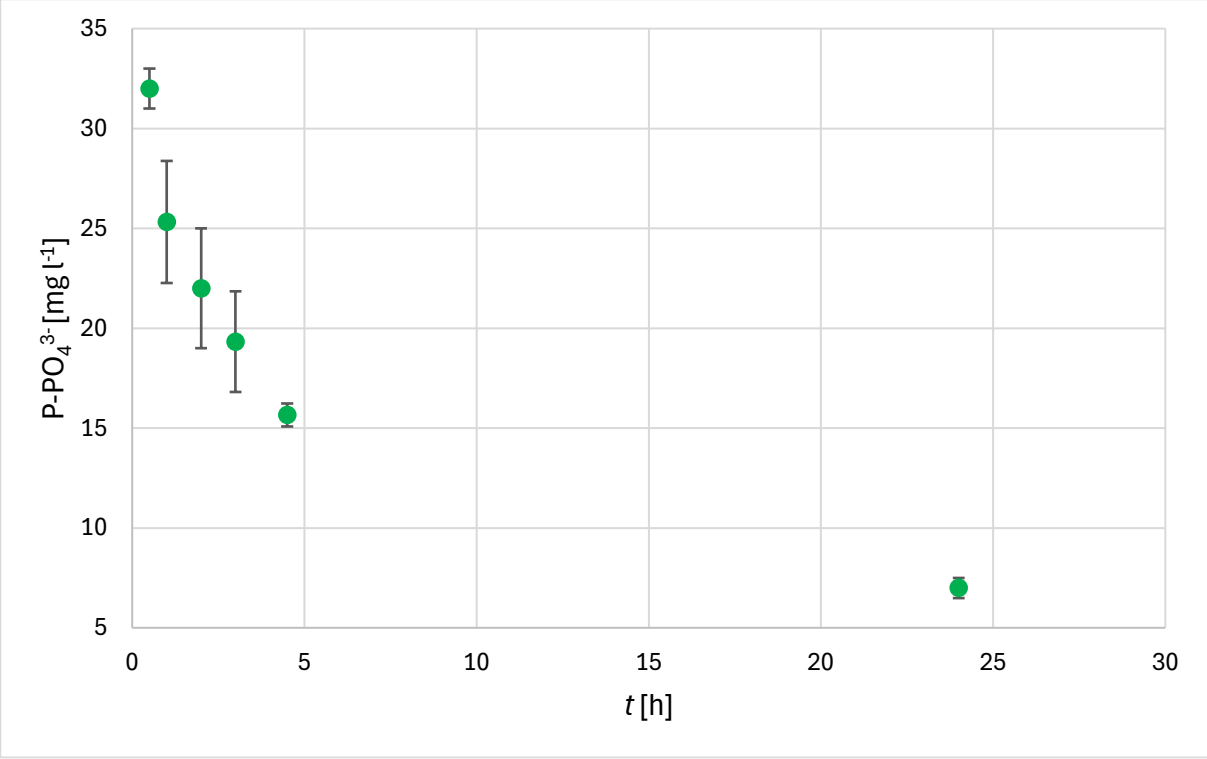
4.5.3 Ověření optimálních podmínek modifikace postupu a analýza fosforu v pevné fázi produktu

Na základě optimalizačních experimentů byly zvoleny podmínky srážení (pH 8,75; Mg : P = 1,6 : 1), které byly dále ověřeny při větším objemu kalové vody. Současně byl testován zjednodušený postup využívající hydroxid draselný a hodnoceny sedimentační vlastnosti vzniklé sraženiny.

Při ověření optimálních podmínek (kalová voda s počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu 71 mg l^{-1}) bylo dosaženo průměrné koncentrace orthofosforečnanového fosforu 5,3 ± 0,5 mg l^{-1} (n = 5), což potvrzuje účinnost navrženého postupu i při větším objemu systému.

Použití hydroxidu draselného umožnilo zjednodušení experimentálního postupu, přičemž bylo dosaženo srovnatelných výsledků. Průměrná koncentrace orthofosforečnanového fosforu činila 5,9 ± 0,6 mg l^{-1} (n = 7) pro kalovou vodu o počáteční koncentraci orthofosforečnanového fosforu 54 mg l^{-1} a 5,8 ± 1,7 (n = 4) pro počáteční koncentraci orthofosforečnanového fosforu 138 a 148 mg l^{-1}.

Sedimentační vlastnosti vzniklé sraženiny jsou znázorněny na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Závislost poklesu koncentrací na době sedimentace (sedimentační rychlost)

Výsledky potvrzují, že optimalizované podmínky srážení jsou dobře reprodukovatelné i při větším objemu a jsou použitelné i pro kalové vody s vyšší počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu. Současně bylo ověřeno, že použití hydroxidu draselného představuje vhodnou alternativu k uhličitanu draselnému bez negativního vlivu na účinnost procesu. Sedimentační vlastnosti produktu byly vyhovující pro následné oddělení pevné fáze, přičemž efektivní separace byla dosažena zejména po delší době sedimentace, přibližně 24 hodin.

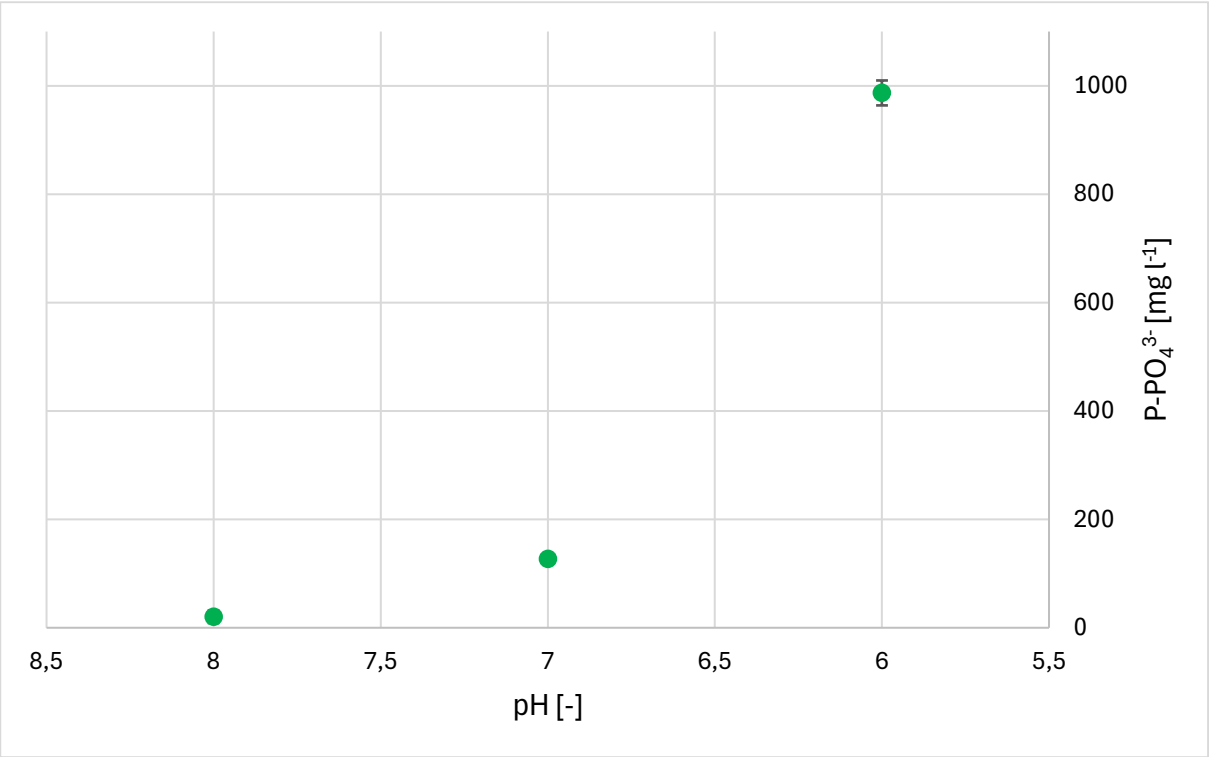
Analýza pevné fáze ukázala, že obsah fosforu v produktu se pohyboval v rozmezí 6,5-10,5 % v sušině. Vyšší hodnota byla dosažena pro kalovou vodu s nižší počáteční koncentrací orthofosforečnanového fosforu (53 mg l^{-1}), zatímco při vyšší počáteční koncentraci (138 mg l^{-1}) byl obsah fosforu v produktu nižší.

Tento výsledek naznačuje, že výsledné složení produktu může být ovlivněno nejen počáteční koncentrací fosforu, ale i celkovým složením kalové vody, přestože byly experimentální podmínky zachovány stejné.

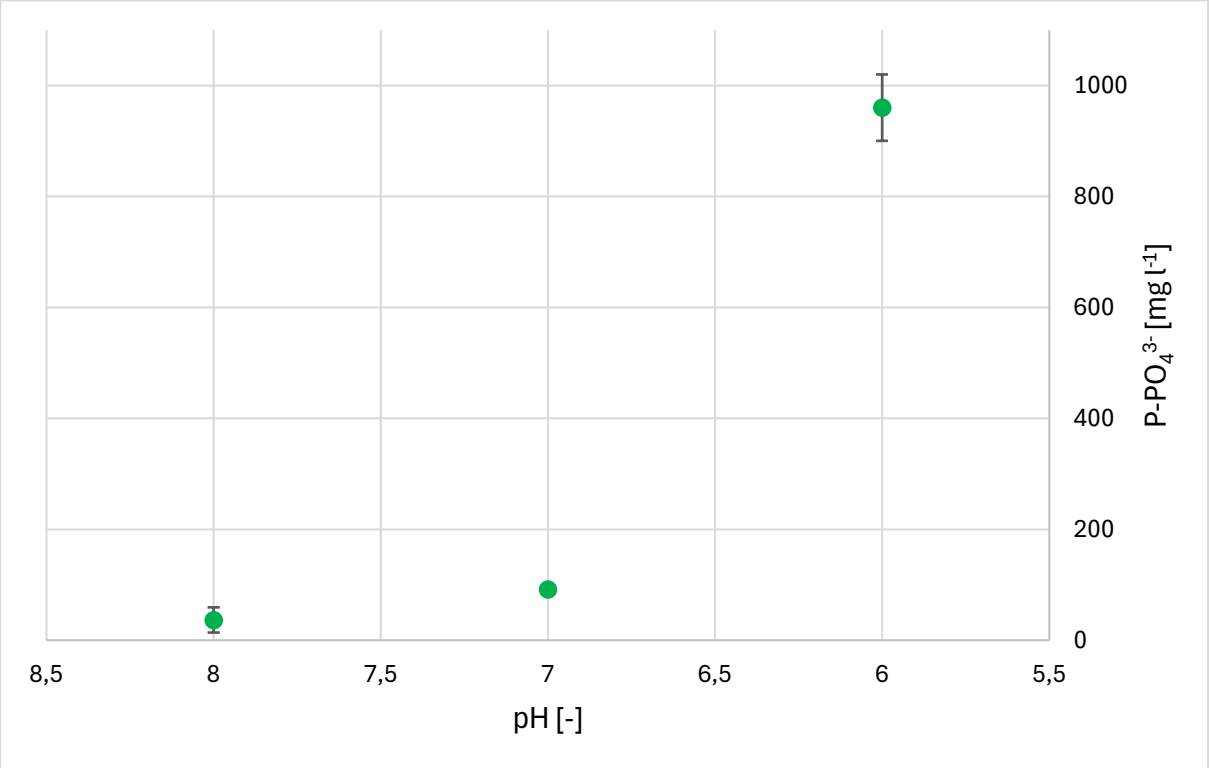
4.6 Výsledky uvolňování fosforu ze struvitu

V této části je hodnocena účinnost uvolňování fosforu ze struvitového produktu pomocí organických kyselin. Cílem bylo ověřit možnost zvýšení koncentrace orthofosforečnanového fosforu v kapalné fázi a tím zlepšit jejich potenciální dostupnost pro rostliny. Experimenty byly prováděny v souladu s kapitolou 3.2.6.

Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH pro kyselinu šťavelovou a citronovou je znázorněna na obr. 4.7 a 4.8.



Obr. 4.7: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při použití kyseliny citronové



Obr. 4.8: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při použití kyseliny šťavelové

Z výsledků je patrné, že při vyšších hodnotách pH (7-8) dochází pouze k omezenému uvolňování fosforu. Výrazný nárůst koncentrace orthofosforečnanového fosforu byl zaznamenán až při snížení pH na hodnotu 6, a to u obou použitých kyselin.

Při pH 6 dosahovala koncentrace orthofosforečnanového fosforu přibližně 1000 mg l^{-1}, což představuje výrazné zvýšení oproti výchozím hodnotám.

Zajímavým zjištěním bylo, že kontrolní pokus bez přídavku kyselin vykázal koncentraci orthofosforečnanového fosforu přibližně 21 ± 10 mg l^{-1} (n = 3), což naznačuje, že samotné míchání suspenze také vede k omezenému uvolnění fosforu.

Účinnost vybraných podmínek (kyselina citronová, pH 6) byla ověřena při větším objemu suspenze (500 ml), přičemž bylo dosaženo koncentrace 1133 ± 14,4 mg l^{-1} (n = 3) orthofosforečnanového fosforu (hodnota kontrolního pokusu bez přídavku kyselin byla 13 mg l^{-1} orthofosforečnanového fosforu).

Výsledky ukazují, že použití organických kyselin představuje účinný způsob uvolnění fosforu ze struvitového produktu. Významné zvýšení koncentrace orthofosforečnanového fosforu bylo dosaženo zejména při pH 6, a to u obou testovaných kyselin.

Kyselina citronová se jeví jako vhodnější varianta z praktického hlediska, a to s ohledem na její dostupnost a běžné využití v zemědělství.

Získaná suspenze obsahuje fosfor ve formě orthofosforečnanů, které jsou obecně považovány za dobře dostupné pro rostliny. Tento přístup tak představuje potenciální způsob, jak zvýšit využitelnost fosforu z produktů na bázi struvitu.

4.7 Vyhodnocení ekonomiky provozu

V této kapitole je provedeno ekonomické zhodnocení vybraných variant srážení fosforu z kalové vody. Hodnocení je založeno na spotřebě chemikálií přepočtené na odstraněné množství orthofosforečnanového fosforu.

Do analýzy byly zahrnuty pouze postupy, které vedly k optimálním nebo prakticky použitelným výsledkům. Nebyly uvažovány energetické náklady ani investiční náklady, jelikož jejich stanovení by vyžadovalo detailní provozní model.

Hlavním kritériem porovnání byla spotřeba chemikálií na jednotku odstraněného fosforu.

Účinnost jednotlivých variant srážení je shrnuta v tabulce 4.34, kde je uvedeno procentuální odstranění fosforu a zbytková koncentrace. Jednotlivé varianty srážení jsou v tabulce označeny podle použitého typu procesu a hlavních srážecích činidel.

Tab. 4.34: Účinnost odstranění fosforu u jednotlivých variant srážení

Varianta procesu	**Odstranění $P\text{-}PO_4^{3-}$ [%]**	**Zbytková koncentrace $P\text{-}PO_4^{3-}$ [mg l^{-1}]**
Dolomitické srážení	84	7,0
Srážení pomocí $Ca(OH)_2$	94	1,5
Kombinované srážení ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + $Ca(OH)_2$)	98	1,4
Struvitové srážení ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + úprava pH pomocí KOH)	96	5,8
Struvitové srážení + uvolnění fosforu pomocí kyseliny citronové	96	5,8

Uvedené varianty odpovídají optimalizovaným experimentálním podmínkám. Z výsledků uvedených v tabulce 4.34 vyplývá, že všechny hodnocené varianty s výjimkou dolomitického srážení dosahují vysoké účinnosti odstranění fosforu, zpravidla přesahující 94 %.

Ekonomické srovnání jednotlivých variant je uvedeno v tabulce 4.35, kde je hodnocena spotřeba činidel a celkové náklady na jednotku odstraněného fosforu. Pro účely ekonomického srovnání byl zvolen modelový případ kalové vody o koncentraci orthofosforečnanového fosforu 100 mg l^{-1}. Výpočty byly provedeny pro objem 10 l, což odpovídá celkovému množství 1 g fosforu.

Pro varianty zahrnující tvorbu struvitové suspenze a následné uvolnění fosforu pomocí kyseliny citronové byl uvažován výsledný objem suspenze 0,5 l, na který byla následně vztažena spotřeba kyselin.

Tab. 4.35: Spotřeba a náklady činidel pro odstranění fosforu z modelové kalové vody

Varianta procesu	**Srážecí činidla [g g^{-1} $P\text{-}PO_4^{3-}$]**	**Činidla na úpravu pH**	**Cena srážecích činidel [Kč]**	**Cena činidel na úpravu pH [Kč]**	**Celková cena [Kč]**
Dolomitické srážení	1420	-	25,6	-	25,6
Srážení pomocí $Ca(OH)_2$	247	-	2,67	-	2,67

***Tab. 4.35** - pokračování*

Kombinované srážení ($MgSO_4 \cdot 7H_2O + Ca(OH)_2$)	127 + 45,4	-	2,93	-	2,93
Struvitové srážení ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ + úprava pH pomocí KOH)	12,7	14 g KOH	0,244	1,43	1,67
Struvitové srážení + uvolnění fosforu pomocí k. citronové	12,7	14 g KOH + 4 g k. citronové	0,244	1,43 + 0,128	1,80

Ceny chemikálií byly stanoveny na základě aktuálních cen dostupných na webových stránkách dodavatelů (Fichema, PRO-DOMA Stavebniny, AGRO Žamberk a.s.)[59; 60; 61] platných ke dni 19. 4. 2026. Při výběru byly preferovány běžně dostupné větší objemy odpovídající technickému nebo průmyslovému využití.

Z ekonomického hodnocení vyplývá, že dolomitické srážení představuje zdaleka nejméně výhodnou variantu, a to zejména v důsledku vysoké spotřeby činidla na jednotku odstraněného fosforu.

Z ostatních hodnocených postupů vykazuje nejnižší náklady varianta struvitového srážení s úpravou pH pomocí hydroxidu draselného. Mírně vyšší náklady byly zjištěny u varianty zahrnující následné okyselení produktu kyselinou citronovou.

Tato varianta však současně umožňuje zvýšení podílu snadno dostupného fosforu, což může představovat významnou výhodu z hlediska následného využití produktu jako hnojiva.

Získané výsledky tak naznačují, že struvitové srážení, případně jeho kombinace s následnou úpravou pomocí organických kyselin, představuje perspektivní přístup k odstraňování a využití fosforu z kalových vod.

5 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala možnostmi získávání fosforu z kalových vod komunálních čistíren odpadních vod a jeho využitím ve formě hnojiv. V literární části byly shrnuty klíčové poznatky o výskytu fosforu v přírodě, jeho chování v odpadních vodách, existujících technologiích jeho odstranění a průmyslové výrobě fosfátových hnojiv včetně jejich aplikace v zemědělství.

Experimentální část byla zaměřena na testování různých srážecích postupů. Nejprve bylo ověřeno srážení pomocí dolomitického hnojiva, které se ukázalo materiálově velmi náročné. Následně byly testovány jednotlivé vápenaté a hořečnaté systémy, které vykazovaly vysokou účinnost odstranění fosforu, avšak za cenu značného přebytku činidel a v některých případech nepříznivých provozních podmínek. Hořečnaté soli samotné nevykazovaly dostatečnou účinnost, zatímco síran železitý potvrdil vysokou účinnost, avšak nebyl dále rozvíjen z důvodu omezené vhodnosti výsledného produktu pro zemědělské využití.

Kombinované systémy založené na hydroxidu vápenatém a hořečnatých solích vykázaly vysokou účinnost odstranění fosforu, přičemž se ukázalo, že dominantní roli v procesu hraje hydroxid vápenatý. Přídavek hořečnatých solí umožnil částečné snížení spotřeby hydroxidu a vedl k tvorbě produktu s obsahem fosforu v pevné fázi, avšak jeho koncentrace zůstala relativně nízká.

Na základě těchto výsledků byla jako perspektivní varianta dále testována tvorba struvitu. Optimalizací pH pomocí hydroxidu draselného a vhodným molárním poměrem Mg : P bylo dosaženo vysoké účinnosti odstranění fosforu (až 96 %) při výrazně nižší spotřebě činidel ve srovnání s předchozími postupy. Následná analýza pevné fáze ukázala obsah fosforu v rozmezí 6,5-10,5 %, což je nižší hodnota než u standardních průmyslových hnojiv, avšak odpovídá potenciálu pro přímou aplikaci v zemědělství.

Další úprava produktu pomocí organických kyselin prokázala možnost zvýšení dostupnosti fosforu, přičemž jako nejvhodnější se jevilo upravení pH na hodnotu 6 pomocí kyseliny citronové, kdy došlo k významnému uvolnění fosforu do roztoku. Tato varianta představuje funkční způsob, jak zvýšit agronomickou hodnotu produktu.

Z ekonomického hlediska se jako nejvýhodnější jeví struvitový proces s úpravou pH pomocí hydroxidu draselného, který kombinuje vysokou účinnost odstranění fosforu s relativně nízkou

spotřebou činidel. Varianta s následnou úpravou kyselinami představuje zajímavý kompromis mezi náklady a agronomickou využitelností produktu.

Pro další výzkum by bylo vhodné zaměřit se na detailnější analýzu složení pevných produktů, optimalizaci zahuštění suspenzí pro zemědělskou aplikaci a ověření alternativních separačních metod, například centrifugace. Rovněž byla pozorována variabilita výsledků v závislosti na složení kalové vody, což ukazuje na potřebu dalšího systematického výzkumu.

Celkově lze konstatovat, že recyklace fosforu z kalových vod představuje perspektivní směr pro uzavření fosforového cyklu a výrobu alternativních hnojiv s potenciálem pro zemědělskou praxi.

Literatura

[1] NESME, Thomas; METSON, Geneviève S. a BENNETT, Elena M. Global phosphorus flows through agricultural trade. Online. *Global Environmental Change*. 2018, vol. 50, s. 133-141. ISSN 0959-3780. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2018.04.004. [cit. 2026-03-27].

[2] WYANT, Karl A.; CORMAN, Jessica R. a ELSER, James J. (ed.). *Phosphorus, food, and our future*. New York: Oxford University Press, [2013]. ISBN 978-0-19-991683-2.

[3] Phosphorus in Action: Biological Processes in Soil Phosphorus Cycling. Online. *Soil Biology*. 2011. ISBN 9783642152702. ISSN 1613-3382. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-642-15271-9. [cit. 2026-03-27].

[4] WITHERS, Paul J. A.; SYLVESTER-BRADLEY, Roger; JONES, Davey L.; HEALEY, John R. a TALBOYS, Peter J. Feed the Crop Not the Soil: Rethinking Phosphorus Management in the Food Chain. Online. *Environmental Science & Technology*. 2014, vol. 48, no. 12, s. 6523-6530. ISSN 0013-936X. Dostupné z: https://doi.org/10.1021/es501670j. [cit. 2026-03-27].

[5] ELSER, James a BENNETT, Elena. A broken biogeochemical cycle. Online. *Nature*. 2011, vol. 478, no. 7367, s. 29-31. ISSN 0028-0836. Dostupné z: https://doi.org/10.1038/478029a. [cit. 2026-03-27].

[6] LIN, Hai; WANG, Yili a DONG, Yingbo. A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024, vol. 12, no. 1, s. 111657. ISSN 2213-3437. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111657. [cit. 2026-03-27].

[7] PREISNER, Michał a SMOL, Marzena. Investigating phosphorus loads removed by chemical and biological methods in municipal wastewater treatment plants in Poland. Online. *Journal of Environmental Management*. 2022, vol. 322, s. 116058. ISSN 0301-4797. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116058. [cit. 2026-03-27].

[8] ZHENG, Yulin; WAN, Yongshan; ZHANG, Yue; HUANG, Jinsheng; YANG, Yicheng et al. Recovery of phosphorus from wastewater: A review based on current phosphorous removal technologies. Online. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2022, vol. 53, no. 11, s. 1148-1172. ISSN 1064-3389. Dostupné z: https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2128194. [cit. 2026-03-27].

[9] YE, Yuanyao; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; LIU, Yiwen; LI, Jixiang et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. Online. *Science of The Total Environment*. 2017, vol. 576, s. 159-171. ISSN 0048-9697. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078. [cit. 2026-03-27].

[10] DUEÑAS, Joel Fernández; ALONSO, Josep Ribas; REY, Àngel Freixó a FERRER, Antoni Sánchez. Characterisation of phosphorous forms in wastewater treatment plants. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2003, vol. 97, no. 1-3, s. 193-205. ISSN 0304-3894. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/s0304-3894(02)00260-1. [cit. 2026-03-27].

[11] CHU, Weiran; SHI, Yi a ZHANG, Liang. Recovery of Phosphorus in Wastewater in the Form of Polyphosphates: A Review. Online. *Processes*. 2022, vol. 10, no. 1, s. 144. ISSN 2227-9717. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/pr10010144. [cit. 2026-03-27].

[12] CHRISPIM, Mariana Cardoso; SCHOLZ, Miklas a NOLASCO, Marcelo Antunes. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. Online. *Journal of Environmental Management*. 2019, vol. 248, s. 109268. ISSN 0301-4797. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268. [cit. 2026-03-27].

[13] OTIENO, Benton; FUNANI, Charmaine Kgomotso; KHUNE, Selebogo Mervyn; KABUBA, John a OSIFO, Peter. Struvite recovery from anaerobically digested waste-activated sludge: A short review. Online. *Journal of Materials Research*. 2023, vol. 38, no. 16, s. 3815-3826. ISSN 0884-2914. Dostupné z: https://doi.org/10.1557/s43578-023-01108-4. [cit. 2026-03-26].

[14] VU, Minh T.; NGUYEN, Luong N.; IBRAHIM, Idris; ABU HASAN JOHIR, Md; BICH HOANG, Ngoc et al. Nutrient recovery from digested sludge centrate using alkali metals from steel-making slag. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2022, vol. 450, s.

138186. ISSN 1385-8947. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138186. [cit. 2026-03-26].

[15] SIMOES, Francisco; COLSTON, Robert; ROSA-FERNANDES, Catarina; VALE, Peter; STEPHENSON, Tom et al. Predicting the potential of sludge dewatering liquors to recover nutrients as struvite biominerals. Online. *Environmental Science and Ecotechnology*. 2020, vol. 3, s. 100052. ISSN 2666-4984. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.ese.2020.100052. [cit. 2026-03-26].

[16] WU, Haotian a VANEECKHAUTE, Céline. Nutrient recovery from wastewater: A review on the integrated Physicochemical technologies of ammonia stripping, adsorption and struvite precipitation. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2022, vol. 433, s. 133664. ISSN 1385-8947. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133664. [cit. 2026-03-26].

[17] KARABEGOVIC, L.; ULDAL, M.; WERKER, A. a MORGAN-SAGASTUME, F. Phosphorus recovery potential from a waste stream with high organic and nutrient contents via struvite precipitation. Online. *Environmental Technology*. 2013, vol. 34, no. 7, s. 871-883. ISSN 0959-3330. Dostupné z: https://doi.org/10.1080/09593330.2012.720718. [cit. 2026-03-26].

[18] CAÑAS, Javier; ÁLVAREZ-TORRELLAS, Silvia; HERMANA, Blanca a GARCÍA, Juan. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge as Struvite. Online. *Water*. 2023, vol. 15, no. 13, s. 2382. ISSN 2073-4441. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/w15132382. [cit. 2026-03-26].

[19] LATIF, Muhammad A.; MEHTA, Chirag M. a BATSTONE, Damien J. Enhancing soluble phosphate concentration in sludge liquor by pressurised anaerobic digestion. Online. *Water Research*. 2018, vol. 145, s. 660-666. ISSN 0043-1354. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.069. [cit. 2026-03-26].

[20] SOLER-CABEZAS, J.L.; MENDOZA-ROCA, J.A.; VINCENT-VELA, M.C.; LUJÁN-FACUNDO, M.J. a PASTOR-ALCAÑIZ, L. Simultaneous concentration of nutrients from anaerobically digested sludge centrate and pre-treatment of industrial effluents by forward osmosis. Online. *Separation and Purification Technology*. 2018, vol. 193, s. 289-

296. ISSN 1383-5866. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.058. [cit. 2026-03-26].

[21] CIFUENTES-CABEZAS, Magdalena; PÉREZ-VALIENTE, Ester; LUJÁN-FACUNDO, María-José; BES-PIÁ, María-Amparo; ÁLVAREZ-BLANCO, Silvia et al. Ultrafiltration of anaerobically digested sludge centrate as key process for a further nitrogen recovery process. Online. *Environmental Technology & Innovation*. 2024, vol. 35, s. 103661. ISSN 2352-1864. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103661. [cit. 2026-03-26].

[22] SINCERO, Arcadio P. a SINCERO, Gregoria A. *Physical-chemical treatment of water and wastewater*. Online. London: IWA Publishing, [2003]. ISBN 1-84339-028-0. [cit. 2026-05-12].

[23] ABEL-DENEE, M.; ABBOTT, T. a ESKICIOGLU, C. Using mass struvite precipitation to remove recalcitrant nutrients and micropollutants from anaerobic digestion dewatering centrate. Online. *Water Research*. 2018, vol. 132, s. 292-300. ISSN 0043-1354. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.004. [cit. 2026-03-26].

[24] KULBAT, Eliza a CZERWIONKA, Krzysztof. Influence of Phosphorus Speciation on Its Chemical Removal from Reject Water from Dewatering of Municipal Sewage Sludge. Online. *Energies*. 2023, vol. 16, no. 3, s. 1260. ISSN 1996-1073. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/en16031260. [cit. 2026-03-26].

[25] DESMIDT, Evelyn; GHYSELBRECHT, Karel; ZHANG, Yang; PINOY, Luc; VAN DER BRUGGEN, Bart et al. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. Online. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014, vol. 45, no. 4, s. 336-384. ISSN 1064-3389. Dostupné z: https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531. [cit. 2026-03-26].

[26] FRANK R. SPELLMAN. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Online. Taylor & Francis Group, 2008. ISBN 978-1-4665-5338-5. [cit. 2026-05-12].

[27] PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J. a SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. Online. *Bioresource Technology*. 2010,

vol. 101, no. 1, s. 118-125. ISSN 0960-8524. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.002. [cit. 2026-03-26].

[28] EGLE, L.; RECHBERGER, H.; KRAMPE, J. a ZESSNER, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. Online. *Science of The Total Environment*. 2016, vol. 571, s. 522-542. ISSN 0048-9697. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019. [cit. 2026-03-26].

[29] MORSE, G; BRETT, S; GUY, J a LESTER, J. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. Online. *The Science of The Total Environment*. 1998, vol. 212, no. 1, s. 69-81. ISSN 0048-9697. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/s0048-9697(97)00332-x. [cit. 2026-03-26].

[30] PENG, Lihong; DAI, Hongliang; WU, Yifeng; PENG, Yonghong a LU, Xiwu. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. Online. *Chemosphere*. 2018, vol. 197, s. 768-781. ISSN 0045-6535. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.098. [cit. 2026-04-19].

[31] DI COSTANZO, Nicola; CESARO, Alessandra; DI CAPUA, Francesco a ESPOSITO, Giovanni. Exploiting the Nutrient Potential of Anaerobically Digested Sewage Sludge: A Review. Online. *Energies*. 2021, vol. 14, no. 23, s. 8149. ISSN 1996-1073. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/en14238149. [cit. 2026-03-26].

[32] CHENG, Ming; SHI, Chen; HAO, Liting; WANG, Xiangyang; GUO, Xiaoyuan et al. Sustainable development of phosphorus recovery: From a product perspective. Online. *Sustainable Production and Consumption*. 2023, vol. 41, s. 275-290. ISSN 2352-5509. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.08.015. [cit. 2026-04-19].

[33] PISMENSKAYA, Natalia; TSYGURINA, Kseniia a NIKONENKO, Victor. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations. Online. *Membranes*. 2022, vol. 12, no. 5, s. 497. ISSN 2077-0375. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/membranes12050497. [cit. 2026-04-19].

[34] SMOL, Marzena. The use of membrane processes for the removal of phosphorus from wastewater. Online. *Desalination and Water Treatment*. 2018, vol. 128, s. 397-406. ISSN 1944-3986. Dostupné z: https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23105. [cit. 2026-04-19].

[35] SRIVASTAVA, Ghazal; KAPOOR, Aparna a KAZMI, Absar Ahmad. Improved Biological Phosphorus Removal under Low Solid Retention Time Regime in Full-Scale Sequencing Batch Reactor. Online. *Sustainability*. 2023, vol. 15, no. 10, s. 7918. ISSN 2071-1050. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/su15107918. [cit. 2026-04-19].

[36] ZUTHI, M.F.R.; GUO, W.S.; NGO, H.H.; NGHIEM, L.D. a HAI, F.I. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreactor processes. Online. *Bioresource Technology*. 2013, vol. 139, s. 363-374. ISSN 0960-8524. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.038. [cit. 2026-04-19].

[37] HABYARIMANA, Jean Luc; JUAN, Ma; NYIRANSENGIYUMVA, Christine; QING, Tian Wen; QI, Cai Yu et al. Critical review on operation mechanisms to recover phosphorus from wastewater via microbial procedures amalgamated with phosphate-rich in side-stream to enhance biological phosphorus removal. Online. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2022, vol. 45, s. 102484. ISSN 1878-8181. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.bcab.2022.102484. [cit. 2026-04-19].

[38] DONATELLO, Shane a CHEESEMAN, Christopher R. Recycling and recovery routes for incinerated sewage sludge ash (ISSA): A review. Online. *Waste Management*. 2013, vol. 33, no. 11, s. 2328-2340. ISSN 0956-053X. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.024. [cit. 2026-04-19].

[39] XU, Yao; ZHANG, Longlong; CHEN, Jiabin; LIU, Tongcai; LI, Nan et al. Phosphorus recovery from sewage sludge ash (SSA): An integrated technical, environmental and economic assessment of wet-chemical and thermochemical methods. Online. *Journal of Environmental Management*. 2023, vol. 344, s. 118691. ISSN 0301-4797. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118691. [cit. 2026-04-19].

[40] BENVENUTO, Mark A. *Industrial inorganic chemistry*. Graduate. Berlin: De Gruyter, [2015]. ISBN 978-3-11-033032-8.

[41] YARA INTERNATIONAL (2025): Fertilizer Industry Handbook. Online. In: . Dostupné z: yara.com. [cit. 2026-03-31].

[42] *Ullmann's agrochemicals*. Vol. 1, Plant growth. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. ISBN 978-3-527-31604-5.

[43] HAVLIN, John. *Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management*. 8th ed. New Jersey: Pearson, c2014. ISBN 978-0-13-503373-9.

[44] KIISKI, Harri a DITTMAR, Heinrich. Fertilizers, 4. Granulation. Online. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2016, s. 1-32. ISBN 9783527306732. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.n10_n03.pub2. [cit. 2026-03-30].

[45] KIISKI, Harri; DITTMAR, Heinrich; DRACH, Manfred; VOSSKAMP, Ralf; TRENKEL, Martin E. et al. Fertilizers, 2. Types. Online. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2016, s. 1-53. ISBN 9783527306732. Dostupné z: https://doi.org/10.1002/14356007.n10_n01.pub2. [cit. 2026-03-30].

[46] MARSCHNER, Petra. *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, [2012]. ISBN 978-0-12-384905-2.

[47] Phosphorus in Agriculture: 100 % Zero. Online. 2016. ISBN 9789401776110. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-94-017-7612-7. [cit. 2026-04-01].

[48] SEYERS, J. K.; JOHNSTON, A. E. a CURTIN, D. *Efficiency of soil and fertilizer phosphorus use: reconciling changing concepts of soil phosphorus behaviour with agronomic information*. FAO fertilizer and plant nutrition bulletin. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2008. ISBN 978-92-5-105929-6.

[49] PENG, Shiyu; ZHANG, Xinyao; SUN, Le; CHAI, Rushan; ZHANG, Chaochun et al. Matching Phosphorus Fertilizer Types with Soil Type in Rice Cultivation Optimizes Yield, Soil Phosphorus Availability, and Phosphorus Fertilizer Use Efficiency. Online. *Agriculture*. 2025, vol. 15, no. 2, s. 172. ISSN 2077-0472. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/agriculture15020172. [cit. 2026-04-01].

[50] OECD-FAO Agricultural Outlook 2025-2034. Online. *OECD-FAO Agricultural Outlook*. 2025. ISBN 9789264406155. ISSN 1563-0447. Dostupné z: https://doi.org/10.1787/601276cd-en. [cit. 2026-03-27].

[51] LIANG, Chutao; LIU, Xiaoqi; LV, Jialong; ZHAO, Funian a YU, Qiang. The Impact of Different Phosphorus Fertilizers Varieties on Yield under Wheat–Maize Rotation Conditions. Online. *Agronomy*. 2024, vol. 14, no. 6, s. 1317. ISSN 2073-4395. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/agronomy14061317. [cit. 2026-04-01].

[52] LI, Jing; LI, Bing; HUANG, Haiming; LV, Xiaomei; ZHAO, Ning et al. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. Online. *Science of The Total Environment*. 2019, vol. 687, s. 460-469. ISSN 0048-9697. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.400. [cit. 2026-04-19].

[53] WANG, Jizheng; XUE, Lihong; HOU, Pengfu; HAO, Tianjia; XUE, Lixiang et al. Struvite as P Fertilizer on Yield, Nutrient Uptake and Soil Nutrient Status in the Rice–Wheat Rotation System: A Two-Year Field Observation. Online. *Agronomy*. 2023, vol. 13, no. 12, s. 2948. ISSN 2073-4395. Dostupné z: https://doi.org/10.3390/agronomy13122948. [cit. 2026-04-19].

[54] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2019/1009. In: . 2019. Dostupné také z: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2019/1009/oj.

[55] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2003. ISBN 978-80-7080-520-6.

[56] *ČSN EN ISO 6878 Jakost vod - Stanovení fosforu - Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným*. Praha: Český normalizační institut, 2005.

[57] *Charakterizace kalů - Stanovení celkového fosforu: ČSN EN 14672*. Česká technická norma. Praha: Český normalizační institut, 2006.

[58] *Vyhláška č. 474/2000 Sb. Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva*. 2000. Dostupné také z: http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2000-474.

[59] *FICHEMA*. Online. Dostupné z: fichema.cz. [cit. 2026-04-19].

[60] *PRO-DOMA Stavebniny*. Online. Dostupné z: pro-doma.cz. [cit. 2026-04-19].

[61] *AGRO Žamberk a.s*. Online. Dostupné z: agroeshop.cz. [cit. 2026-04-19].

Seznam použitých zkratek

A/O	anaerobní/aerobní
A2/O	anaerobní/anoxická/aerobní
BSK_5	biochemická spotřeba kyslíku za 5 dnů
$ChSK_{Cr}$	chemická spotřeba kyslíku
ČOV	čistírna odpadních vod
DAP	hydrogenfosforečnan diamonný
EBPR	zesílené biologické odstraňování fosforu
ED	elektrodialýza
FO	přímá osmóza
GAO	glykogen akumulující organismy
HiPAD	vysokotlaká anaerobní digesce
HTC	hydrotermální karbonizace
HTL	hydrotermální zkapalňování
MAP	dihydrogenfosforečnan amonný
MF	mikrofiltrace
NF	nanofiltrace
NPK	dusík-fosfor-draslík (typ hnojiva)
OV	odpadní voda
PAO	polyfosfát akumulující organismy
PHA	polyhydroxyalkanoáty
PNRP	partikulovaný nereaktivní fosfor
PP	partikulovaný fosfor
PRP	partikulovaný reaktivní fosfor
RO	reversní osmóza
SP	rozpuštěný fosfor
SNRP	rozpuštěný nereaktivní fosfor
SRP	rozpuštěný reaktivní fosfor
SSA	popel z čistírenského kalu
SSP	jednoduchý superfosfát
TNRP	celkový nereaktivní fosfor
TP	celkový fosfor
TRP	celkový reaktivní fosfor

TSP	trojitý superfosfát
UF	ultrafiltrace
VRA	variabilní aplikace hnojiv
WO	mokrá oxidace

Seznam tabulek

Tab. 2.1: Přibližné rozsahy základních parametrů kalové vody 7
Tab. 2.2: Přehled vlastností vybraných fosforečných hnojiv..... 21
Tab. 2.3: Doporučené dávky fosforu pro udržovací hnojení 27
Tab. 3.1: Použité chemikálie..... 31
Tab. 3.2: Parametry vzorků kalové vody 32
Tab. 4.1: Vývoj koncentrace P-PO_4^{3-} v závislosti na době míchání (přídavek 25 g dolomitu)40
Tab. 4.2: Vývoj koncentrace P-PO_4^{3-} v závislosti na době míchání (přídavek 50 g dolomitu)40
Tab. 4.3: Vývoj koncentrace P-PO_4^{3-} v závislosti na čase (přídavek 50 g dolomitu, bez míchání) 41
Tab. 4.4: Koncentrace orthofosforečnanového fosforu ve frakcích Fáze I–II pro dávky 25 g a 50 g dolomitu..... 42
Tab. 4.5: Celkový fosfor v pevných frakcích..... 42
Tab. 4.6: Hořčík v pevných frakcích..... 43
Tab. 4.7: Vápník v pevných frakcích..... 43
Tab. 4.8: Koncentrace vybraných kovů ve vstupní kalové vodě (ICP analýza) 43
Tab. 4.9: Přehled použitých sráželed a jejich základních charakteristik..... 44
Tab. 4.10: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu hydroxidem vápenatým..... 45
Tab. 4.11: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu 8% hydroxidem vápenatým 46
Tab. 4.12: Výsledky srážení fosforu síranem hořečnatým..... 47
Tab. 4.13: Výsledky srážení fosforu dusičnanem hořečnatým 47
Tab. 4.14: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu chloridem hořečnatým 47
Tab. 4.15: Experimentální podmínky a výsledky srážení fosforu chloridem hořečnatým (200 ml kalové vody, 1 h míchání) 48
Tab. 4.16: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu po dávkování síranu železitého (Prefloc)..... 49
Tab. 4.17: Změna pH po dávkování síranu železitého (Prefloc)..... 49
Tab. 4.18: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci síranu hořečnatého a hydroxidu vápenatého..... 50
Tab. 4.19: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci dusičnanu hořečnatého a hydroxidu vápenatého..... 50

Tab. 4.20: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci hydroxidu vápenatého a síranu hořečnatého 50
Tab. 4.21: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci hydroxidu vápenatého a dusičnanu hořečnatého 51
Tab. 4.22: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci síranu hořečnatého a 8% hydroxidu vápenatého 51
Tab. 4.23: Změna koncentrace orthofosforečnanového fosforu při kombinaci dusičnanu hořečnatého a 8% hydroxidu vápenatého 51
Tab. 4.24: Vliv doby míchání při 60 ot. min^{-1} na koncentraci orthofosforečnanového fosforu 52
Tab. 4.25: Vliv doby míchání při 10 ot. min^{-1} na koncentraci orthofosforečnanového fosforu 52
Tab. 4.26: Průběh vícekrokového srážení fosforu (síran hořečnatý) - 25 mg l^{-1} P-PO_4^{3-} 53
Tab. 4.27: Průběh vícekrokového srážení fosforu (dusičnan hořečnatý) - 25 mg l^{-1} P-PO_4^{3-}.. 54
Tab. 4.28: Průběh vícekrokového srážení fosforu (chlorid hořečnatý) - 25 mg l^{-1} P-PO_4^{3-}..... 54
Tab. 4.29: Průběh vícekrokového srážení fosforu (síran hořečnatý) - 54 mg l^{-1} P-PO_4^{3-} 54
Tab. 4.30: Průběh vícekrokového srážení fosforu (dusičnan hořečnatý) - 54 mg l^{-1} P-PO_4^{3-}.. 54
Tab. 4.31: Průběh vícekrokového srážení fosforu (chlorid hořečnatý) - 54 mg l-1 P-PO_4^{3-}.... 55
Tab. 4.32: Obsah fosforu v pevných produktech po vícekrokovém srážení 56
Tab. 4.33: Průběh srážení pro různé kalové vody 57
Tab. 4.34: Účinnost odstranění fosforu u jednotlivých variant srážení 64
Tab. 4.35: Spotřeba a náklady činidel pro odstranění fosforu z modelové kalové vody 64

Seznam obrázků

Obr. 2.1: Zjednodušené schéma ČOV s proudy fosforu (škála koncentrací od 0 do 6, kde 6 je nejvyšší koncentrace) 3
Obr. 2.2: Formy fosforu v kalové vodě 8
Obr. 2.3: Koloběh fosforu v systému půda-rostlina 24
Obr. 4.1: Průběh koncentrace orthofosforečnanového fosforu v závislosti na čase pro dávky 25 g a 50 g dolomitu (včetně varianty bez míchání) 41
Obr. 4.2: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na molárním poměru Ca : P při srážení hydroxidem vápenatým 45
Obr. 4.3: Závislost pH na objemu přidaného K_2CO_3 58
Obr. 4.4: Závislost zbytkové koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při molární poměru Mg : P = 1,35 : 1 59
Obr. 4.5: Závislost zbytkové koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při molární poměru Mg : P = 1,85 : 1 59
Obr. 4.6: Závislost poklesu koncentrací na době sedimentace (sedimentační rychlost) 60
Obr. 4.7: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při použití kyseliny citronové 62
Obr. 4.8: Závislost koncentrace orthofosforečnanového fosforu na pH při použití kyseliny šťavelové 62