



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

**ZÍSKÁVÁNÍ SUROVIN Z ODPADNÍCH VOD
A ČISTÍRENSKÝCH KALŮ**

HARVESTING OF MATERIALS FROM WASTEWATER AND SLUDGE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marie Boubínová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc., MBA

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3647R015 Vodní hospodářství a vodní stavby
Pracoviště	Ústav vodního hospodářství obcí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Marie Boubínová
Název	Získávání surovin z odpadních vod a čistírenských kalů
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Datum zadání	30. 11. 2019
Datum odevzdání	22. 5. 2020

V Brně dne 30. 11. 2019

doc. Ing. Ladislav Tuhovčák, CSc.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

[1] Metcalf + Eddy: Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse, McGRAW-HILL, New York 1985.

[2] Van Benten a kol.: Membrane Bioreactors, Operation results of an MBR WWTP, STOWA, ISBN: 1843391732.

[3] Hlavínek P., Mičín J., Prax P.: Příručka stokování a čištění, ISBN 80-86020-30-4, NOEL 2000, Brno 2001.

[4] Krejčí a kol.: Odvodnění urbanizovaných území - koncepční přístup, ISBN 80-86020-39-8, NOEL 2000, Brno 2002.

[5] Sborníky Water Science and Technology, IWA Publishing.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Bakalářská práce bude zaměřena na problematiku získávání surovin z odpadních vod a čistírenských kalů. V první části bude zpracována rešerše problematiky se zaměřením na opětovné využití fosforu z odpadních vod a čistírenských kalů jako kritického materiálu lidstva v souladu s principy oběhové ekonomiky.

V druhé části práce bude zpracována technicko-ekonomická studie recyklace fosforu na konkrétní lokalitě ČOV nad 50 tis. ekvivalentních obyvatel. Při zpracování textů, výpočtů a výkresové části dokumentace bude v maximální míře využita výpočetní technika.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část závěrečné práce zpracovaná podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (povinná součást závěrečné práce).
2. Přílohy textové části závěrečné práce zpracované podle platné Směrnice VUT "Úprava, odevzdávání, a zveřejňování závěrečných prací" a platné Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání a zveřejňování závěrečných prací na FAST VUT" (nepovinná součást závěrečné práce v případě, že přílohy nejsou součástí textové části závěrečné práce, ale textovou část doplňují).

prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku získávání surovin z odpadních vod a čistírenských kalů s důrazem na fosfor. První část práce je věnována problematice spojené se zdroji fosforu, jeho využitím a legislativní stránce související s recyklací fosforu. Dále se již práce věnuje fyzikálně-chemickým a biologickým metodám recyklace fosforu z odpadních vod a produktů jejich dalšího zpracování na čistírnách odpadních vod (ČOV). Recyklace fosforu je připomenuta i z hlediska principů tzv. oběhové ekonomiky, o tématu pojednává závěr první části práce. Ve druhé části práce je potom zpracována technicko-ekonomická rešerše u konkrétní ČOV nad 50 tis. ekvivalentních obyvatel (EO) v České republice. Zde jsou popsány jednotlivé vhodné technologie pro recyklaci fosforu z odpadních vod, čistírenských kalů a popela po spalování čistírenských kalů. Následně jsou tyto technologie porovnány a vyhodnoceny.

KLÍČOVÁ SLOVA

fosfor, recyklace, odpadní vody, čistírna odpadních vod (ČOV), čistírenské kaly, cirkulární ekonomika

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on the issue of recycling raw materials from wastewater and sewage sludge with emphasis on phosphorus. The first part of the thesis deals with the problems associated with resources of phosphorus, the use of the legislative and recycling of phosphorus. Then, physico-chemical and biological methods of phosphorus recycling from wastewater and products of their further processing at WWTPs are discussed. Phosphorus recycling is also described in terms of the circular economy, which is explained at the end of the first part of this thesis. The second part of this thesis is a technical-economic research for a specific WWTP over 50 thousand. PE in the Czech Republic. The available technologies for recycling phosphorus from wastewater, sewage sludge and sewage sludge ash are described alsonhere. Then, the technologies are compared and evaluated.

KEYWORDS

phosphorus, recycling, wastewater, wastewater treatment plant (WWTP), sewage sludge, circular economy

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Marie Boubínová *Získávání surovin z odpadních vod a čistírenských kalů*. Brno, 2020. 74 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané bakalářské práce s názvem *Získávání surovin z odpadních vod a čistírenských kalů* je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 20. 5. 2020

Marie Boubínová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala prof. Ing. Petrovi Hlavínkovi, CSc., MBA za vedení mé bakalářské práce, za jeho čas a přínosné rady.

OBSAH

1	ÚVOD.....	10
2	FOSFOR	11
2.1	ZDROJE FOSFORU.....	12
2.2	FOSFOR V LIDSKÉM TĚLE	13
2.3	SVĚTOVÉ ZÁSOBY FOSFORU	13
2.4	PARADOX FOSFORU	16
2.5	FOSFOROVÁ PLATFORMA.....	16
3	ODPADNÍ VODY.....	18
3.1	SLOŽENÍ ODPADNÍCH VOD.....	18
3.2	ZDROJE FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH.....	19
3.3	KONCENTRACE FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH	19
3.4	STANOVENÍ CELKOVÉHO FOSFORU.....	20
4	METODY ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD	21
4.1	BIOLOGICKÉ ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU.....	21
4.2	ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU CHEMICKÝM SRÁŽENÍM	23
4.2.1	Srážedla.....	23
4.2.2	Proces srážení.....	23
4.2.3	Typy srážení.....	25
5	METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD.....	27
5.1	KRYSTALIZACE VE FORMĚ STRUVITU	27
5.2	SRÁŽENÍ DO FORMY HYDROXYAPATITU.....	27
5.3	RECYKLACE FOSFORU Z POPÍLKU ČISTÍRENSKÝCH KALŮ.....	28
5.4	RECYKLACE POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ	28
5.4.1	Elektrodialýza	29
5.5	RECYKLACE ZE ŽLUTÝCH A ŠEDÝCH VOD	30
5.5.1	NO-MIX-WC	30
5.6	RECYKLACE FOSFORU NA BIOCHAR	31
6	METODY RECYKLACE FOSFORU Z DALŠÍCH ODPADNÍCH SUROVIN	32

6.1	RECYKLACE Z KEJD	32
6.2	RECYKLACE Z POTRAVINOVÉHO ODPADU	32
6.3	RECYKLACE Z MASOKOSTNÍ MOUČKY.....	33
6.4	RECYKLACE ZE ZEMĚDĚLSKÉHO ODPADU	33
7	ČISTÍRENSKÉ KALY	34
7.1	SLOŽENÍ KALŮ	34
7.2	TYPY ČISTÍRENSKÝCH KALŮ	35
7.2.1	Primární kal.....	35
7.2.2	Sekundární kal.....	35
7.3	ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ.....	36
7.3.1	Separace kalů	37
7.3.2	Zahušťování kalů.....	38
7.3.3	Předúprava kalů.....	41
7.3.4	Stabilizace kalů	41
7.3.5	Odvodnění a hygienizace	43
7.3.6	Zpracování kalů.....	44
7.4	SOUČASNÝ STAV NAKLÁDÁNÍ S ČISTÍRENSKÝMI KALY V ČESKÉ REPUBLICE	45
7.5	ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ	46
7.5.1	Odsraňování těžkých kovů.....	47
7.5.2	Srážecí procesy.....	48
7.5.3	Hydrometalurgické postupy	49
7.5.4	Termo-metalurgické postupy	50
8	OBĚHOVÁ EKONOMIKA.....	51
8.1	OBĚHOVÁ EKONOMIKA VE VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ	52
8.2	POTENCIÁL FOSFORU OBSAŽENÝ V ODPADNÍCH VODÁCH A KALECH.....	52
8.2.1	Spotřeba a produkce vody a čistírenských kalů.....	53
8.2.2	Množství fosforu v odpadních vodách a čistírenských kalech.....	53
9	TECHNICKO-EKONOMICKÉ POSOUZENÍ RECYKLACE FOSFORU NA ČISTÍRNĚ ODPADNÍCH VOD NAD 50 TISÍC EKVIVALENTVÍCH OBYVATEL	54
9.1	ZÁKLADNÍ ÚDAJE O STUDII	54
9.2	POTENCIÁL OBNOVY FOSFORU A ODSTRAŇOVÁNÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK	55
9.3	CHAREKTER REGENEROVANÝCH PRODUKTŮ.....	56
9.4	VÝPOČTY NÁKLADŮ NA TECHNOLOGIE	57
9.5	ROČNÍ NÁKLADY NA TECHNOLOGIE	57
9.5.1	Porovnání jednotlivých technologií	58
9.6	ÚSPORY A PŘÍJMY	58

9.7	ENERGETICKÁ BILANCE ČOV	59
9.8	POTENCIÁL ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU NA KONKRÉTNÍ ČOV V ČR.....	59
9.8.1	Recyklace fosforu z odvodněného kalu	60
9.8.2	Recyklace fosforu z fugátu odvodněného kalu.....	61
9.9	CENA FOSFORU	61
9.10	ZÁVĚR ANALÝZY	62
10	ZÁVĚR	63
11	POUŽITÁ LITERATURA.....	64
	SEZNAM TABULEK	70
	SEZNAM GRAFŮ.....	71
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	72
	SUMMARY	73

1 ÚVOD

Odpadní vody, resp. čistírenské kaly obsahují celou řadu dalších využitelných surovin – biogenních prvků, organických látek, celulózy apod. Tato práce je prioritně zaměřena na problematiku fosforu, který představuje nejhodnotnější prvek a jeho získávání je společensky nejnaléhavější.

V současné době se neustále řeší problém neobnovitelného a nenahraditelného přírodního zdroje - fosforu, bez kterého by lidstvo nemohlo existovat. Problém nedostatku fosforu je považován za jednu z největších globálních výzev 21. století.

Fosfor lze vytěžit pouze z fosfátových hornin. Takto získaný fosfor se využívá hlavně k výrobě hnojiv, detergentů a krmiv chovných zvířat. Fosfátové horniny jsou konečnými, neobnovitelnými zdroji fosforu a jejich největší ložiska se nacházejí v Maroku, západní Sahaře a Číně.

Nedostatek fosforu přímo ovlivňuje zemědělskou produkci a nepřímou tak potravní řetězec všeho živého. S rostoucím počtem obyvatel planety Země s čímž je spojená i výroba roste a potřeba hnojiv. To se odráží i na zvyšující se spotřebě přírodních zásob fosforu, které začínají rapidně ubývat. Evropa je z více než 90 % závislá na dovozu fosforu, a i proto byl fosfor v roce 2014 zařazen Evropskou komisí na listinu dvaceti kritických surovin.

V současnosti je významná část využitelného fosforu bezúčelně likvidována nebo skládkována ve formě čistírenského kalu nebo popílku. Existuje přitom řada technologií, ať už v laboratorním, poloprovozním nebo provozním měřítku, pomocí nichž lze fosfor recyklovat, a tak účinně předcházet nedostatku fosforu v zemědělství. Zavedením těchto technologií pro recyklaci fosforu by se dalo zabezpečit cca 15% fosforu, který je v současné době dovážěn z cizích zemí.

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku znovuzískávání a opětovného využití fosforu z odpadních vod a čistírenských kalů. [1][2][3]

2 FOSFOR

Fosfor, jehož chemická značka je P, je jedním z nejrozšířenějších prvků Zemské kůry - jeho obsah se pohybuje okolo 0,1 % hmotnosti Země. Fosfor poprvé chemicky izoloval německý obchodník Hennig Brandt v roce 1669 rozkladem, zahuštěním a vysokoteplotní destilací moči jako voskovitou látku, jejíž páry na vzduchu ve tmě světélkují. Tato vlastnost dala za vznik jeho názvu (phos = světlo, phoros = nesoucí). [4]

Fosfor se vyskytuje ve 3 hlavních alotropických modifikacích: bílý, červený a černý (kovový) fosfor (Obr. 2.1).



Obr. 2.1: Modifikace fosforu – zleva: bílý, červený a kovový fosfor [51]

Bílý fosfor je silně jedovatá voskově měkká látka nerozpustná ve vodě, rozpustná v sirouhlíku, benzenu a organických rozpouštědlech. Ze všech tří modifikací je bílý fosfor nejreaktivnější, na vzduchu nestálý a samovznítitelný. Z tohoto důvodu se uchovává pod vodou. Využívá se především jako hubicí prostředek nebo jako náplň do munice nebo pyrotechniky.

Zahříváním bílého fosforu za nepřístupu vzduchu vzniká fosfor červený, který má podle způsobu přípravy různou barvu - od tmavočervené přes hnědou až po fialovou. Je to tvrdá a málo reaktivní látka, která není rozpustná ani ve vodě ani v organických rozpouštědlech. Červený fosfor není na rozdíl od bílého jedovatý, přímo se využívá na výrobu současných zápalek, a právě červený fosfor je výchozí sloučeninou pro přípravu téměř všech sloučenin obsahujících fosfor.

Poslední modifikací je černý neboli kovový fosfor. Ze všech modifikací je nejméně reaktivní, zato je dobře tepelně a elektricky vodivý. Stejně jako červený fosfor není rozpustný ve vodě ani v organických rozpouštědlech a není jedovatý. [5][6]

2.1 ZDROJE FOSFORU

Hlavními přírodními zdroji fosforu jsou minerály a zvětralé horniny, které se rozpustily nebo vyluhovaly ve vodě. Největší zásobárnou fosforu jsou apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$, ložiska guana - trus mořských ptáků a fosforečnanová hnojiva. Dalšími zástupci ze zdrojových minerálů jsou: fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, variscit $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, strengit $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Ve vodě se fosfor vyskytuje ve formě ortofosforečnanů a fosforečnanu železitého AlPO_4 . Při fotosyntéze je fosforečnan využíván řasami a bakteriemi, včleňován do biomasy, z níž se uvolňuje do vodního prostředí a sedimentuje na dno. Fosfor je také vylučován těly živočichů do vodního prostředí v podobě exkrementů a dále využíván bakteriemi a řasami.

V období vegetace se zvýšeným výskytem fytoplanktonu dochází k vyčerpání rozpustných forem fosforečnanů. Naopak zvýšený obsah fosforečnanů nastává v období deprese fytoplanktonu známou pod názvem „clear water“, kdy za tohoto stavu zdánlivě čiré vody nastává, paradoxně, zhoršení kyslíkových poměrů ve vodách.

Fosforečnany se v povrchových vodách vyskytují v malých koncentracích právě kvůli tvoření málo rozpustných fosforečnanů železa, hořčíku, vápníku, hliníku, aj. - rozpuštěné fosforečnany ve vodě uplatňují procesy sorpce na tuhých fázích, a proto se jejich koncentrace ve vodě snižuje. Jak můžeme vidět v tabulce (Tab. 2.1), v různých typech vod je koncentrace fosforečnanů různá. [6][7][8]

Tab. 2.1: Průměrná koncentrace fosforečnanů v jednotlivých typech vod [8]

<i>Typy vod</i>	<i>Koncentrace fosforečnanů</i>
Pitné podzemní a povrchové vody	100 µg/l
Oligotrofní nádrže a jezera	< 10 µg/l
Eutrofní nádrže a jezera	> 100 µg/l
Rašelinové vody	400 µg/l
Mořská voda	70 µg/l
Splaškové vody	5 mg/l

2.2 FOSFOR V LIDSKÉM TĚLE

Fosfor hraje v lidském organismu důležitou roli. Záleží na něm především mineralizace a výstavba kostí. Je také součástí všech nukleových kyselin, jejichž hlavním úkolem je přenášet genetickou informaci. Společně s tuky pak fosfor tvoří základní součást buněčných membrán - fosfolipidy.

Fosfor vázaný na tuky, cukry a bílkoviny vstupuje do metabolických procesů. Další důležitou úlohu hraje při makroergní fosfátové vazbě - v adenosintrifosfátu (ATP) se zbytky kyseliny fosforečné navzájem vážou a při tom vzniká velké množství snadno štěpitelné energie. ATP je tedy energetickou zásobárnou našeho těla. Energie se odtud může kdykoliv uvolnit a buňky ji mohou využít, například během svalové činnosti.

Fosfor tvoří přibližně 1% hmotnosti našeho těla a hned po vápníku je, v lidském organismu, druhým nejvíce zastoupeným prvkem. Dospělý člověk má ve svém těle asi 700 g fosforu, z toho je 80 - 90 % obsaženo v kostech a zubech jako hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, 10 - 20 % v buňkách a asi 1 % v extracelulárních tekutinách (tekutiny v těle, uložené mimo buňky). Denní potřeba fosforu se u dospělého člověka pohybuje okolo 800 - 1200 mg/den a jeho vylučování z organismu zajišťují hlavně ledviny. [9]

2.3 SVĚTOVÉ ZÁSoby FOSFORU

Zdroje fosfátových hornin se vyskytují hlavně jako sedimentární mořské fosforitany. Největší sedimentární ložiska se nacházejí v severní Africe, Číně, na Středním východě a ve Spojených státech. Byly nalezeny i významná magmatická ložiska v Brazílii, Kanadě, Finsku, Rusku a Jižní Africe. Identifikovaly také byly velké zdroje fosfátů na pevninských šelfech a na pobřežích Atlantického a Tichého oceánu. Světové zdroje fosfátových hornin jsou odhadnuty na více než 300 miliard tun. [10]

Celosvětové zásoby fosforu jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Zásoby fosfátu ve světě [10][11]

Země	Těžba		Zásoby v tisících metrických tunách	
	2018	2019	pro rok 2019	pro rok 2020
USA	25 800	23 000	1 000 000	1 000 000
Alžírsko	1 200	1 200	2 200 000	2 200 000
Austrálie	2 800	2 700	1 100 000	1 200 000
Brazílie	5 740	5 300	1 700 000	1 700 000
Čína	120 000	110 000	3 200 000	3 200 000
Egypt	5 000	5 000	1 300 000	1 300 000
Finsko	989	1 000	1 000 000	1 000 000
Indie	1 600	1 600	46 000	46 000
Izrael	3 550	3 500	67 000	62 000
Jordánsko	8 020	8 000	1 000 000	1 000 000
Kazachstán	1 300	1 300	260 000	260 000
Mexiko	1 540	1 500	30 000	30 000
Maroko a západní Sahara	34 800	36 000	50 000 000	50 000 000
Peru	3 900	3 700	400 000	210 000
Rusko	14 000	14 000	600 000	600 000
Saudská Arábie	6 090	6 200	1 400 000	1 400 000
Senegal	1 650	1 600	50 000	50 000
Jižní Afrika	2 100	1 900	1 500 000	1 400 000
Sýrie ¹⁾	100	2 000	1 800 000	1 800 000
Togo	800	800	30 000	30 000
Tunisko	3 340	3 000	100 000	100 000
Uzbekistán	900	900	100 000	100 000
Vietnam	3 300	5 500	30 000	30 000
Ostatní země	970	1 000	770 000	770 000
Svět celkem (zaokrouhleno)	249 000	240 000	70 000 000	69 000 000

¹⁾ V roce 2018 obnovila ruská společnost v Sýrii těžbu fosfátu. Doly byly uzavřené od roku 2015 kvůli válečným konfliktům.

Předpokládá se, že světová spotřeba oxidu fosforečného P_2O_5 obsaženého především v hnojivech a kyselině fosforečné H_3PO_4 vzroste v roce 2023 na 50 milionů tun ze 47,0 milionu tun z roku 2019. Afrika, Indie a Jižní Amerika by představovaly asi 75% předpokládaného růstu. Očekává se, že se spotřeba oxidu fosforečného P_2O_5 v USA pohybuje mezi 4,0 a 4,5 miliony tun ročně.

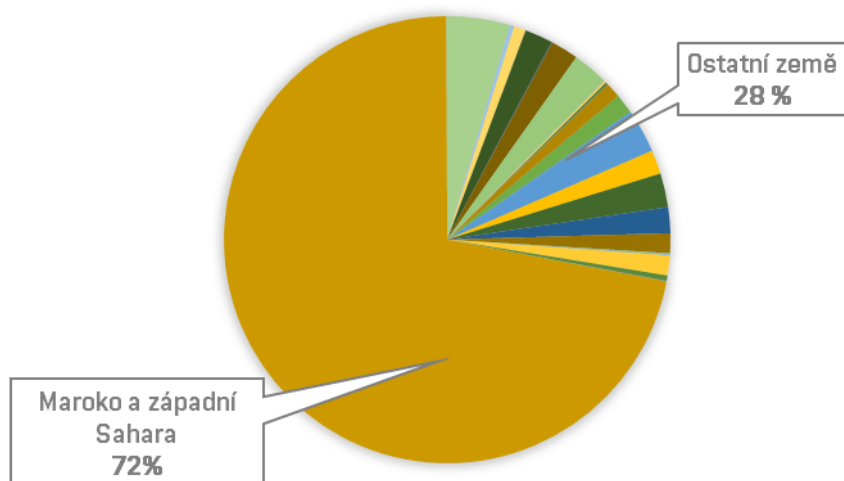
Oxid fosforečný P_2O_5 vzniká hořením fosforu na vzduchu. Z předpokládaných hodnot spotřeby oxidu fosforečného a hodnot uvedených ve statistické tabulce (Tab. 2) můžeme konstatovat, že se zvyšující se spotřebou roste také poptávka po fosforu. Zásoby fosfátových hornin, z nichž je fosfor získáván jsou limitní, a proto je třeba věnovat snahu recyklaci fosforu ze sekundárních zdrojů a tedy se zaměřovat i na vývoj nových technologií pro jeho získávání a znovuvyužití.

Také fakt, že největší naleziště fosfátů leží v politicky nestabilních zemích, je zamýšlení hodné. Jak je uvedeno v grafu (Grafu 2.1), Maroko a západní Sahara vlastní 72 % světových fosfátových zásob. Významná ložiska fosfátů se nacházejí poblíž města Bukra ležící na území Západní Sahary. Jejich těžba v ročním objemu kolem 2 milionů tun má největší podíl na vývozu fosfátů – přes 60 %, z toho potom 45% do USA a 20 % do Evropy.

Citlivým politickým tématem v Maroku je právě otázka jižních oblastí - sporného území Západní Sahary. Maročané jsou si jisti a dokládají to řadou historických argumentů, že předmětné území je nedílnou součástí Maroka, nicméně povstalecké hnutí Polisario má snahu vymanit Západní Saharu ze správy Maroka a vyhlásit její naprostou nezávislost. I tento fakt může v budoucnu způsobit problémy spojené s těžbou fosfátů. [10][11][12]

V Evropě se pak nachází pouze malé ložisko fosforu, a to ve Finsku. Naprostá většina fosforu je tedy do Evropy importována. S rostoucí cenou tak bude Evropa vystavována čím dál větším problémům a vyšší finanční náročnosti při importu fosfátů k zajištění svých potřeb. S ubývajícím množstvím zásob však přibude další problém - kvalita suroviny bude prudce klesat a produkty budou bez nákladné purifikace obsahovat stále více škodlivých příměsí, jako jsou těžké kovy nebo radioaktivní prvky. [13]

Graf 2.1: Světové zásoby fosfátu [11]



2.4 PARADOX FOSFORU

Fosfor je naprosto nepostradatelný k vypěstování jakékoliv plodiny. Bez fosfátových hnojiv by prudce klesla potravinová produkce a časem, až by se vyčerpala jejich zásoba v půdě, by nebylo možno na polích vypěstovat téměř nic. Fosfor v tomto ohledu nelze ničím nahradit, žádnou technologií, žádným jiným prvkem ani sloučeninou.

I přes tato fakta jím, bohužel, naše společnost plýtvá. Nevhodnými technologiemi v zemědělství, špatným hospodařením s odpadními vodami, přebytečnými potravinami a organickou hmotou obecně. Ročně jsou bez užitku vypuštěny do vodních toků tisíce tun fosforu. A pokud je tento prvek v malém množství nepostradatelným pro všechno živé, pak v umělém nadbytku způsobeném lidskou činností je devastující pro přírodní ekosystémy, a to zejména kvůli eutrofizaci vod.

Jelikož je čistá voda další surovinou, kterou nutně potřebujeme k životu, způsobujeme si tak další strategický problém. Na nadbytek fosforu ve vodě nadměrným růstem reagují toxické sinice, které vodu degradují bezprostředně pro vodní organismy a následně i pro lidskou spotřebu. Plýtvání fosforem, a tedy penězi potřebnými na import fosfátů, tak vyvolává další finanční náklady na čištění vody určené k pití, rybolovu či rekreaci.

Na jednu stranu tedy fosforu ubývá a hrozí jeho konečné vyčerpání, na druhou ho je nadbytek ve vodních systémech. Je jen na nás, jak se k této situaci postavíme a zapojíme se do boje proti plýtvání fosforu a jeho recyklaci. [13][14]

2.5 FOSFOROVÁ PLATFORMA

Fosfor se dostal do středu zájmu výzkumných institucí i průmyslových odvětví. Během krátké doby se tento prvek změnil z přebytečného a obtížného odpadu na ceněnou a žádanou surovinu, o jejíž budoucí zásoby a její spotřebitelský koloběh by se každý stát měl zajímat. Rostou snahy o co nejšetrnější zacházení, aby se snížila závislost na importu. Pozornost se také upíná k recyklaci fosforu z odpadů, pevných i kapalných, z rostlinné a živočišné zemědělské výroby a v neposlední řadě z odpadních vod.

Protože je účelné tyto aktivity koordinovat, vznikla v březnu roku 2013 společná celoevropská platforma, která zajišťuje sdílení znalostí a přenos zkušeností v oblasti správy fosforu. Usnadňuje spolupráci mezi trhem, zúčastněnými stranami a regulačními orgány. Rozšiřuje

informace prostřednictvím webových stránek, konferencí, publikací a přispívá k definování dlouhodobé vize udržitelnosti fosforu v Evropě.

V České republice vznikla o pár let později podobná platforma s názvem „Česká Fosforová Platforma“. Je to organizace, která sdružuje soukromé firmy, státní úřady, vědecké instituce i jednotlivce. Organizace, která vytváří zázemí pro činnost členů v oblasti recyklace, cirkulární ekonomiky, udržitelného zemědělství, odpadového hospodářství a vodního prostředí. [13][15]

3 ODPADNÍ VODY

Dle původu znečištění rozdělujeme odpadní vody do 4 skupin: splaškové, průmyslové, srážkové a balastní.

Odpadními vodami rozumíme všechny druhy vod odváděné stokovou sítí a jsou to vody, které po použití změni své vlastnosti, ať už fyzikální, např. teplota nebo chemické, např. pH, zejména pokud mohou ovlivnit jakost povrchových nebo podzemních vod.

Splaškové odpadní vody jsou vody vypouštěné lidmi z bytů a obytných domů do veřejné kanalizace. Mají podobný charakter jako odpadní vody od obyvatel a řadíme mezi ně vody z městské vybavenosti, jako jsou například hotely, školy, restaurace aj.

Další skupinou jsou odpadní průmyslové vody, kam můžeme zařadit vody vypuštěné do veřejné kanalizace z průmyslových podniků. Tyto vody mohou být podnikem předčištěné a zbavené toxických látek pro provoz jak veřejné kanalizace, tak i čistírny odpadních vod. Průmyslově předčištěné odpadní vody mohou být vypuštěné jak samostatně, tak i spolu se splaškovými vodami. Tyto smíšené odpadní vody se nazývají městskými.

Třetí skupinou jsou srážkové odpadní vody, které jsou odváděné z intravilánu obce veřejnou kanalizací.

Poslední skupinou jsou vody balastní, mezi které patří podzemní a povrchové vody, které se mohou dostat do veřejné kanalizace netěsnostmi v potrubí. Tyto vody sice v pravém slova smyslu nejsou odpadními, ale tvoří svým objemovým množstvím značný podíl odpadních vod. [16][17]

3.1 SLOŽENÍ ODPADNÍCH VOD

Při průměrné specifické produkci odpadních vod (150 l/obyv/den) je průměrná koncentrace nerozpuštěných látek 350 mg/l s podílem organické hmoty 72,7 %, koncentrace rozpuštěných látek 800 mg/l s organickým podílem 40 % a průměrné BSK₅ je 400 mg/l. Z nerozpuštěných látek lze cca 70 % odstranit usazovacími technologickými metodami. Mezi rozpuštěné organické látky patří například monosacharidy, které mohou být biologicky rozložitelné, na rozdíl od azobarviv, které jsou biologicky nerozložitelné. Nerozpuštěné organické látky jsou například škrob nebo bakterie, které jsou biologicky rozložitelné, naopak plasty se řadí mezi biologicky nerozložitelné.

Látky se dají také rozdělit na usaditelné a neusaditelné. Mezi anorganické nerozpuštěné usaditelné látky patří například písek. Neusaditelné jsou většinou různé koloidní částice, například hydratované oxidy železa.

Složení odpadních vod závisí na složení jejich jednotlivých částí, tj. odpadními vodami splaškovými, průmyslovými, srážkovými a balastními. Složení těchto částí a jejich vzájemný poměr není vždycky shodný. Vlivem průmyslového znečištění dochází ke značnému zvýšení koncentrace některých látek, naopak např. balastní vody někdy silně odpadní vody naředují. Do veřejné kanalizace nesmí být vypouštěny příliš kyselé nebo příliš zásadité odpadní vody. Povolené pH se pohybuje od 6,0 do 8,5. Významnou vlastností odpadních vod je také teplota, která ovlivňuje rychlost biochemických reakcí. [16]

3.2 ZDROJE FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH

Hlavními zdroji fosforu v odpadních vodách jsou vyloučené metabolické produkty - moč a fekálie, zbytky potravin, emise z průmyslových či zemědělských zdrojů a v neposlední řadě detergenty (čisticí prostředky). V metabolitech se fosfor vyskytuje především ve fosfátové formě – fosforečnany, které jsou vyluhovány močí. Koncentrace fosforu v odpadních vodách je však podstatně vyšší, než odpovídá metabolickým produktům, protože je jejich značný podíl obsažen v polyfosfátech, které jsou součástí právě pracích prostředků. [7]

3.3 KONCENTRACE FOSFORU V ODPADNÍCH VODÁCH

Denní produkce fosforu do splaškových vod je 1,5 g fosforu na 1 obyvatele za den. V současné době je poměr dusíku a fosforu ve splaškových vodách nadbytečný, což může způsobovat hned několik problémů, jako například toxicitu amoniaku, která má špatný dopad na vodní organismy, zejména ryby a ostatní vyšší populaci. Zvyšují se náklady na úpravu vody při vodárenském využívání a hrozí nebezpečí tvorby karcinogenních sloučenin. V neposlední řadě může docházet k eutrofizaci povrchových vod, stimulaci růstu řas a degradaci kvality povrchových i podzemních vod. Optimální poměr nutrientů ve vodách vypouštěných z čistíren odpadních vod (ČOV) vyjadřuje tento poměr: $BSK_5 : N : P = 100 : 5 : 1$. [19]

V souvislosti s legislativou musí být odpadní vody vyčištěny do podoby, aby splňovaly legislativní limity pro vypouštění vod do recipientů. Podle *Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací*

a o citlivých oblastech, je celkový fosfor (P_{celk}) uveden jako emisní limit přípustného znečištění odpadních vod následovně (Tab. 3.1):

Tab. 3.1: Limit pro koncentraci fosforu v odpadních vodách vypouštěných z komunálních čistíren odpadních vod [18]

Kategorie ČOV dle EO ¹⁾	Průměrná koncentrace ²⁾	Maximální koncentrace ³⁾
2001 – 10 000	3 mg/l P_{celk}	8 mg/l P_{celk}
10001 – 100 000	2 mg/l P_{celk}	6 mg/l P_{celk}
EO > 100 000	1 mg/l P_{celk}	3 mg/l P_{celk}

¹⁾ Počet ekvivalentních obyvatel (EO), je míra znečištění vyjádřená organickým biologickým odbouratelným zatížením s pětidenní biochemickou spotřebou kyslíku 60g kyslíku/den – slouží k navržení a klasifikaci velikosti ČOV

²⁾ Aritmetické průměry koncentrací za kalendářní rok, které nesmí být překročeny.

³⁾ nepřekročitelné hodnoty

Tyto limitní koncentrace se hlídají hlavně ze dvou důvodů. První z nich vyplývá z důležitosti fosforu jako živiny pro jednodušší organismy. Jak už bylo popsáno výše, pokud je koncentrace fosforu v přírodních vodách nad limitní hodnotou, může se narušit biologická rovnováha a tím spustit proces eutrofizace, při kterém dochází ke znehodnocování a zhoršování kvality povrchových vod. Druhým důvodem určení koncentrace fosforu v odpadních vodách je volba vhodné technologie pro další zpracování a recyklaci. [7]

3.4 STANOVENÍ CELKOVÉHO FOSFORU

Jak už bylo zmíněno, pod pojmem „celkový fosfor“ se rozumí rozpuštěné a nerozpuštěné sloučeniny fosforu ve vodách. Stanovení celkového fosforu má z hlediska odpadních vod největší význam. Pro stanovení jsou popsány dva postupy, které se liší způsobem mineralizace. Jedná se o oxidaci peroxodisíranem a rozklad kyselinou dusičnou a sírovou. Celkový fosfor se poté stanoví molybdenovou metodou. Anorganicky vázaný fosfor (orthofosforečnany) reaguje s molybdenanem přímo, ale organické sloučeniny fosforu je třeba předem rozložit. Výsledky jsou vyjádřeny v mg/l. [20]

4 METODY ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

Odstraňování fosforu z odpadních vod je na čistírnách odpadních vod (ČOV) zavedeno především z důvodů snižování koncentrace fosforu ve vyčištěné odpadní vodě, čímž je eliminována zvýšená eutrofizace vodních zdrojů a také provozní problémy spojené s tvorbou sraženin struvitu v trubních systémech či strojních vybaveních, které vedou k zhoršování funkce ČOV. Nejčastějším způsobem odstranění fosforu z odpadních vod na ČOV jsou v České republice použity technologie typu chemického srážení, využívání koagulantů a zvýšené biologické odstraňování. [21]

4.1 BIOLOGICKÉ ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU

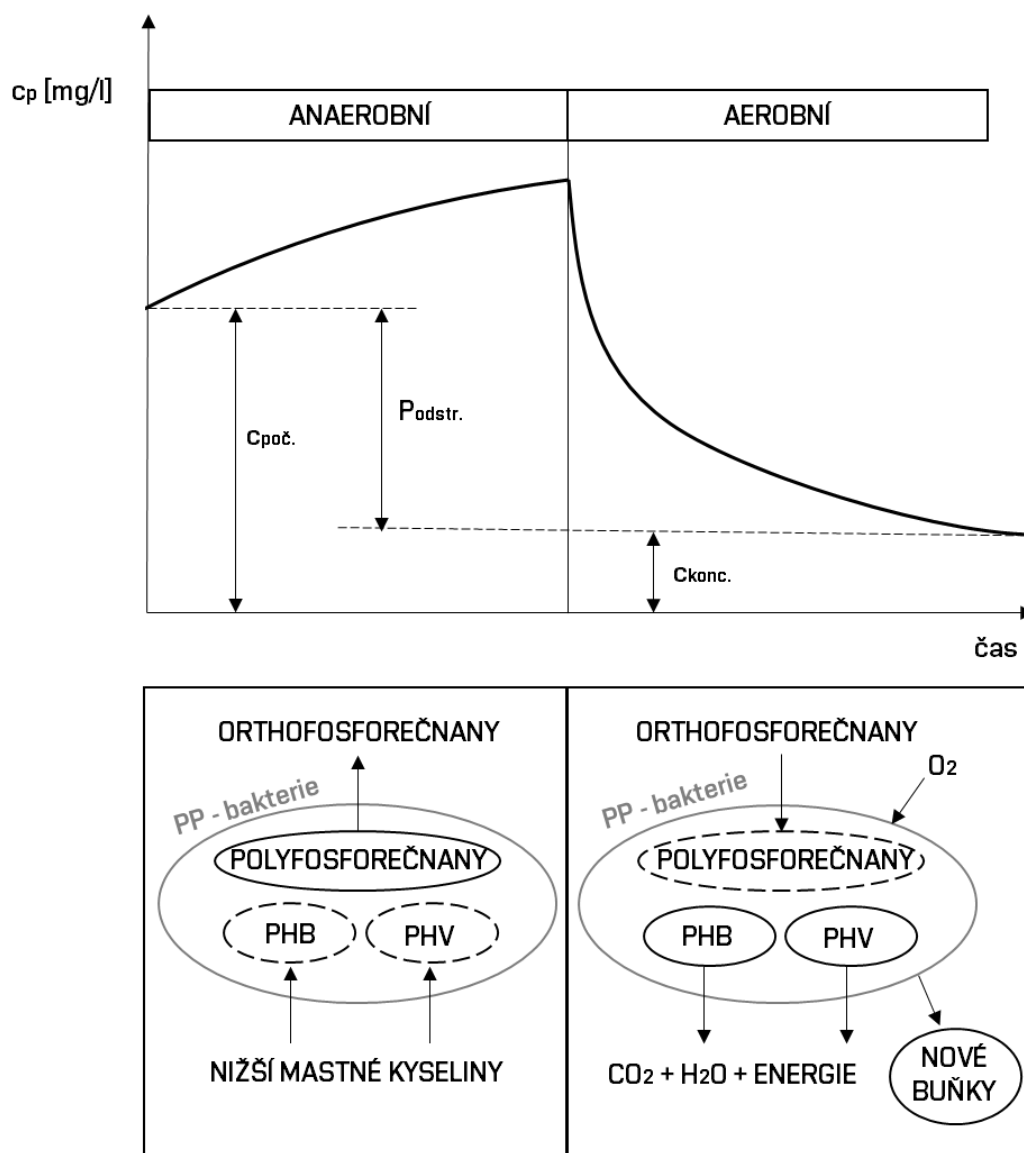
Při konvenčním aktivačním procesu je fosfor odstraněn z odpadní vody pro stavbu mikrobiálních buněk, hlavně pro syntézu adenosintrifosfátu (ATP), který, jak už bylo zmíněno v druhé kapitole, je součástí nukleoproteinů a má význam, jako přenašeč energie.

Biologické systémy se zvýšeným odstraněním fosforu, přesněji fosfátů, jsou založeny na zvýšení příjmu fosforu do buněk některých mikroorganismů, především bakterií rodu *Acinetobacter* a rodů jemu příbuzných - PP-bakterie, které mohou v čistých kulturách obsahovat až 8 % fosforu v sušině a v technických zařízeních, realizovaných aktivacích, v níž jsou vytvořeny podmínky pro jejich rozmnožení a pro akumulaci fosforu v jejich buňkách, je dosahováno v sušině přebytečného kalu 2,5 – 5 % fosforu.

Zvýšeného biologického odstraňování je dosaženo střídáním kultivačních podmínek – anaerobních a oxických.

PP-bakterie jsou aerobními organismy, které metabolizují organický substrát v oxických podmínkách a akumulují ve zvýšené míře fosfor za předpokladu, že jsou předtím vystaveny podmínkám anaerobním.

V anaerobním prostředí nemohou růst, přijímají však, jak je patrné z následujícího obrázku (Obr. 4.1), některé jednoduché organické sloučeniny, jako jsou mastné kyseliny nebo alkoholy s krátkým uhlíkovým řetězcem a syntetizují je na zásobní látky, mezi nimiž byly prokázány zejména kyseliny poly- β -hydroxymáselná (PHB) a poly- β -hydroxyvalerová (PHV). energii k této syntéze získávají rozkladem polyfosfátů, které jsou v jejich buňkách uloženy jako zásobárna energie. Při tomto procesu jsou uvolněné fosforečnany vylučovány do prostředí. [17]



Pozn.: c_p = koncentrace fosforu (P) $c_{poč.}$ = počáteční koncentrace P
 $c_{konc.}$ = konečná koncentrace P $P_{odstr.}$ = odstraněný P

Obr. 4.1: Princip biologického odstraňování fosforu [22]

V oxických podmínkách nejsou pak PP-bakterie schopny zužít ke stavbě své buněčné hmoty velkou produkci energie z rozkladu exogenního organického substrátu i z endogenní respirace zásobních látek, a proto její nadbytek využívají k syntéze polyfosfátových granulí, které pro ně představují zásobárnu energie. Současně jsou fosforečnany odebírány z vnějšího prostředí.

V anaerobních podmínkách se tedy fosforečnany uvolňují do vnějšího prostředí a aerobních podmínkách jsou z něho naopak odebírány. Podstatné je, že v celkové bilanci příjem fosforu do bakteriálních buněk výrazně převyšuje jejich uvolňování. [17]

Biologické odstraňování fosforu nevyžaduje oproti srážecím metodám chemikálie (viz kapitola 4.2). Výhodou zvýšeného biologického odstraňování fosforu je také menší množství solí ve vyčištěné vodě a lepší odvoditelnost aktivovaného kalu. Vznikající kaly jsou lépe aplikovatelné na zemědělské půdy. Nevýhodou je náročné řízení procesu, které je závislé na vhodném přítoku fosforu a uvolňování fosforu během procesu. [23]

4.2 ODSTRAŇOVÁNÍ FOSFORU CHEMICKÝM SRÁŽENÍM

Chemické srážení fosforu (přesněji řečeno orthofosforečnanů, neboť polyfosforečnany a organické sloučeniny fosforu se takto neodstraní) v odpadních vodách je obecně složitý a komplikovaný fyzikálně-chemický proces, jehož výsledek je ovlivněn řadou různých, často protichůdně působících faktorů.

Srážení spočívá na tvorbě málo rozpustných sloučenin fosforu, charakterizovaných součinem rozpustnosti K_r . Tato konstanta určuje, kolik látky se v daném rozpouštědle rozpustí. Rozpustnost sloučenin fosforu závisí na pH s minimem rozpustnosti při určité hodnotě pH. Pro lepší pochopení uvádím příklad: Např. pro fosforečnan železitý FePO_4 dosahuje rozpustnost minima při pH = 4 až 5 a pro fosforečnan hlinitý AlPO_4 při pH = 6. Se zvyšováním pH nad uvedené hodnoty se rozpustnost těchto solí zvyšuje vlivem tvorby komplexních sloučenin. Příkladem je koncentrace P- PO_4 , který v roztoku dosahuje při srážení hlinitých solí a při pH = 5 hodnoty 0,1 mg/l, kdežto při pH = 7 by hodnota činila 10 mg/l, což ale odporuje zjištěným skutečnostem. Důvodem jsou adsorbční procesy, kde přebytek srážedla vede k dalšímu srážení rozpustných fosfátů a narůstání množství kalu, tvořeného právě fosfáty. [17][24]

4.2.1 Srážedla

Jako srážedla se používají soli železa a hliníku. Ze solí jsou to nejčastěji chlorid železitý FeCl_3 , síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, chlorid železnatý FeCl_2 a síran železnatý FeSO_4 . Z hlinitých solí pak síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (i bezvodý), chlorid hlinitý AlCl_3 , hlinitan sodný $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ a síran hlinito-amonný $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. [19]

4.2.2 Proces srážení

Při velmi zjednodušeném pohledu je fosfor srážen v oxickém prostředí podle dvou základních schémat, popsaných následujícími rovnicemi: [24]



Při hodnotě pH vyšší než 2,8 už v roztoku nelze předpokládat existence železitých iontu Fe^{3+} a tak se ihned po nadávkování srážedla začínají tvořit různé formy hydratovaných komplexních sloučenin ve formě micel – např. hydroxidu železitého $\text{Fe}(\text{OH})_3$. S ohledem na prostředí a relativně malou počáteční koncentraci srážitelného fosforu (ortofosforečnanů) je důležité, aby se ionty fosforečnanu dostaly k micelle hydroxidu co nejdříve. Míra difuze je totiž závislá na velikosti částic – shluků molekul této dispergované soustavy. Vzhledem k tomu, že je rovnovážná koncentrace železa při disociaci hydroxidu železitého asi o řád vyšší než při disociaci fosforečnanu železitého, lze předpokládat jako první reakci vznik fosforečnanu železitého, jak je uvedeno v 1. rovnici (4.2.2.1) a teprve potom hydroxidu, jak vidíme u 2. rovnice (4.2.2.2). Toto však platí pouze pro přechodný, koloidní stav, kdy je krystalické jádro tvořené molekulou fosforečnanu nebo hydroxidu obklopeno pouze několika molekulami vnější aktivní vrstvy micely, tvořené například molekulami oxychloridu železa FeOCl . Vlivem tepelného pohybu těchto koloidních částic a srážek dochází k vybití části povrchové energie a nastává fáze koagulace. Menší částice se z počátku procesu rozpouštějí a větší vlivem nepřetržité rekrystalizace rostou až do viditelné formy vloček.

Je tedy zřejmé, že kromě fyzikálně-chemických podmínek, jejichž důsledkem je konečná hodnota podmíněného součinu rozpustnosti, musí mít významný vliv i konečné provedení srážecího reaktoru a způsob vedení procesu srážení – tj. míchání. Další zásadní podmínkou pro dosažení dobré koagulace, a tím vysoké účinnosti snížení odtokových koncentrací celkového fosforu, je oxické prostředí a přítomnost dostatečného množství rozpuštěného kyslíku. [24][19]

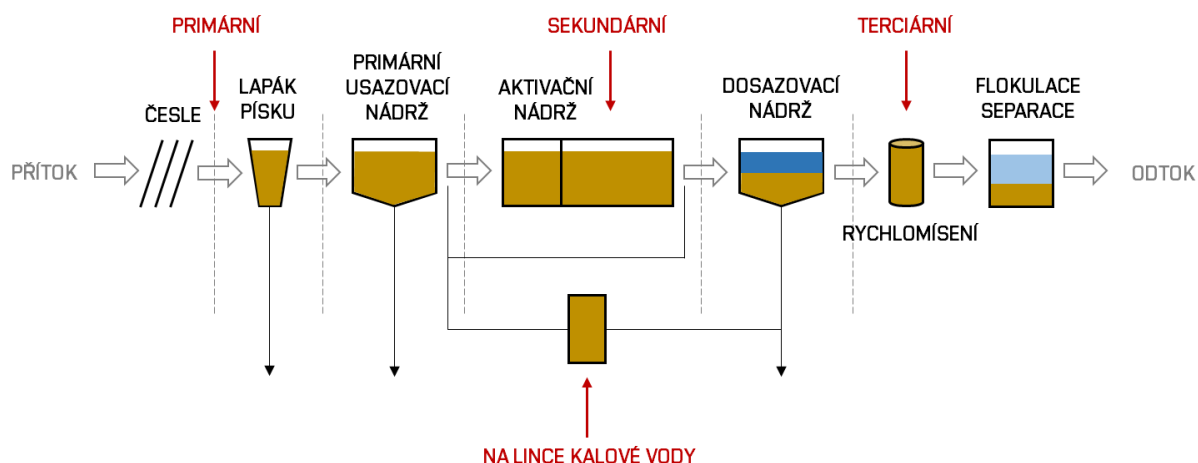
Samotný srážecí proces se tedy skládá ze 4 částí: [19]

1. dávkování srážecího činidla spojené s potřebou intenzivního rozmíchání
2. srážení fosfátů a vznik malých vloček
3. koagulace a flokulace vloček do větších agregátů
4. separace vloček pomocí sedimentace, filtrace, popř. flotace

4.2.3 Typy srážení

Srážení lze rozdělit dle aplikace srážedla (Obr. 4.2) na čistírně odpadních vod na:

1. primární
2. sekundární / simultánní
3. terciální



Obr. 4.2: Aplikace srážedla na čistírně odpadních vod [19]

Primární srážení

U primárního, nebo také předřazeného srážení, se srážedlo dávkuje do surové odpadní vody před primární usazovací nádrž, např. do lapáku písku, při čemž vzniklá sraženina je odstraněna spolu s primárním kalem v usazovací nádrži. Srážení je potřeba řídit tak, aby koncentrace zbytkového fosforu byla 1,5 - 2,5 mg/l, neboť tento fosfor je nezbytným nutrientem pro růst aktivovaného kalu.

Sekundární srážení

Při sekundárním neboli simultánním srážení, se činidlo dávkuje do směsi aktivovaného kalu před dosazovací nádrž, obvykle do poslední třetiny koridoru aktivační nádrže. Tento způsob vede k lepší separovatelnosti aktivovaného kalu a podporuje jeho sedimentační vlastnosti. Tím lze docílit lepších čistících účinků i v odstranění organického znečištění. Vzniklá sraženina je ze systému odstraněna s přebytečným kalem. [17][19][25]

Terciární srážení

Srážení se provádí v separátním reaktoru na odtoku z čistírny odpadních vod. Toto dávkování do biologicky vyčištěné odpadní vody je nejúčinnější a nejlépe regulovatelné. Vyžaduje však samostatné prostory pro úpravu vody – koagulační nádrž a nádrž pro separaci vysráženého kalu, popř. místo ní pískový filtr. Při dávkování koagulantu je třeba důkladného promísení s vodou, čehož se dosáhne mícháním po dobu 1 – 3 minuty a následné flokulace po dobu 10 – 20 minut, během níž se vytvoří dobře separovatelné vločky. Vzniklá sraženina se tedy nejprve separuje a poté se zpravidla skládkuje.

Srážení fosforečnanů vápnem

Další hojně využívanou metodou je srážení fosforečnanů hydroxidem vápenatým Ca(OH)_2 . Při této reakci vzniká málo rozpustná sraženina $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$. Množství potřebného srážedla závisí na celkové alkalitě upravovaných vod, jelikož vápenaté ionty reagují v první řadě s bikarbonáty (kyselými uhličitany) za tvorby uhličitanu vápenatého CaCO_3 . S fosforem reagují až při pH kolem 10. Molární poměr $\text{Ca} : \text{PO}_4$ by se měl pohybovat kolem 1,3 - 2,0. Odstraňování fosforu je proto náročnější na úpravu pH před samotným srážením a po srážení. Dále představuje provozní náročnost při uskladňování chemikálií a problémy nakládání se vznikajícími kaly.

Z hlediska recyklace fosforu je nejzajímavější srážet fosfor vápnem, protože vzniklé soli jsou snadno biodostupné pro rostliny. U sloučenin fosforu s hliníkem nebo železem jsou nutné ještě další separační kroky k převedení fosforečnanů do biologicky dostupné formy. [17][19][25]

5 METODY RECYKLACE FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD

Zavedením účinných technologií recyklace fosforu z odpadních vod lze dosáhnout snížení evropské nezávislosti na fosforu, získání konkurenčního tržního produktu k současným hnojivům, přeměny nutrientů na stabilní, transportovatelné a uskladnitelné komodity, čímž lze zabezpečit distribuci a uskladňování hnojiv a zabránit tak výkyvům v sezónní poptávce i různým regionálním potřebám. Lze dosáhnout zlepšení kvality půd zamezením vniku znečištění a patogenů do půd a v neposlední řadě recyklace fosforu za ceny méně než 5 % provozních nákladů komunálních čistíren odpadních vod.

Pro recyklaci fosforu z odpadních vod se v současnosti nejvíce využívá krystalizace do formy struvitu, srážení do formy hydroxyapatitu anebo recyklace z popílku získaného monospalováním z čistírenského kalu. [2]

5.1 KRYSTALIZACE VE FORMĚ STRUVITU

Z výše uvedených technologií je jednoznačně nejvyužívanější technologií recyklace fosforu jeho srážení amonnými činidly ve formě struvitu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Struvit je minerál organického původu, který vzniká v odpadních vodách s vysokým obsahem nutrientů za alkalického pH. Kromě fosforu, obsahuje struvit také dusík, což jsou dva hlavní nutrienty potřebné pro růst rostlin.

Rovnice vzniku struvitu: $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Struvit se proto využívá jako hnojivo v zemědělství. Fosfor a dusík se ze struvitu uvolňují, a tak jsou pro rostliny lehce dostupné.

Účinnost recyklace fosforu touto metodou je ovšem velmi nízká a udává se okolo 40 %. Výhodou tohoto procesu je to, že lze rekrystalizací získat čistý fosforečný produkt. [2][25][26]

5.2 SRÁŽENÍ DO FORMY HYDROXYAPATITU

Srážení vápníku a fosforu je běžná metoda odstraňování fosforu z odpadních vod, zejména kvůli nízkým nákladům. Ke vzniku minerálu hydroxyapatitu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) dochází srážením fosforečnanů pomocí hašeného vápna $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Účinnost odstranění fosforu při procesu se pohybuje kolem 75 - 85 %. Fosforečnan vápenatý lze poté recyklovat a využívat k výrobě kyseliny fosforečné a hnojiv. [27]

5.3 RECYKLACE FOSFORU Z POPÍLKU ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Popel ze spalování čistírenských kalů obsahuje obvykle 15 – 25 hm. % oxidu fosforečného P_2O_5 , což je srovnatelné množství s fosfátovou rudou. Fosfor vázaný v popelu se nachází především ve formě fosforečnanu vápenatého $Ca_3(PO_4)_2$ a fosforečnanu hlinitého $AlPO_4$ či železitého $FePO_4$ dle typu použitého koagulantu.

Hlavní složky popela jsou oxid křemičitý SiO_2 , oxid vápenatý CaO , oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid železitý Fe_2O_3 a oxid fosforečný P_2O_5 . Například obsah Fe_2O_3 se v popelu z různých spalovacích zařízení pohybuje mezi 3 – 27 hm. % a obsah Al_2O_3 mezi 6 – 34 hm. %.

V popelu ze spalování čistírenských kalů jsou zastoupeny i těžké kovy. Jejich obsahy v popelu se nejčastěji pohybují v těchto mezích:

- zinek (Zn): 2000 – 2700 mg/kg
- olovo (Pb): 100 – 400 mg/kg
- měď (Cu): 400 – 1600 mg/kg
- kadmium (Cd): 3 – 11 mg/kg
- chrom (Cr): 90 – 333 mg/kg.

Rozptyl hodnot obsahu fosforu a minoritních prvků v popelu je dán především charakterem čištěných vod. [52]

Technologie pro získávání fosforu z čistírenských kalů jsou popsány v kapitole 7.5.

5.4 RECYKLACE POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

Pro odstranění a recyklaci fosforu se nejčastěji využívá elektrodialýza a reverzní osmóza. Reverzní osmóza se využívá k odstranění znečišťujících látek jako je fosfor a organická hmota, ale také v odsolovacích procesech k odstranění Na^+ a Cl^- .

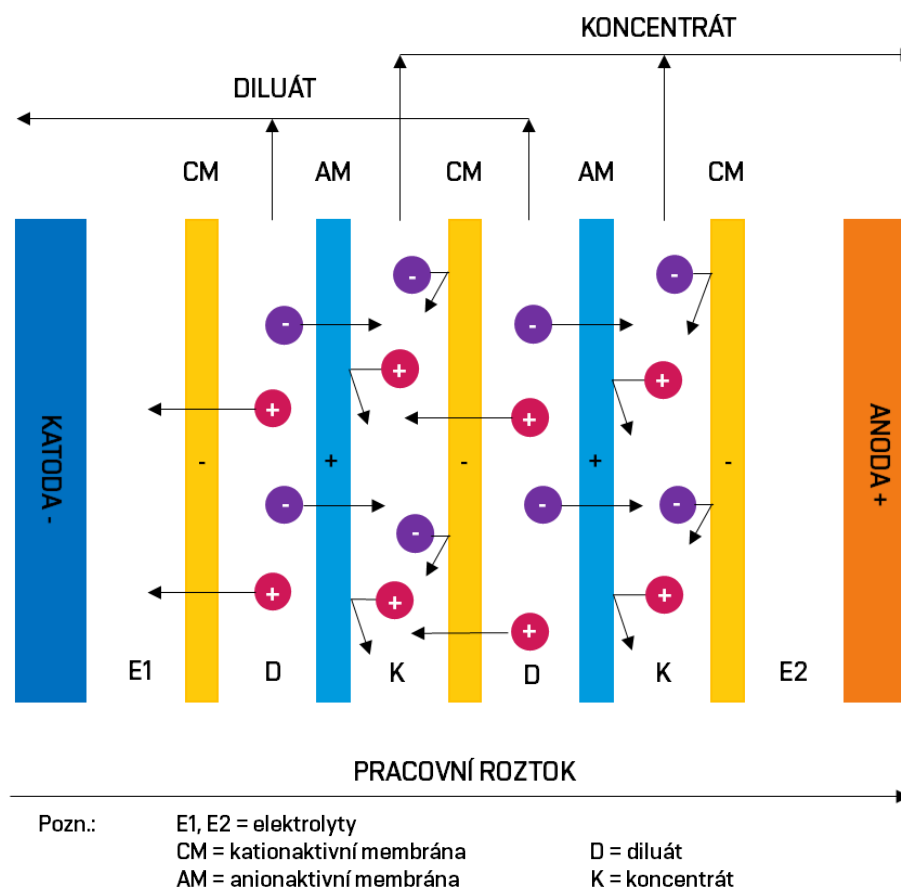
Membránové separační procesy lze podle hnací síly rozdělit na:

- tlakové membránové procesy – hnací silou je tlak
- elektromembránové procesy – hnací silou je elektrický potenciál
- koncentrační membránové procesy – hnací silou je gradient koncentrace
- teplotní membránové procesy [29][39]

5.4.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza je elektromembránový separační proces, při kterém se využívá elektrického stejnosměrného pole mezi dvěma elektrodami k transportu ve vodě disociovaných složek solí – iontů, přes vodivé membrány. Kladně nabité ionty – kationty, mají tendenci se pohybovat k záporně nabité elektrodě - katodě. Naopak záporně nabité ionty – anionty, putují ke kladně nabité elektrodě - anodě.

Princip elektrodialýzy je popsán na obrázku níže (Obr. 5.1). Spočívá v elektrickém poli, ve kterém se ionty pohybují k opačně nabité elektrodě a vhodně zvolenými membránami, které je podle svého charakteru propouštějí nebo zadržují, čímž se vytváří proud se sníženou koncentrací iontů, tzv. diluát a proud koncentrovaný, tzv. koncentrát, ve kterém dojde ke zvýšení množství iontů. V systému dále proudí elektrodový roztok, tzv. elektrolyt, který zajišťuje promývání mezi elektrodami a membránami a neúčastní se procesu elektrodialýzy. [29][39]



Obr. 5.1: Princip elektrodialýzy [29]

5.5 RECYKLACE ZE ŽLUTÝCH A ŠEDÝCH VOD

Nejvíce fosforu obsaženého v odpadních vodách pochází ze zdrojů, jako je moč, fekálie a prací prostředky. Proto se zavedlo dělení vod na vody šedé – málo znečištěné odpadní vody z praní, mytí atd., žluté – moč a hnědé - fekálie. Stále se hledá nejlepší možná varianta, jak s nimi nakládat s optimálním využitím jejich látkového potenciálu za výhodných ekonomických podmínek.

Splaškové odpadní vody obsahují asi 10 g dusíku a 1,5 g fosforu na jednoho EO, z toho 70 % dusíku a 60 % fosforu obsahuje moč. Fosfor se v moči vyskytuje ve formě orthofosforečnanů. Moč se tedy jeví jako ideální produkt k recyklaci fosforu. [25] [31]

Zastoupení fosforu ve výše zmíněných vodách je znázorněno v následující tabulce (Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Zastoupení hlavních živin v jednotlivých druzích vod [32]

<i>Prvky</i>	<i>Produkce [kg/obyv/rok]</i>	<i>Šedé vody</i>	<i>Žluté vody</i>	<i>Hnědé vody</i>
N – dusík	3,20 – 5,00	3 – 8 %	80 – 87 %	7 – 13 %
P – fosfor	0,48 – 0,75	10 – 28 %	35 – 55 %	25 – 40 %
K - draslík	0,33 - 1,80	13 – 34 %	54 – 60 %	12 – 27 %

5.5.1 NO-MIX-WC

Nejekonomičtější využití moči je před naředěním vodou, a proto je výhodné instalovat toalety se separací moči a transportovat ji potrubím zvlášť. Tato technologie se nazývá NO-MIX-WC (Obr. 5.2). Spotřebovává pouze 20 % vody, potřebné pro splachování v běžných toaletách a je díky ní možné uspořit až 25 % současné vody potřebné v domácnostech. Tato technologie je ve velké míře instalována ve Skandinávii. Jinde po Evropě je často omezena na výzkum a umístění pilotních WC. [22][33]



Obr. 5.2: NO-MIX-WC [34]

Před dalším využitím moči je třeba ji hygienizovat a stabilizovat. Směrnice Světové zdravotnické organizace (WHO) pro nakládání s exkrementy uvádí dobu stabilizace moči na 6 měsíců při 20 °C.

Potenciál recyklace fosforu ze žlutých vod je tedy ohraničen především hygienickými riziky - hygienizace, stabilizace a odstranění mikropolutantů, ekonomickými ukazateli - snížením objemu a technologickými možnostmi - srážení do formy struvitu nebo hydroxylapatitu, aj.

Šedé vody pocházejí z koupelen, prádelen či kuchyní. Největší zdroj znečištění těchto vod jsou detergeny pocházející z pracích prostředků, šampónů, mýdel atd. Detergeny obsahují vysoké koncentrace solí a fosforu. Pokud by bylo ekonomicky výhodné odstranit z těchto vod polutanty a separovat fosfor, mohly by být šedé vody potenciálním zdrojem fosforu.[25][31]

5.6 RECYKLACE FOSFORU NA BIOCHAR

Biochar je zuhelnatělý pevný zbytek biomasy získaný tepelným rozkladem biomasy za žádného nebo minimálního přístupu vzduchu. Tepelný rozklad probíhá při teplotě 300 - 600°C bez přísunu kyslíku a lze jej nazvat jako pyrolýzu. Výstupní biochar je složen hlavně z pevného uhlíku a popelovin.

Biochar má obsah živin, především fosforu a alkalických kovů stejný jako původní biomasa. Látka pórovité struktury s vlastnostmi připomínající aktivní uhlí je schopna při aplikaci na půdu snižovat uvolňování pachových stop z půdy, zvyšovat kationtovou výměnu, sorbovat nebezpečné látky do málo vyluhovatelné formy a také zlepšuje vodní režim v půdě, čímž zlepšuje kvalitu a úrodnost půdy. Živiny se z biocharu uvolňují pomalu a sorbují se do pórů, odkud je rostlina pozvolně čerpá. Biochar je také schopný zadržovat vodu, a to až do šestinásobku své váhy.

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

Existuje několik způsobů jeho aktivace za účelem zvýšení adsorpční schopnosti pro fosfor. Mezi některé aktivační metody patří přidávání chloridu zinečnatého $ZnCl_2$, železa Fe nebo hořčíku Mg, často v kombinaci se zvýšenou teplotou pyrolýzy až 600 °C. Maximální adsorpční kapacity aktivovaného biocharu dosahují 20 g P/kg. [35][36]

6 METODY RECYKLACE FOSFORU Z DALŠÍCH ODPADNÍCH SUROVIN

6.1 RECYKLACE Z KEJD

Vysoké koncentrace fosforu ve všech typech kejď předurčují tyto odpadní vody k jeho recyklaci. Pro získání fosforu se nejčastěji provádí vysrážení do formy fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nebo struvitu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ale lze se setkat i s technologiemi, které využívají pro flokulaci pevného podílu kejď kationaktivní polymery v kombinaci s chloridem železitým FeCl_3 nebo síranem hlinitým $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Kejdy je možné transformovat i do formy popílku. Fosfor obsažený v kejďách je snadno využitelný zemědělskými plodinami a jeho koncentrace se pohybuje od 0,1 % v hovězí kejď až po 2,9 % v drůbeží kejď. Kejda hospodářského dobytka lze také účinně aplikovat v kombinaci s jinými organickými materiály jako je biologický odpad a lidské fekálie. [25][31]

6.2 RECYKLACE Z POTRAVINOVÉHO ODPADU

Potravinovým odpadem rozumíme především odpady ze supermarketů, potravinářského průmyslu a odpady z domácností. V souladu s metodikou Eurostatu bylo v roce 2018 v ČR vyprodukováno celkem 28 mil. tun odpadu. Oproti předchozímu roku produkce vzrostla o 3,4 mil. tun, což představuje nárůst celkové produkce odpadu o 14 %. Produkce komunálního odpadu a odpadu z domácností činila 4 mil. tun. V Evropské unii vzniká na jednoho Evropana přes 170 kg potravinového odpadu ročně a v České republice to je něco málo přes 80 kg za rok. Příčinou těchto hodnot je nadspotřeba potravin - výroba a pěstování se nezastaví a lidé nestíhají potraviny spotřebovávat – jídlo se kazí, vyhazuje a obsažený fosfor v něm zůstává nevyužit. Nemusí jít pouze o potraviny, jako finální produkty, ale i vedlejší produkty, které jsou produkovány při jejich výrobě - např. olejový koláč - zbytkový vedlejší produkt při výrobě oleje, obsahuje 0,9 – 2,9 % P_2O_5 , což je významně více než obsahují zbytky při zpracování zemědělských plodin. Přibližně 2 mil. tun fosforu jsou ztraceny a nerecyklovány. Zefektivnění potravinového řetězce může zamezit dalším ztrátám fosforu a vzniklý potravinový odpad může být kompostován nebo jinak znovu využit. [37][38]

6.3 RECYKLACE Z MASOKOSTNÍ MOUČKY

Významným zdrojem fosforu je masokostní moučka a zpracované živočišné bílkoviny, jelikož nejvíce fosforu je uloženo právě v kostech. Část masokostní moučky je spalována a vzniklý popel se využívá jako alternativní fosforečné hnojivo. Zpracované živočišné bílkoviny se přidávají do krmiv a organických hnojiv. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

6.4 RECYKLACE ZE ZEMĚDĚLSKÉHO ODPADU

Zbytky zemědělských plodin jako je sláma, kůra, stonky rostlin atd. mohou být zaorávány do půdy pro její kondicionaci a své hnojivé účinky. Zemědělský odpad může obsahovat od 0,05 do 0,75 % fosforu. Pouze zhruba 40 % z ročně vyprodukovaných 5 miliónů tun ve formě fosforu je znovu využito jako hnojivo. Zbytek je využit pro krmení, jako palivo, stelivo nebo je spáleno. [31]

7 ČISTÍRENSKÉ KALY

Nevyhnutelným odpadem při čištění odpadních vod je čistírenský kal. Definuje se jako směs dvou nebo více odpadních látek, z nichž nejméně jedna musí být přítomna v kapalném skupenství a vytvářet souvislou kapalnou fázi a nejméně jedna další látka musí být přítomna v tuhém skupenství a rozptýlena v souvislé kapalně fázi.

Důležitou vlastností kalu je jeho konzistence, která úzce souvisí s celkovou koncentrací tuhých složek v kapalině, jinak také vyjadřovanou jako obsah sušiny v kalu. Vazba vody k pevné fázi nemá v celém jejím objemu stejný charakter. Vedle tzv. prostorové vody oddělitelné gravitačními silami existuje voda více či méně pevně vázaná v kalu, kterou lze separovat jen s vynaložením větší energie, např. v odstředivce nebo přívodem tepelné energie. Sušina většinou nepřekročí 10 %, značně však závisí na charakteru kalových částic. Proto dva kaly o stejné sušině mohou mít zcela odlišnou konzistenci.

Cílem úpravy kalů je zabránit nepříznivým dopadům na životní prostředí a lidské zdraví. Koncentrace prospěšných i znečišťujících složek v kalu a zdravotní rizika s nimi spojená závisí na počáteční kvalitě odpadní vody a na volbě vhodné technologie, která je při čištění odpadní vody použita. [30][40]

7.1 SLOŽENÍ KALŮ

Čistírenské kaly jsou složitou heterogenní suspenzí anorganických a organických látek odsazených z odpadních vod nebo vzniklých při technologických procesech čištění odpadních vod. Jsou bohatým zdrojem organické hmoty, základních živin i stopových prvků a mohou zlepšovat fyzikálně-chemické i biologické vlastnosti půd. Z živin jsou v kalech významně zastoupeny především dusík a fosfor.

Kaly z městských ČOV obsahují průměrně 0,5 až 7 % sušiny, která se skládá z 60 - 70 % organických látek a 30 - 40 % anorganických látek. Tuhá fáze kalu obsahuje přibližně 80 % suspendovaných částic o velikosti nad 0,1 mm a asi 20 % částic o velikosti pod 0,1 mm. Údaje o průměrném množství a složení kalů se od sebe značně liší v závislosti na místních podmínkách. [30]

Kaly představují přibližně 1 – 2 % objemu znečištěných vod, ovšem s obsahem 50 – 80 % původního znečištění. To je způsobeno především patogenními mikroorganismy a obsahem toxických chemických látek a těžkých kovů. Počet a druh patogenů závisí na místních

geografických, klimatických a demografických faktorech. Hlavním zdrojem patogenních mikroorganismů jsou exkrementy infikovaných lidí a zvířat. Mezi patogenní organismy, které se mohou vyskytnout v odpadních vodách, patří zejména viry, bakterie, prvoci a parazitičtí červi. Zpracování a likvidace těchto kalů se tak stává jedním z nejdůležitějších a nejkritičtějších problémů čištění odpadních vod. [30][40]

7.2 TYPY ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

7.2.1 Primární kal

Primární kal se usazuje v primárních usazovacích nádržích. Jedná se o usazené látky, které jsou přítomné v surové odpadní vodě. Má zpravidla zrnitou strukturu a je tvořen nerozpuštěnými látkami, které nebyly zachyceny česlemi ani lapákem písku. Primární kal obsahuje 2,5 – 50 g/l sušiny a také velké množství koloidních látek, díky kterým má schopnost vázat vodu, a proto se špatně vysouší. Dále obsahuje 60 – 80 % organických a 25 – 30 % anorganických látek. [30]

Přehled složení primárního kalu popisuje následující tabulka (Tab. 7.1).

Tab. 7.1: Složení primárního kalu [41]

<i>Parametr</i>	<i>obsah v %</i>
Tuky – extrahované látky (EL)	5,7 – 44,0
Bílkoviny	19,0 – 28,0
Celulosa, hemicelulosa, lignin	12,8 – 25,4
Huminové kyseliny	do 4,0
N _{celk.}	2,0 – 4,5
P _{celk.}	0,5 – 2,1
Fe	2,1 – 3,5
Al	1,3 – 2,5
Obsah anorganických látek	25,0 – 30,0

7.2.2 Sekundární kal

Sekundární obsahuje přebytečnou narostlou biomasu z biologického růstu, a proto se také nazývá přebytečný kal. Tento kal má vločkovitou strukturu a je separován v dosazovacích nádržích. Jeho charakter je ovlivněn čistícím zařízením, v němž vznikl. Tento kal má sušinu

v rozmezí 0,5 – 1,5 % a obsahuje 60 – 70 % organických a 30 – 40 % anorganických látek. Množství kalu je přímo závislé na provozování aktivačního procesu čistírny a také na způsobu odstraňování fosforu z odpadní vody. Pokud je fosfor odstraňován srážením chemickým činidlem, narůstá objem sekundárního kalu až o 30 %. [30][41]

Další tabulka (Tab. 7.2) popisuje složení sekundárního kalu.

Tab. 7.2: Složení sekundárního kalu [41]

Parametr	obsah v %
Organické látky (jako ztráta žíháním)	60,0 – 70,0
Obsah uhlíku v organické složce biomasy	47,0 – 52,0
Obsah kyslíku v organické složce biomasy	31,0 – 38,0
Obsah vodíku v organické složce biomasy	7,0 – 8,0
Obsah dusíku v organické složce biomasy	7,0 – 11,0
Obsah fosforu v organické složce biomasy	1,1 – 2,6
Obsah anorganických látek	30,0 – 40,0

Oba typy kalů mají odlišné složení i vlastnosti a mohou být dále zpracovávány společně nebo odděleně. Kal vzniklý smísením těchto dvou druhů kalu se nazývá surový kal.[41]

7.3 ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Hlavními cíli zpracování kalů je redukce objemu kalu, díky které se usnadní následná manipulace s kaly, redukce zápachu a možnost dalšího využití kalů.

Zpracování kalů se obecně dělí na:

1. separaci kalů z odpadní vody
2. zahuštění kalů před jeho stabilizací
3. stabilizaci kalů, kde je významně snížen obsah patogenních mikroorganismů a organických látek
4. hygienizaci kalů, kde je kal zpracováván na finální produkt

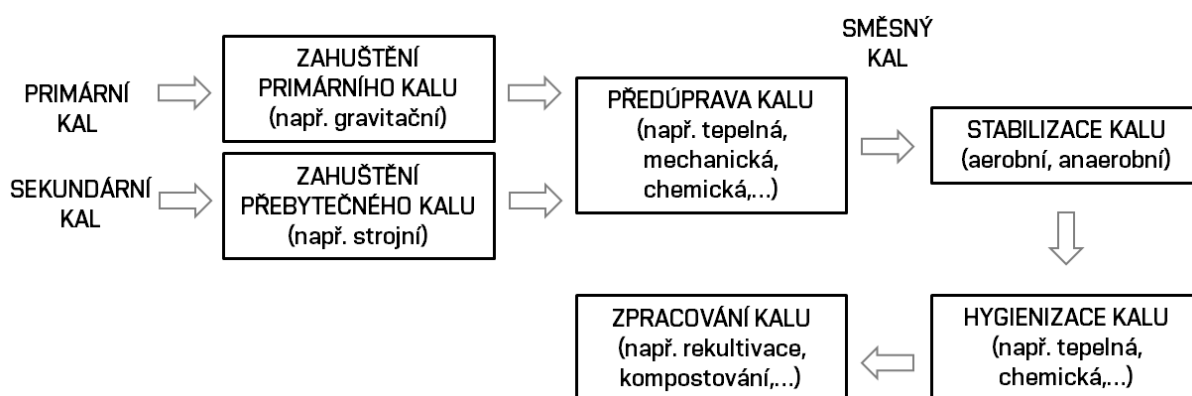
Následně je s kalem nakládáno v souladu s platnou legislativou. V České republice je problematika kalů upravena vyhláškou 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na

zemědělské půdě. Při následném nakládání s kaly připadá v úvahu např. energetické využití, aplikace na zemědělskou půdu - samostatně nebo smícháním s hnojivy či kompostem, využití jako rekultivační směsi při uzavírání skládek odpadů. Využití a další zpracování kalů, musí být přijatelné pro životní prostředí, udržitelné a ekonomicky únosné. Zpracování kalů obvykle stojí přibližně více než polovinu celkových nákladů na čištění odpadních vod. [22][40][41]

Nakládání s kaly se dělí na dva zásadní postupy:

- zpracování surového kalu, tj. směsi kalu primárního a přebytečného aktivovaného kalu, který je nebezpečným odpadem
- zpracování tzv. vyhnílého kalu, který vzniká po anaerobní stabilizaci kalu surového [42]

Na obrázku níže (Obr. 7.1) je znázorněn přehled kalového hospodářství na ČOV.



Obr. 7.1: Schéma kalového hospodářství na ČOV [43]

7.3.1 Separace kalů

Separace kalu z odpadní vody se liší podle typu kalu.

Separace primárního kalu probíhá v usazovacích nádržích, které pracují na principu gravitačního usazování. Kal je přiváděn do středu nádrže ve tvaru kužele, kde klesá ke dnu. Odtud je čerpán a dále zpracováván. Usazovací nádrže jsou navrhovány podle typu odpadní vody, velikosti napojené kanalizační sítě a předpokládaného průtoku čistírnou.

Separace sekundárního kalu probíhá čerpáním biologického kalu z několika míst na čistírně. V podstatě lze kal čerpat přímo z aktivační nádrže, nebo ho lze čerpat ze samostatné jímky umístěné na lince, která vratný kal z dosazovacích nádrží vrací zpět do aktivačního procesu. Primární a sekundární kal je dále zahušťován a může být také podroben různým způsobům předúpravy. [41]

7.3.2 Zahušťování kalů

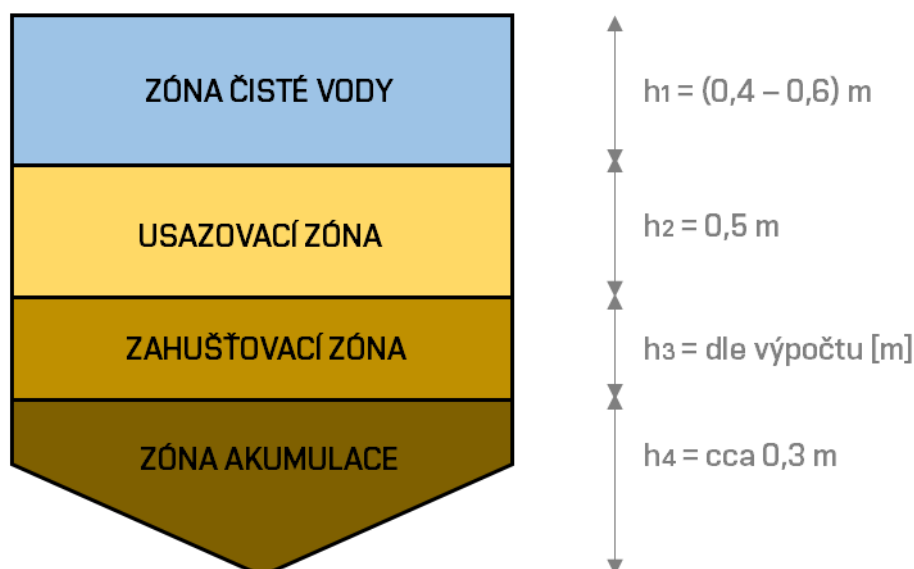
Hustota primárního a sekundárního kalu je ve většině případů nízká a pro potřeby dalšího zpracování je třeba kal zahustit. Toto provedení ovlivňuje veškeré další nakládání s kaly. V zásadě určuje investiční a provozní náklady kalového hospodářství jako např. rozměry nádrží nebo energie potřebné k čerpání.

Redukovaný objem kalu zvýší kapacitu jednotek založených na hydraulickém zdržení - vyhnívání kalu, snižuje provozní náklady, jelikož je cena ohřevu kalu přímo úměrná objemu kalu, který musí být vyhříván na provozní teplotu a v neposlední řadě zjednodušuje a zlevňuje ukládání kalu.

Při zahuštění dochází ke snížení objemového množství kalu tím, že se z něj odstraní část volné vody. Optimální obsah sušiny kalu po zahuštění se pohybuje mezi 5 – 6 %, kdy má kal ještě tekutou konzistenci, aby ho bylo možné čerpat k dalšímu zpracování.

- **Zhušťovací nádrže**

Zahušťování kalu má následovat bezprostředně po jeho separaci. Navrhují se buď kontinuálně provozované zahušťovací nádrže podle zatížení plochy nerozpuštěnými látkami, nebo přerušované zahušťovací nádrže podle střední doby zdržení. Na dalším obrázku (Obr. 7.2) vidíme schéma jednotlivých zón a jejich hloubek v zahušťovací nádrži. [22][41]



Celková hloubka zahušťovací nádrže $H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4$ by měla být alespoň 3 m.

Obr. 7.2: Přehled jednotlivých zón v zahušťovací nádrži [30]

Orientační hodnoty střední doby zdržení pro přerušovaně provozované zahušťovací nádrže jsou uvedeny v tabulce níže (Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Orientační hodnoty střední doby zdržení pro přerušovaně provozované zahušťovací nádrže dle ČSN 75 6401 [30]

<i>Druh kalu</i>	<i>Střední doba zdržení v hodinách</i>
Primární kal	8 – 12
Směsný surový kal	5 – 8
Aktivovaný kal	4 - 6

Gravitační zhušťování

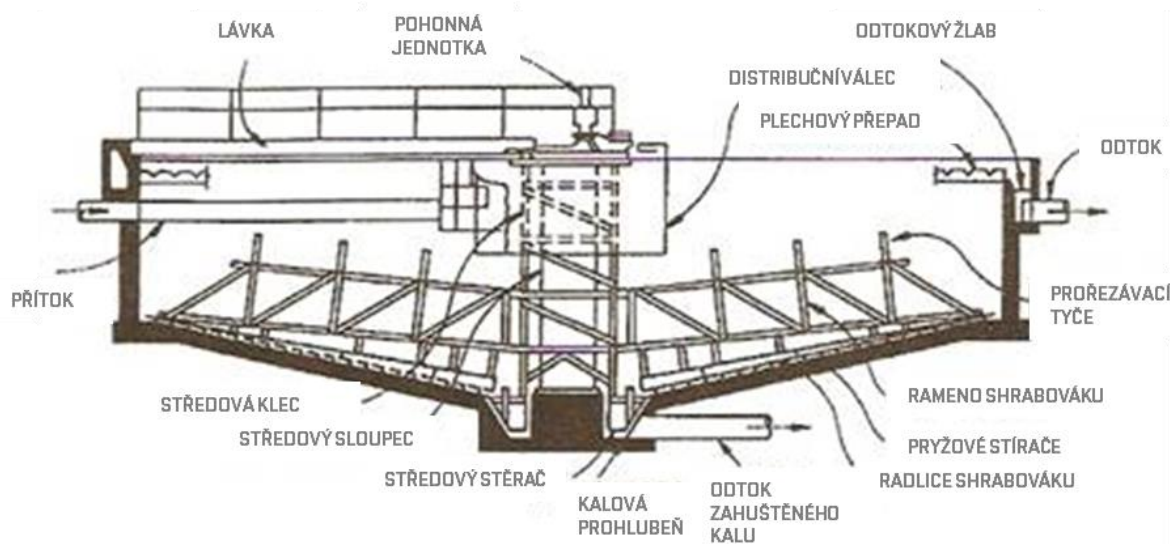
Gravitační zahušťování využívá rozdílu ve specifické hmotnosti mezi vodou a částíčkou kalu. Obecně jsou používány 2 způsoby:

- zahušťování v procesu
- oddělené zahušťování

Zahušťování v procesu nastává v kalovém prostoru usazovací nádrže a je velmi efektivní pro primární kaly. Oddělené gravitační zahušťování je většinou používané pro primární kaly, chemické kaly a kaly z biologického čištění s přisedlou biomasou.

- ***Gravitační zhušťovače***

Schéma gravitační zhušťovací nádrže je vidět na dalším obrázku (Obr. 7.3). Jsou to nádrže obvykle kruhového tvaru se šikmým dnem, které je ve spádu směrem ke středu nádrže, kam je suspenze přiváděna. Zahuštěný kal je odtahován z jejího dna a kalová voda je vracena před usazovací nádrž. [30][41]



Obr. 7.3: Schéma gravitační zahušťovací nádrže [30]

Dalšími technologiemi zahušťování jsou např. flotace, odstředivky a sítopásové lisy.

Tlaková flotace

Principem této metody je vhánění plynu do kalové suspenze. Tímto se vytvoří mikrobublinky, které na sebe navážou kalové částice a vynesou je k hladině, kde vytvoří plovoucí vrstvu. Při použití organických flokulantů je možné dosáhnout zahuštění 4 – 5 % sušiny. Této metody se využívá především pro přebytečný aktivovaný kal. [44]

Strojní zahušťování

- ***Odstředivky***

Odstředivky pracují na principu dvou shodně se otáčejících bubnů, kdy se každý buben otáčí různou rychlostí. Do kalu se přidává flokulant, který podporuje shlukování kalových částic do větších agregátů. Dávkování flokulantu však zvyšuje náklady na údržbu a energie.

Speciálním typem odstředivky je ***lyzační odstředivka***, která se využívá ke zvýšení účinnosti anaerobní biologické stabilizace. Kromě obvyklého zahuštění kalu je obohacena o novou technologii. Která je založena na rozrušení přebytečného aktivovaného kalu za vzniku buněčného lyzátu. K rozrušení (dezintegraci) buněčných stěn a membrán organismů dochází také přirozenou cestou, ale díky lyzačnímu zařízení je tento proces urychlen a umocněn.

- **Lisy**

Lisy mohou být pásové, šnekové nebo bubnové a pracují na principu vytlačení kalové vody přes síto. Při tomto způsobu zahušťování je nutné použít polymerní flokulanty a provést kondicionaci kalu. Poté je obsah filtrován, nejdříve samovolně a pak pod tlakem. Lze dosáhnout koncentrace sušiny 20 – 30 %. [30][41]

7.3.3 Předúprava kalů

Předúpravou kalu se rozumí jeho zpracování nebo změna vlastností před samotnou stabilizací kalu. Pro předúpravu kalů existuje několik metod. Jedná se o mechanické - drcení nebo mletí, tepelné nebo chemické zpracování. U všech těchto metod předúpravy je hlavním cílem rozrušení buněčné stěny organické hmoty obsažené v kalu a rozrušení velkých kalových agregátů. Rozrušení kalových agregátů zvyšuje styčnou plochu kalových částic pro rozkladné mikroorganismy, rozrušení buněčných stěn zlepšuje degradační procesy, čímž dochází k lepší stabilizaci a vyšší produkci bioplynu. [30][41][42]

7.3.4 Stabilizace kalů

Při stabilizaci kalu dochází k odbourávání organické hmoty a tím pádem i sušiny v kalu. Stabilizovaný kal nepodléhá dalším samovolným rozkladným procesům. Stabilizační metody dělíme dle oxidačně redukčních podmínek na aerobní a anaerobní metody stabilizace. [30][41][42]

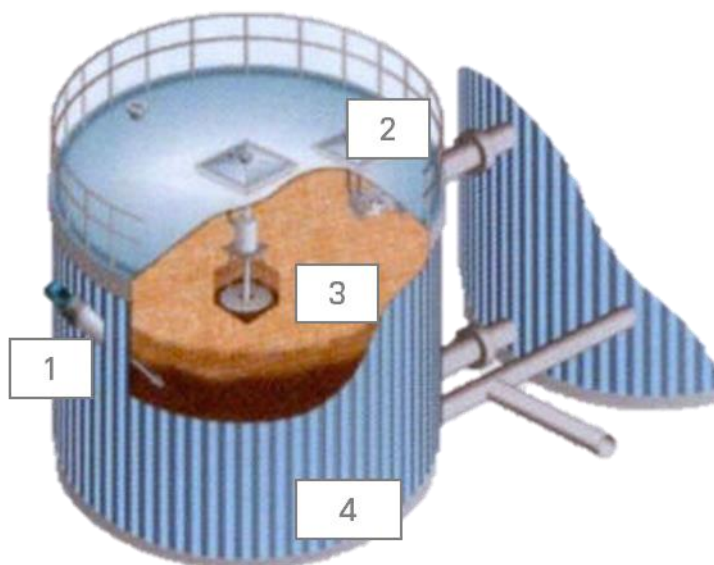
Aerobní stabilizace kalů

Tento typ stabilizace kalu je vhodný pro malé a střední čistírny odpadních vod (do 25 000 EO), protože zde neprobíhá separace primárního kalu, nýbrž zpracování přebytečného kalu z aktivačního procesu. Princip této metody je udržení stabilizovaného kalu v oxickém prostředí. Kal je zpracováván v nádržích s aeračními systémy pomocí dmýchadel. Střední doba zdržení kalu je 35 dní. [30][41][42]

- **Aerobní termofilní stabilizace (ATS)**

Tato metoda využívá tepla vzniklého exotermním aerobním biologickým procesem. Aerace probíhá vzduchem, čistým kyslíkem nebo směsí vzduchu a čistého kyslíku. Při této metodě se využívá tepla, které vzniká biologickou oxidací organické hmoty v reaktoru. Technologie je

vhodná tam, kde sušina kalu dosahuje nejméně 4 - 6 %, přičemž podíl organické hmoty musí být alespoň 70 % - zatížení kalů v aktivaci by tedy mělo větší než 0,1 kg/kg/den. Doba zdržení v systému je pak předpokládána kolem 6 - 9 dní. Samotná technologie se obvykle skládá nejméně ze dvou provzdušňovaných zateplených nádrží, dále vhodného provzdušňovacího a míchacího systému, čerpací techniky a zařízení na předčištění vzduchu (Obr. 7.4). Důležitá je i regulace výšky a pěny na hladině. Systém najde uplatnění zejména na menších čistírnách, tj. tam, kde je neekonomické budovat plynové hospodářství. [30][41][42]



- Pozn.: 1 – Boční provzdušňovač, který zároveň pomáhá i míchání nádrže
 2 – Řezací zařízení určené k regulaci výšky pěny na hladině
 3 – Centrální provzdušňovač a míchací zařízení
 4 – Uzavřená tepelná nádrž

Obr. 7.4: Strojní vybavení nádrží ATS [30]

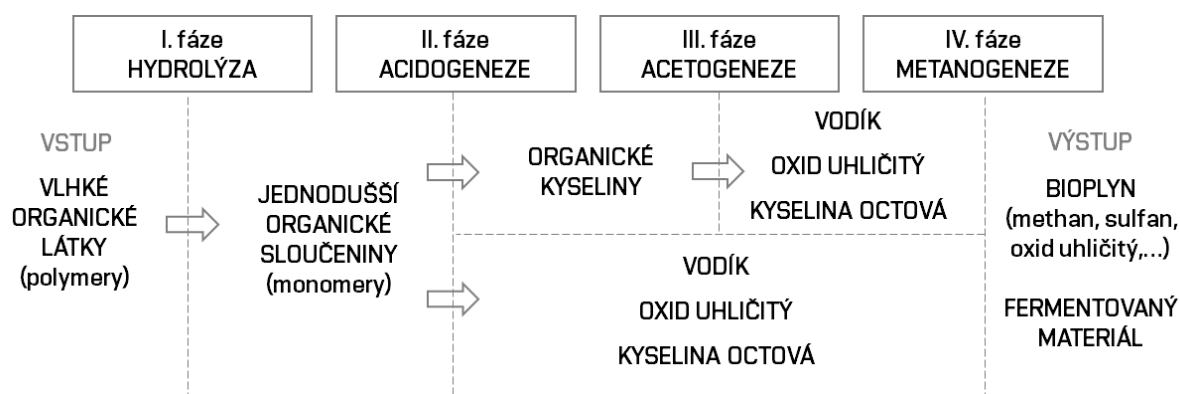
Anaerobní stabilizace kalů

Anaerobní stabilizace, nebo také zplyňování, je nejrozšířenější metodou zpracování kalů. Dochází při ní k přeměně většiny rozložitelných organických látek na bioplyn za současné stabilizace a hygienizace kalu. Tato stabilizace je prováděná při teplotě 30 – 40 °C a době zdržení kalu 20 – 30 dní. Reaktor musí být promícháván, aby byl kal dostatečně homogenizován a snížilo se riziko pěnění a tvorba kalové krusty. Míchání lze provádět přítokem nového a odebíráním stabilizovaného kalu, cirkulací bioplynu, nebo mechanicky pomocí míchadel.

Anaerobní stabilizace kalů a následné využívání bioplynu v kogeneračních jednotkách je nejenom ekonomickým přínosem pro čistírnu, ale má také značný ekologický přínos z globálního hlediska – především přispívá ke snižování „skleníkového efektu“. Získaná elektrická energie je vyrobena z odpadní biomasy, tj. z obnovitelných zdrojů. Při dobře řízeném provozu kalového hospodářství a celé ČOV může takto získaná energie z bioplynu za určitých okolností plně pokrýt veškerou spotřebu tepla a elektrické energie celé ČOV. Konečným produktem anaerobní stabilizace je potom vyhnílý kal a kalová voda. Pro další využití je nutné tento kal odvodnit na co nejvyšší obsah sušiny. [30][41][42]

- **Anaerobní fermentace**

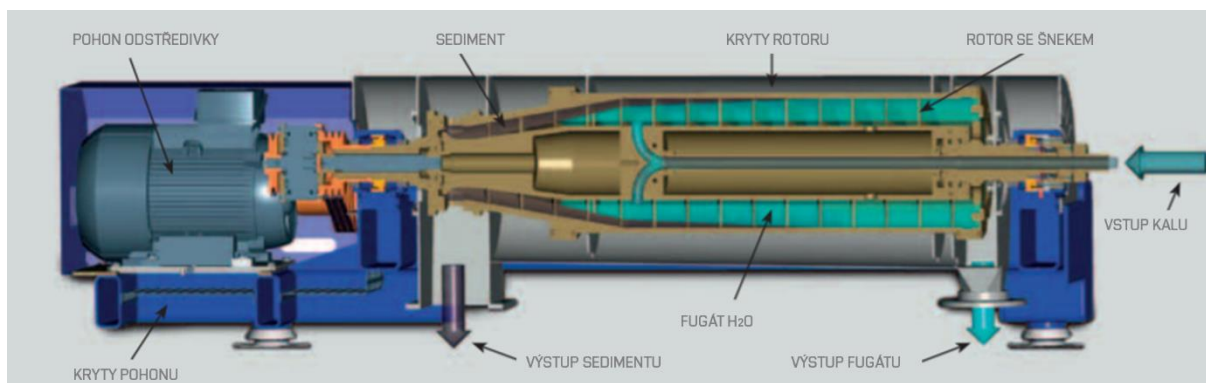
Jedná se o velmi složitý biochemický proces, který se skládá z mnoha dílčích na sebe navazujících fyzikálních, fyzikálně-chemických a biologických procesů. Pro anaerobní proces je důležitá rovnováha všech čtyř procesů probíhajících v reaktoru. Jak popisuje obrázek níže (Obr. 7.5), první fází je hydrolýza rozpuštěných i nerozpuštěných látek jako jsou polysacharidy, lipidy a proteiny, poté následuje acidogeneze, po ní acetogeneze a nakonec dochází při methanogenezi k produkci metanu a oxidu uhličitého. Tato rovnováha je dosažena rovnoměrným zatížením reaktoru novým kalem, udržováním stabilní teploty a kvalitním mícháním. [45]



Obr. 7.5: Zjednodušené schéma anaerobní fermentace organických látek [45]

7.3.5 Odvodnění a hygienizace

K odvodnění kalu dochází pomocí dekantační odstředivky (Obr. 7.6) většinou za pomoci flokulantu, který zvyšuje schopnost shlukování částic kalu do větších celků. Další způsob odvodnění kalu je pomocí kalolisů. Ty pracují na principu mechanického vytlačení vody z kalu. Existují různé typy kalolisů, například síťové, komorové nebo pásové. [30]



Obr. 7.6: Schéma dekantační odstředivky [46]

V kalu mohou být přítomny i různé škodlivé a choroboplodné zárodky a mikroorganismy. Z toho důvodu se musí provádět tzv. hygienické zabezpečení kalů, při kterém se tyto zárodky a mikroorganismy usmrtí. Všechny metody, při kterých dochází k usmrcování mikroorganismů, tak zároveň zajišťují hygienizaci kalu. Hygienizační metody se dělí dle způsobu hygienizace do tří základních skupin:

1. chemické metody – reakce s chemickými činidly (vápno, minerální kyseliny)
2. fyzikální metody – působení teploty, radiace, ultrazvuku atd., ...
3. biotechnické metody – souběžný proces stabilizace a hygienizaci kalů

Dále se hygienizační metody dělí podle místa zařazení do technologické linky zpracování kalů na:

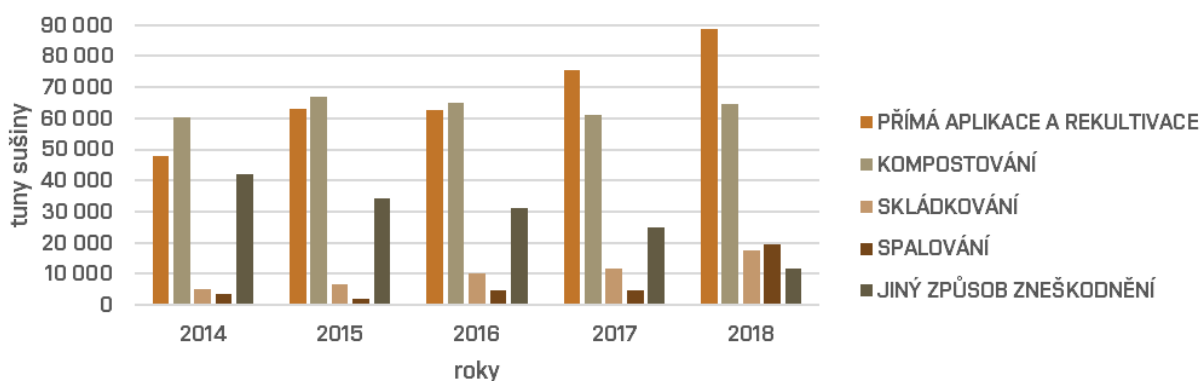
1. metody před procesem stabilizace
2. metody tvořící součást procesu stabilizace
3. metody po stabilizaci – přídatná hygienizace

Metodu hygienizace kalu volíme podle technologie stabilizace kalů a podle velikosti

ČOV. [30][41]

7.3.6 Zpracování kalů

Statistika nakládání s čistírenskými kaly eviduje několik způsobů použití. Jsou to: přímá aplikace a rekultivace, kompostování, skládkování, spalování a jiný způsob nakládání s kaly. V následujícím grafu (Graf 7.1), vidíme, jak bylo s kaly nakládáno v průběhu pěti let.

Graf 7.1: Zneškodňování kalů v letech 2014 – 2018 [47]

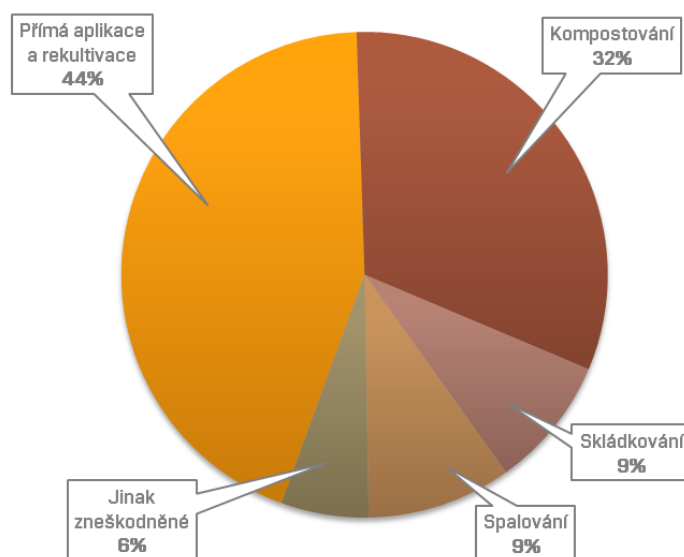
7.4 SOUČASNÝ STAV NAKLÁDÁNÍ S ČISTÍRENSKÝMI KALY V ČESKÉ REPUBLICE

Stávající stav nakládání s kaly v ČR je prezentován v tabulce (Tab. 7.4) na základě údajů publikovaných ČSÚ pro rok 2018.

Tab. 7.4: Produkce kalů a jejich zpracování v ČR za rok 2018 [47]

<i>Způsob zneškodnění kalu</i>	<i>tuny sušiny</i>
Přímá aplikace a rekultivace	88 883
Kompostování	64 515
Skládkování	17 728
Spalování	19 440
Jinak zneškodněné	11 792
Kaly produkované na ČOV celkem	202 358

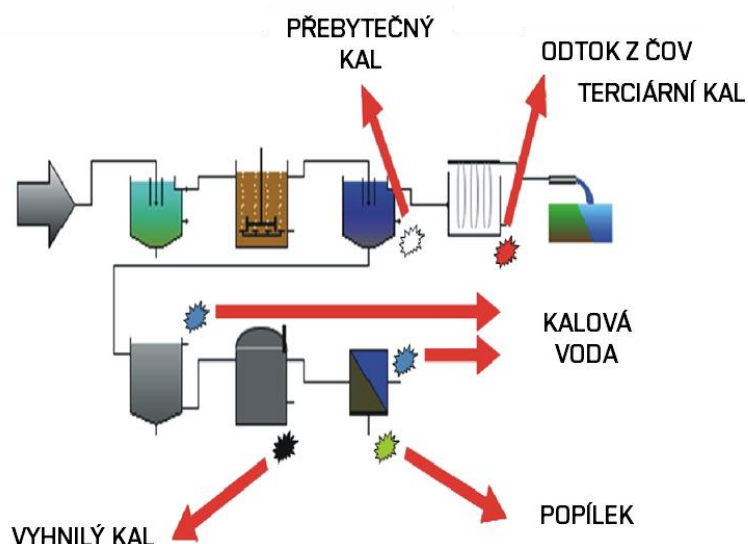
Pro porovnání jsou jednotlivé způsoby využívání kalů uvedeny v grafu (Graf 7.2), kde je podíl jednotlivých způsobů vyjádřen v procentech.

Graf 7.2: Přehled způsobů využití kalů v ČR v roce 2018 [47]

Z grafu je patrné, že až 44 % z celkové produkce kalů na ČOV je přímo rekultivováno a aplikováno na zemědělské půdy, 32 % je kompostováno, 9 % skládkováno a spalováno a 6 % celkové produkce kalu je zneškodněno jinak než výše zmíněné způsoby – kal se například může v omezeném množství zpracovávat do stavebních materiálů, zejména cementu. Pokud vezmeme v potaz vývoj nakládání s kaly za pět let z předchozího grafu (Graf 7.2), můžeme i v následujících letech očekávat nárůst využití kalů při rekultivaci půd a vzhledem k neustále se zpřísnující se legislativě snižování jeho skládkování.

7.5 ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

Získávání fosforu z čistírenských kalů probíhá většinou pomocí metod založených na kyselé extrakci s následnou separací fosforečného produktu a těžkých kovů. Nevýhodou tohoto přístupu je vysoký obsah vody a organické fáze v kalu, což vyžaduje velká zařízení pro jeho zpracování a celý proces je vzhledem k charakteru kalu komplikovaný. Výtěžnost fosforu však může dosahovat až 90 %. V současné době je známo více než dvacet technologií recyklace fosforu, které můžeme rozdělit na základě zdrojů fosforu, kterými jsou: odpadní voda, kalová voda, přebytečný nebo vyhnitý kal a popílek (Obr. 7.7) a na základě způsobu recyklace - srážení, mokrá chemická extrakce a srážení a termické čištění. [26][31]



Obr. 7.7: Zdroje fosforu na ČOV [31]

7.5.1 Odsraňování těžkých kovů

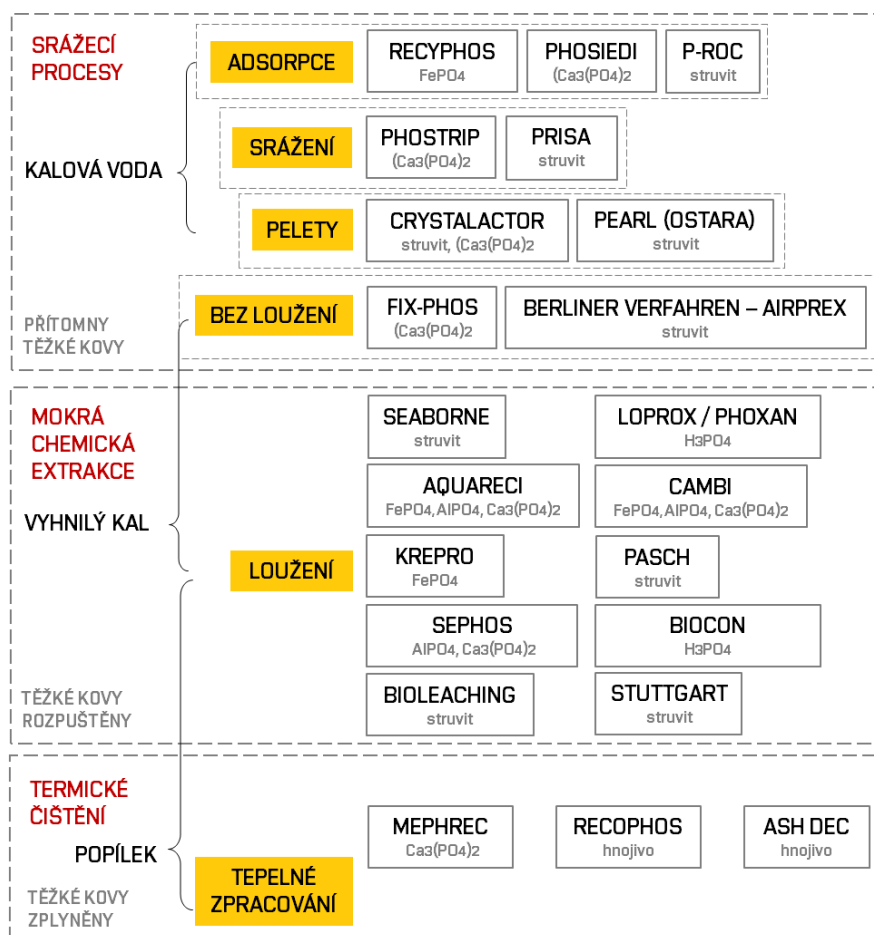
Hlavním problémem při recyklaci fosforu je přítomnost těžkých kovů a mikropolutantů - zejména farmak.

Při srážecím procesu je rozpuštěný fosfor v odpadní nebo kalové vodě srážen nebo adsorbován, zatímco těžké kovy zůstanou vázány v kalu a nejsou vysráženy společně s fosforečnany.

Pokud chceme fosfor ze směsi recyklovat je nutné, aby vzniklé fosforečnany byly nejprve rozpuštěny silnou kyselinou, teplem a tlakem nebo pouze tlakem. Působením kyseliny se však do roztoku uvolní i těžké kovy, tudíž je nutné je před recyklací fosforu z roztoku odstranit, což vyžaduje přidání dalších chemikálií a s tím narůstají i náklady na následnou úpravu.

Další možností odstranění těžkých kovů z kalu je spalování. Je-li kal spálen pak jsou všechny organické sloučeniny, včetně toxických a těkavých s těžkými kovy, zplyněny a odstraněny. Na to, abychom odstranili těžké kovy, musí být kal spalován při teplotách nad 1000 °C. [31]

Na následujícím obrázku (Obr. 7.8) je znázorněn přehled technologických procesů vyvinutých za účelem recyklace surovin (především fosforu) z odpadních vod, čistírenských kalů a popela čistírenských kalů. Procesy jednotlivých technologií jsou stručně popsány v následujících podkapitolách (7.5.2., 7.5.3. a 7.5.4.).



Obr. 7.8: Přehled procesů recyklace fosforu z kalové vody, kalu a popílku [31]

7.5.2 Srážecí procesy

Srážecí procesy fosforu zahrnují čtyři technologie:

1. adsorpci na nosič (Recyphos, Phosiedi, P-roc)

Recyphos je technologie pro malé komunální čistírny odpadních vod.

Phosiedi je technologie využívající iontové výměny.

P-roc pracuje na principu pomalé krystalizace.

2. srážení z kapalné fáze (Phostrip, Prisa)

Rozdíl mezi Phostrip a Prisa technologiemi spočívá ve zdroji kalu. U Phostripu se využívá vratného kalu, zatímco u Prisy je fosfor získáván z přebytečného kalu.

3. tvorbu pelet (Crystalactor, Ostara)

Rozdíl mezi technologiemi Crystalactor a Ostara je pouze ve velikosti reaktorů, nicméně Crystalactor byl primárně vyvinut pro srážení fosforečnanů z průmyslových odpadních vod.

4. srážení v kalu bez předchozího loužení (Berlin Verfahren - Airprex, Fix-phos)

Airprex je licencovaná technologie procesu Berlin, který sráží kal bez předchozího loužení.

U technologie *Fix-pos* se finální produkt – fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sráží ve vyhnívací nádrži. [31]

7.5.3 Hydrometalurgické postupy

Hydrometalurgické postupy pro získání fosforu jsou většinou založené na kyselém loužení. Rozdíly v procesech mokré chemické extrakce spočívají především v použitých extrakčních činidlech, tlacích a teplotách a také ve vstupních materiálech (kal nebo popílek).

Seaborne je proces, při kterém se rozkládá vyhnílý kal při $\text{pH} = 1,5$.

V procesu *Loprox/Phoxnan* je využito membrán na separaci fosforečnanů (výsledným produktem je kyselina fosforečná HCl).

Procesy *Aqua Reci*, *Cambi* a *Krepro* používají rozdílných tlaků a teplot pro rozklad kalů. Výsledný produkt potřebuje před aplikací v zemědělství ještě další úpravu, což zvyšuje další náklady.

Pasch, *Sephos* a *Biocon* rozkládají popílek při $\text{pH} = 1$. Proces *Pasch* je založen na kyselém loužení popela ze spalování kalů a masokostní moučky pomocí kyseliny chlorovodíkové HCl . Vyluhovatelnost fosforu v 8 % roztoku HCl dosahuje až 90 % při teplotách okolo 40°C a době loužení cca 1 hodiny. Kromě fosforu ovšem dochází i k vyluhování řady těžkých kovů, které jsou extrakcí odstraněny a výsledným produktem je vysrážen ve formě struvitu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ či fosforečnanu vápenatého $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Sephos* pracuje s postupným srážením těžkých kovů. Fosforečnan je pak pomocí vápenatých iontů vysrážen na fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Proces *Biocon* je založen na loužení popelu pomocí kyseliny sírové. Výsledným produktem je kyselina fosforečná H_3PO_4 .

V procesu *Biobleaching* získávají speciální bakterie fosfor z popílku, pak se fosfor akumuluje v polyfosfát akumulujících bakteriích a pokud je vystaven anaerobním podmínkám, může být vysrážen.

Proces *Stuttgart* je založen na kyselé extrakci fosforu kyselinou sírovou H_2SO_4 z vyhnílého kalu při $\text{pH} = 4$. Produktem je struvit.

Hlavní nevýhodou všech hydrometalurgických postupů je, že spolu s fosforem dochází také k rozpuštění řady těžkých kovů. Musí tedy následovat nákladná a náročná separace fosforu od těchto prvků. [31][26][31]

7.5.4 Termo-metalurgické postupy

Recyklace fosforu termickým čištěním aktivovaného kalu a masokostní moučky lze procesy rozdělit podle typu tepelného procesu nebo podle typu chemického průmyslu, který popílek dále zpracovává. Tyto postupy jsou obecně založeny na sekundárním zpracování popela čistírenských kalů za vysokých teplot. V některých případech jsou přidávány aditiva.

Při procesu *Mephrec* je popel z kalu ve formě briket taven v šachtové peci při teplotách přes 2000 °C ve směsi s vápencem či dolomitem a koksem, který slouží jako zdroj tepla a zároveň jako redukční činidlo. Fosfor je získán ve formě fosforečné strusky. Řada těžkých kovů, vzhledem k vysokým teplotám a redukčnímu prostředí, odchází v plynné fázi. Výsledným produktem procesu je fosforečná struska s obsahem fosforu přepočteným na oxid fosforečný P_2O_5 okolo 20 %. Konečným produktem je však fosfor ve formě fosforečnanu vápenatého $Ca_3(PO_4)_2$.

U procesu *Recophos* se popel ze spalování čistírenských kalů louží kyselinou fosforečnou H_3PO_4 za vzniku rozpustného dihydrogenfosforečnanu hořečnatého $Mg(H_2PO_4)_2$ a vápenatého $Ca(H_2PO_4)_2$, což jsou hlavní nutriční složky určitých hnojiv.

Proces *Ash-dec* je založen na volatilizaci těžkých kovů při vysokých teplotách za přídavku chloračního činidla - nejčastěji chloridu hořečnatého $MgCl_2$ nebo chloridu vápenatého $CaCl_2$. Výstupním produktem je popel zbavený obsahu těžkých kovů, kvalitativně srovnatelný s fosfátovými hnojivy.

Pro zpětné získávání fosforu z popela čistírenských kalů se jeví termické procesy jako perspektivnější oproti hydrometalurgickým. Řada těchto procesů má blíže k reálné aplikaci a v některých případech jsou i ve stadiu pilotních jednotek. [26][31]

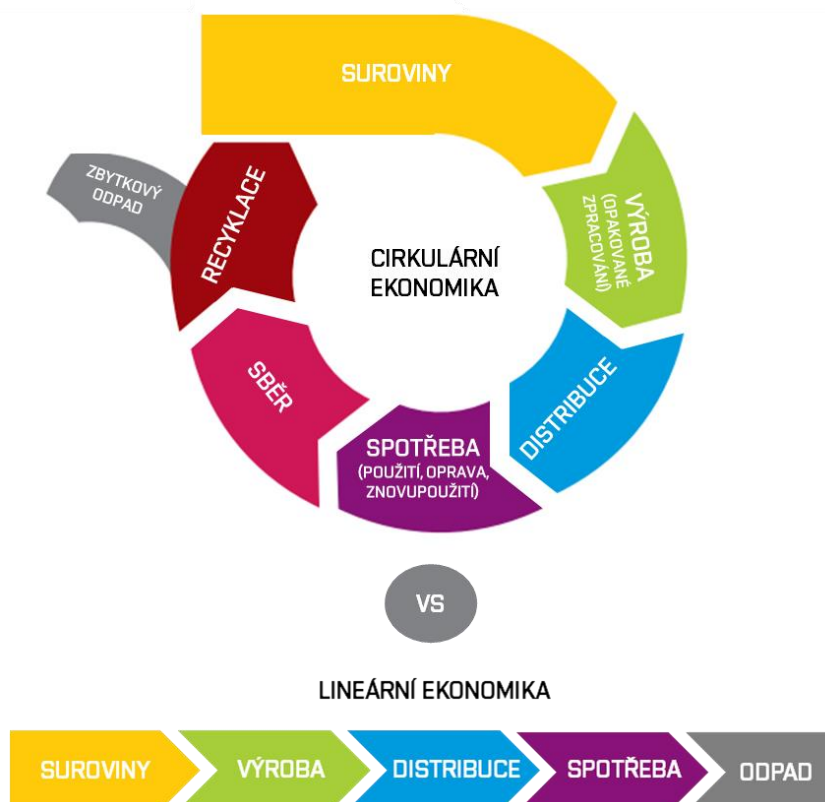
8 OBĚHOVÁ EKONOMIKA

Cirkulární ekonomika je strategie udržitelného rozvoje, která vytváří funkční a zdravé vztahy mezi přírodou a lidskou společností. Udržitelnost je jakousi společenskou výzvou dnešní doby. Změna klimatu a kritický pohled na využívání surovin znamenají, že toto téma je na pořadu jednání společností a vlád. Nejdůležitější součástí řešení je oběhová ekonomika.

Stále více měst a společností chce snížit svou ekologickou stopu, aby přispělo k udržitelnému zastavěnému prostředí. Zároveň je snaha, aby přechod na oběhové hospodářství byl efektivní a pozitivní.

Města nám slouží k životu, ale zároveň jsou i obrovskými zdroji recyklovatelných materiálů. Neměli bychom tedy vidět odpad, ale svět surovin. Pokud už se ale výrobky odpadem stanou, je třeba vyvíjet inovativní recyklační technologie pro regeneraci surovin.

Na obrázku níže (Obr. 8.1) vidíme rozdíl mezi cirkulární (oběhovou) a lineární ekonomikou. U oběhové ekonomiky je snaha udržet produkt co nejdéle v cyklu a před jeho likvidací ho nejprve zrecyklovat a v podstatě z něj vytěžit, co nejvíce - ať už surovin pro výrobu dalších produktů, nebo využitelné energie, např. při spalování odpadů. [49]



Obr. 8.1: Rozdíl mezi cirkulární a lineární ekonomikou [49]

8.1 OBĚHOVÁ EKONOMIKA VE VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ

Hlavním z cílů této ekonomiky je hledat alternativy k současnému lineárnímu trendu, který lze jednoduše charakterizovat slovy „vytěžit, vyrobit, vyhodit“. Změna vede k přístupu cirkulárnímu, kde jsou primární zdroje recyklovány a znovu používány. Transformace k tomuto systému sníží spotřebu limitovaných zdrojů na úroveň, která pomůže dlouhodobě uspokojit současnou i budoucí poptávku. Stejné principy, které jsou v případě cirkulární ekonomiky uplatňovány u materiálových toků, je tak možné využít i ve vodním hospodářství.

Cirkulární ekonomika ve vodním hospodářství zahrnuje především znovuvyužívání biologicky vyčištěných odpadních vod a využití kalů z čistíren odpadních vod jako zdroje energie a fosforu. Přináší pragmatické a efektivní řešení stále progresivnějším trendům nedostatku přírodních zdrojů. Uzavíráním cyklů energie, vody a materiálů umožňuje tato „alternativní“ ekonomika růst ekonomiky klasické. Cirkulární ekonomika pak ve svém důsledku snižuje množství materiálů extrahovaných z přírodních zdrojů a tím napomáhá jejich udržitelnosti.

Většímu rozšíření cirkulární ekonomiky do praxe v současnosti brání především finanční náročnost tohoto procesu, protože v rámci České republiky jsou zatím například zdroje vody levnější, než je čištění odpadní vody na kvalitu potřebnou pro její využití.

V případě kalů se jedná jak o ekonomické aspekty, tak i nejasný výhled ve vývoji legislativy. Větší rozvoj cirkulární ekonomiky nastane až v případě nedostatku příslušných zdrojů, což se promítne do jejich ceny, a tím se cirkulární ekonomika stane zajímavou i z finančního hlediska. [53]

8.2 POTENCIÁL FOSFORU OBSAŽENÝ V ODPADNÍCH VODÁCH A KALECH

Čistá spotřeba fosforu na obyvatele v Evropské unii činí 4,7 kg/rok, přičemž přímá spotřeba na obyvatele je pouze 1,2 kg/rok. Fosfor se ztrácí hlavně čistou akumulací v zemědělských půdách - 2,9 kg P/os/rok, dále v odpadech ukládaných na skládkách - 1,4 kg P/os/rok a také uniká do hydrosféry - 0,55 kg P/os/rok. Pouze 0,77 kg P/os/rok je recyklováno.

Optimalizace hnojení fosforem, shromažďování a recyklace odpadů bohatých na fosfor, zvýšení připojení domácností na kanalizační systémy a komplexní zpracování odpadní vody by mohly významně snížit závislost Evropy na dovozu fosforu. [53]

8.2.1 Spotřeba a produkce vody a čistírenských kalů

Velikost spotřeby a produkce vody a kalů lze přiblížit pomocí statistických údajů.

V roce 2018 byla produkce fakturované pitné vody 601 524 tis. m³, z čehož 327 787 tis. m³ byla spotřeba domácností. Počet obyvatel zásobovaných vodou z veřejných vodovodů byl cca 10 mil. Pitné vody se vyrobilo 609 692 tis. m³/rok, z toho 299 028 tis. m³/rok bylo vody podzemní.

V ČR žije 85,5 % obyvatel v domech napojených na veřejnou kanalizaci a ročně se na ČOV čistí 446 306 tis. m³ odpadních vod (bez vod srážkových). Z toho vyplývá, že se denně vypouští do toků v průměru 1,22 mil. m³ vyčištěné odpadní vody. To je množství, nad jehož využitím se vyplatí uvažovat. [47][53]

8.2.2 Množství fosforu v odpadních vodách a čistírenských kalech

Množství fosforu obsaženého v odpadních vodách přitékajících na čistírny v roce 2018 bylo 6 069 t/rok. Vyčištěné odpadní vody obsahovaly 807 t/rok fosforu. Ročně se však také na ČOV vyprodukuje cca 202 tis. tun sušiny kalů, ve kterých je teoreticky obsaženo 5 262 t celkového fosforu, který zůstane v kalech zachycen.

Z bilance fosforu odstraněného z odpadních vod vyplývá, že v kalech zůstává zadržen fosfor v množství cca 3 % sušiny kalů. Tato hodnota samozřejmě závisí na požadované koncentraci fosforu na odtoku. [47][53]

Podobnou analýzu můžeme provést u konkrétní ČOV nad 50 tis. ekvivalentních obyvatel (EO).

9 TECHNICKO-EKONOMICKÉ POSOUZENÍ RECYKLACE FOSFORU NA ČISTÍRNĚ ODPADNÍCH VOD NAD 50 TISÍC EKVIVALENTVÍCH OBYVATEL

Při zpracovávání tohoto posouzení jsem čerpala ze zahraniční studie (*Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies – L.Egle [54]*), která popisuje vhodný metodologický přístup ke srovnávacímu, technickému, environmentálnímu a ekonomickému posouzení technologií pro regeneraci fosforu ať už z odpadních vod (kalové vody), čistírenských kalů nebo popela po spalování čistírenských kalů.

Dále jsem využila data z konkrétní ČOV, nad 50 tis. EO s podílem průmyslových vod, v České republice. Vzhledem k ochraně údajů, neuvádím název této ČOV ani podrobnější údaje. Předložená analýza je tedy v zásadě teoretická, byť vychází ze skutečných provozních údajů.

9.1 ZÁKLADNÍ ÚDAJE O STUDII

Pro zpracování studie bylo vybráno 19 technologií pro regeneraci fosforu (Obr. 9.1), které jsou již v úplných nebo pilotních implementacích instalovány a bylo tak možné získat potřebná data pro uplatnění posuzovací metody. Vybrané technologie pokrývají většinu technických principů, na kterých pracují i ostatní vyvíjené technologie.

KALOVÁ VODA	VYHNILÝ KAL	POPÍLEK
REM – NUT (srážení, iontová výměna)	Gifhorn process (mokrý chemický loužení)	AshDec depollution (termochemické čištění)
AirPrex (srážení / krystalizace)	Stuttgart process (mokrý chemický loužení)	AshDec Rhenania (termochemické čištění)
Ostara Pearl Reactor (krystalizace)	PHOXNAN (mokrý oxidace)	PASCH (kyselé chemické loužení)
DHV Crystalactor (krystalizace)	Aqua Reci (mokrý oxidace)	LEACHPHOS (kyselé chemické loužení)
P-RoC (krystalizace)	MEPHREC (tepelné zplyňování)	EcoPhos (kyselé chemické loužení)
PRISA (srážení / krystalizace)		RecoPhos (kyselé chemická extrakce)
		Fertilizer Industry (kyselé chemická extrakce)
		Thermphos (tepelné zpracování)

Obr. 9.1: Vybrané technologie pro studii [54]

(zelená – recyklace z kalové vody, modrá – recyklace z kalů, červená – recyklace z popela po spalování kalů)

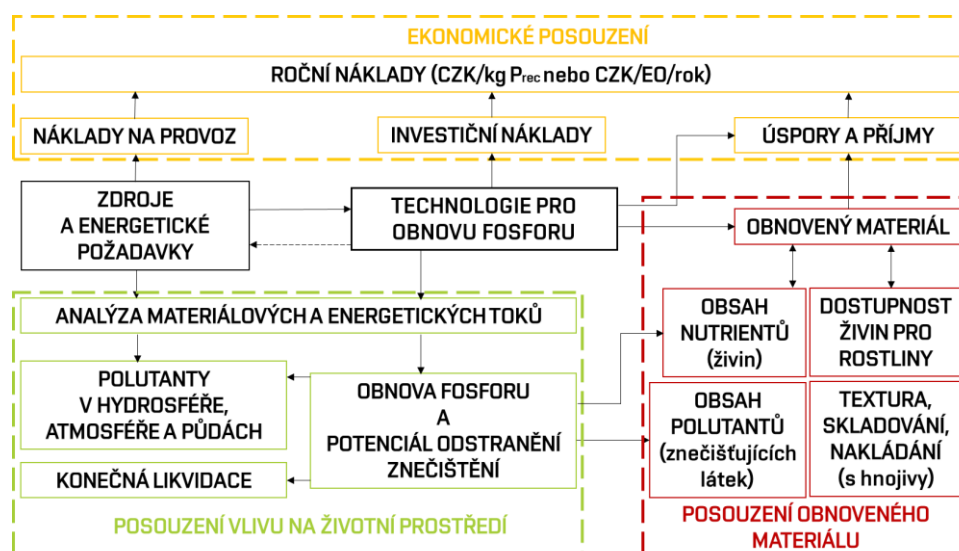
Porovnání technologií bylo provedeno na definované referenční ČOV nad 50 tis. EO v rámci stanovení definovaného referenčního systému, ve kterém byly zavedeny dílčí referenční procesy. Zavedení těchto dílčích procesů je zásadní, jelikož technologie obnovy pracují s různými zdroji fosforu na ČOV (kalová voda, různé druhy kalů atd.). [54]

Všechny předpoklady byly stanoveny za účelem vytvoření referenčního systému typického pro středoevropskou situaci čistíren odpadních vod. Kromě toho byly provedeny analýzy citlivosti, aby bylo možné odhadnout, jak velikost ČOV ovlivňuje celkové výsledky.

Vzhledem k zpříšňování legislativy v rámci přímé zemědělské aplikace čistírenských kalů bylo jako referenční postup úpravy kalu zvoleno tepelné zpracování kalů (zejména spolu-spalování). Výslednými produkty po spolu-spalování jsou odpadní voda, filtrační koláč a upravené spaliny. Vybraným referenčním spalovacím systémem pro mono-spalování je reaktor s fluidním ložem, jehož produktem je práškový popílek. [54]

9.2 POTENCIÁL OBNOVY FOSFORU A ODSTRAŇOVÁNÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK

Ke sledování cesty fosforu a těžkých kovů od zdroje (vstup odpadní vody do ČOV) až po vznik finálního materiálu, odpadu nebo jiných emisí (výstup z ČOV) byla použita metodika analýzy materiálových toků ze stejné zahraniční studie (Obr. 9.2). Tato metoda je vhodná zejména s ohledem na potenciál regenerace fosforu a odstranění znečištění (těžké kovy). Dále lze ilustrovat přímé emise do atmosféry, zemědělské půdy a vodních útvarů.



Obr. 9.2: Metody k posouzení vybraných technologií regenerace fosforu s ohledem na environmentální a ekonomické aspekty a posouzení kvality regenerovaných materiálů [54]

Míra využití recyklace fosforu silně závisí na typu odstraňování fosforu během celého procesu čištění odpadních vod. Čím více fosforu je biologicky odstraňováno, tím vyšší je rychlost opětovného rozpouštění se během anaerobního zpracování kalu, což má za následek zvýšení míry využití výsledného produktu. Proto je nutné instalovat technologie v ČOV s procesy biologického odstraňování fosforu, jelikož míra využití produktu má přímý dopad na ekonomickou účinnost.

Při odstraňování fosforu z odpadních vod se přibližně 90 % fosforu dostává do čistírenských kalů. Po následném spalování kalů se potenciál získání fosforu z popela čistírenských kalů snižuje na asi 87 %.

Potenciál obnovy fosforu, procesů využívající chemické loužení (*Stuttgart, Gifhorn*), dosahuje 45 – 65 % z kalů a 40 – 60 % na přítoku do ČOV. Termickým čištěním dosahuje potenciál 65 - 70 %. To, že záleží na správném výběru technologie (dle potřeby výsledného produktu) poukazují i výsledky procesu *Thermphos*, jehož potenciál obnovy fosforu může být až 95 %, jelikož je výsledným produktem čistý P_4 , který je dále možné využít např. pro průmyslové účely. U technologií získávajících fosfor z kalové vody, je možné dosáhnout výtěžnosti 10 – 25 % (výjimkou je technologie *DHV Crystalactor*, jehož výtěžnost dosahuje až 40 %, ovšem jen u čistíren s biologickým odstraňováním fosforu). U procesů využívajících popel po spalování čistírenských kalů (*AschDec, RecoPhos*) je míra výtěžnosti fosforu kolem 85 %. Výhodou získávání fosforu z popela čistírenských kalů je navíc nezávislé umístění spalovny v areálu ČOV, které umožňuje implementaci centralizovaných a větších regeneračních jednotek. [54]

9.3 CHAREKTER REGENEROVANÝCH PRODUKTŮ

Při regeneraci materiálů a produktů z odpadních vod jsou zásadním aspektem vlastnosti odpadních vod a tím pádem i produktů z nich recyklovaných (ať už jde o kal, těžké kovy, minerály, aj.). Jelikož zemědělství a průmysl vyžadují výrobky s určitými specifikacemi, jedná se zejména o obsah živin a znečišťujících látek v produktech, biologické dostupnosti živin pro rostliny a charakter dalšího nakládání s těmito produkty.

Výsledné regenerované produkty byly ve studii posouzeny vzhledem k účinnosti využití nebo hnojení rostlin ve vztahu k účinnosti komerčního jednoduchého superfosfátového hnojiva. Pokud neexistovaly údaje o určitých materiálech, byla použita data z podobného typu materiálu. U regenerovaných produktů s přímou průmyslovou aplikací, jako je například kyselina

fosforečná HCl, byla provedena kvalitativní posouzení s ohledem na jejich vhodnost pro průmyslové využití.

S ohledem na obsah znečišťujících látek ve výsledných produktech byly porovnány mezní hodnoty znečišťujících látek s příslušnými národními vyhláškami o hnojivech. Uvažovali se tyto těžké kovy: arsen (As), kadmium (Cd), chrom (Cr), měď (Cu), rtuť (Hg), nikl (Ni), olovo (Pb) a zinek (Zn). Zde byl proveden i výpočet maximálního počtu let, kdy je možné aplikovat regenerovaný materiál na půdu o výměře 1 ha. [54]

9.4 VÝPOČTY NÁKLADŮ NA TECHNOLOGIE

Ekonomické výpočty jsou založeny na nastavení parametrů ČOV pro regeneraci fosforu z kalové vody a čistírenských kalů, jelikož tyto technologie musí být implementovány přímo na ČOV, kde je kal produkován. Technologie obnovy mohou být aplikovány na ČOV s více než 100 000 EO, aby se pořízení technologie vyplatilo a recyklace fosforu byla proveditelná. Pro regeneraci fosforu z popela čistírenských kalů se nabízí transportovat a zpracovávat kal v centralizovaných závodech, kvůli požadavkům kladených na spalovny s vysokým výkonem.

Ekonomické výpočty pro regeneraci fosforu z popela čistírenských kalů jsou založeny na kapacitě 15 000 megagramů popela za rok (Mg/rok), což odpovídá asi 1,75 mil. EO/rok. [54]

9.5 ROČNÍ NÁKLADY NA TECHNOLOGIE

Roční náklady se skládají z kapitálových, tj. investičních a provozních nákladů. Investiční náklady se počítají pomocí anuitní metody, přičemž se tedy investiční náklady vynásobí faktorem anuity AF, který se vypočítá ze vztahu uvedeného níže (9.1.1). Údaje o investičních nákladech jsou zjištěny ze studií proveditelnosti nebo z přímého kontaktu s provozovateli pilotních nebo komerčních zařízení. Výpočet faktoru anuity zahrnuje i úrokovou sazbu 5 % (pokud provozovatelé zařízení neposkytují jiné informace). Předpokládaná životnost se udává, pokud není známo jinak, 15 let (pro stavební inženýrství).

$$AF = i * (1 + i)^n / (1 + i)^n - 1 \quad (9.1.1)$$

Pozn.: i = úroková míra

n = očekávaná doba použitelnosti

Provozní náklady zahrnují náklady na údržbu (není-li známo jinak - 1% investičních nákladů), náklady na zaměstnance (50 000 EUR/rok, což je zhruba 1 330 000 CZK/rok) a náklady na odstranění vzniklých odpadů. [54]

9.5.1 Porovnání jednotlivých technologií

Nejdražší technologií, s ohledem na 1 kg regenerovaného fosforu a 1 kg EO/rok, je technologie *REM-NUT*. Na základě implementace v definovaném referenčním systému je třeba zvážit dodatečné náklady k investici v rozmezí 50 – 65 %. S ročními náklady 13 – 40 CZK/EO/rok jsou procesy *AirPrex*, *DHV Crystalactor*, *Ostara*, *PRISA* a *P-RoC* výrazně levnější. Implementace technologie *AirPrex* pro regeneraci rozpuštěného dostupného fosforu přímo z vyhnívaného kalu vede k úsporám díky sníženému zpětnému toku nutrientů a zlepšenému odvodnění kalu. Spolu s tržbami z prodeje produktů je tato technologie ekonomicky zisková, jelikož výnosy a úspory převyšují roční náklady. V případě nejlepšího scénáře mohou být náklady sníženy o 6 % ve srovnání s referenčním systémem. Implementací technologií *Ostara*, *PRISA* a *P-RoC* lze zpětný tok nutrientů také významně snížit. S přihlédnutím k těmto úsporám, maximálním výnosům z prodeje produktů a implementaci této technologie ve větší ČOV - výnosy a úspory převyšují roční náklady. Ve vztahu k nákladům na referenční systém jsou možné úspory 1 – 2 %. Naopak, kvůli vysokým investičním nákladům a velké poptávce po zdrojích, technologie *DHV Crystalactor* nepracuje ekonomicky výhodně, a to ani při maximálních příjmech, maximálních úsporách a navýšení výrobního závodu na 500 000 EO.

Byly také prokázány vysoké roční náklady na procesy *Aqua Reci* a *MEPHREC*, avšak díky využití energetického potenciálu kalu lze snížit náklady pro celý procesní řetězec. Proto je za výhodných podmínek možné dosáhnout kladného ekonomického výsledku. Avšak zejména u těchto technologií je nejistota ve výpočtu nákladů zvláště vysoká, protože údaje o energetické náročnosti podléhají vysoké míře nejistoty.

Technologie založené na mokré chemické extrakci (*Gifhorn* a *Stuttgart*) jsou drahé a ve srovnání s definovaným referenčním systémem zvyšují náklady až o 20 – 50 %, což je způsobeno hlavně nutností dávkování chemikálií. [54]

9.6 ÚSPORY A PŘÍJMY

Uvažované úspory zahrnují např. snížení nákladů na likvidaci kalu, v důsledku jeho odvodnění a hygienizace, a na jeho manipulaci.

Aby se zohlednily příjmy z obnovených materiálů, je třeba vzít v úvahu velké nejistoty. Hodnota regenerovaného materiálu se vypočítá vynásobením výživných složek (P, N, Mg a Ca) jejich společnou tržní hodnotou (P: 45 CZK/kg, N: 29 CZK/kg, Mg: 8 CZK/kg a Ca: 3 CZK/kg). Kromě výnosů za nutrienty se připisují i příjmy z výroby energie (teplo a elektřina), které jsou produkovány během procesů zpracovávání např. kalů (spalování). [54]

9.7 ENERGETICKÁ BILANCE ČOV

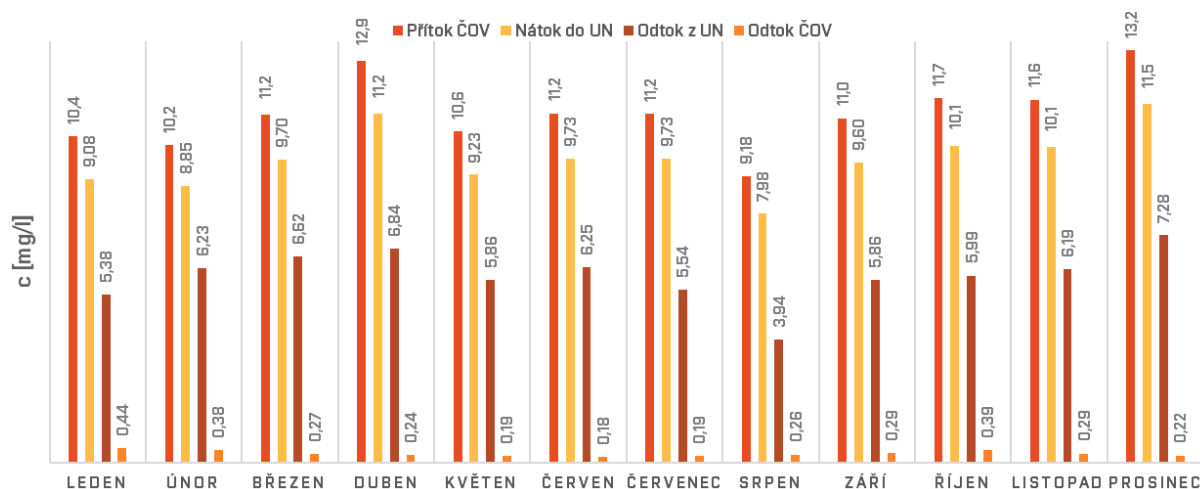
Čistírny odpadních vod jsou majoritním spotřebitelem elektrické energie většiny měst a obcí. Celková spotřeba elektrické energie, určená pro všechny ČOV v ČR, je odhadována na 450 mil. kWh/rok. Cena energie je součástí celkových provozních nákladů a je tedy snaha o její snižování. V souvislosti s rostoucími cenami elektrické energie a s blížícím se ukončením poskytování dotací se provozovatelé ČOV dostávají do střetu zájmů.

Čistírny odpadních vod o velikosti nad 10 tis. EO jsou zařízení, které jsou schopna pokrýt spotřebu energie vlastními zdroji, popřípadě energii ukládat do externích subjektů. Kromě bilance elektrické energie, je také zapotřebí provést bilanci tepelné energie.

Na dobře konfigurovaných a provozovaných čistírnách, se specifická spotřeba elektrické energie pohybuje v rozmezí od 20 do 45 kWh/EO/rok. Obecně platí že, čím je ČOV menší, tím je specifická spotřeba elektrické energie vyšší. To však neplatí vždy, jelikož nezáleží jen na velikosti ČOV, ale také na jejím celkovém návrhu. [55]

9.8 POTENCIÁL ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU NA KONKRÉTNÍ ČOV V ČR

Z dat, které mi byly poskytnuty lze zjistit teoretický potenciál výtěžnosti fosforu. Na následujícím grafu (Graf 9.2) vidíme koncentrace fosforu obsaženého v odpadních vodách za jednotlivé měsíce roku 2019 v jednotlivých profilech technologické linky ČOV. Je patrné, že tyto koncentrace v průběhu roku kolísají – to je způsobeno hlavně kvalitou odpadní vody, která na ČOV přitéká. Značný pokles koncentrace fosforu nastává mezi odtokem z usazovacích nádrží (UN) a odtokem z čistírny, kde je odstraněna největší koncentrace fosforu – průměrně až 95 %. Většina fosforu se koncentruje do čistírenských kalů, a proto je největší potenciál recyklace fosforu právně z nich.

Graf 9.1: Koncentrace fosforu v jednotlivých profilech technologické linky ČOV za rok 2019

Průměrné hodnoty koncentrací a množství bilance odpadních vod za rok 2019 jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 9.1).

Tab. 9.1: Přehled průměrných ročních koncentrací a množství bilance fosforu na ČOV

Odpadní voda	Průměrná koncentrace fosforu [mg/l]	Průměrná množství bilance [t]
na přítoku do ČOV	11,20	15,30
na nátoku do UN	9,73	13,30
na odtoku z UN	6,00	8,19
na odtok z ČOV	0,28	0,38

9.8.1 Recyklace fosforu z odvodněného kalu

Pokud vezmeme v úvahu znovuzískávání fosforu z odvodněného stabilizovaného kalu, kterého čistírna ročně vyprodukuje 16 699 t dostáváme se na potenciál výtěžnosti fosforu kolem 3,5 % (Tab. 9.2).

Tab. 9.2: Potenciál výtěžnosti fosforu z odvodněného stabilizovaného kalu

Množství kalu za rok [t]	16 699
Průměrné množství fosforu v sušině kalu za rok [t]	589
Průměrná koncentrace fosforu v sušině kalu [mg/kg suš.]	35 265

9.8.2 Recyklace fosforu z fugátu odvodněného kalu

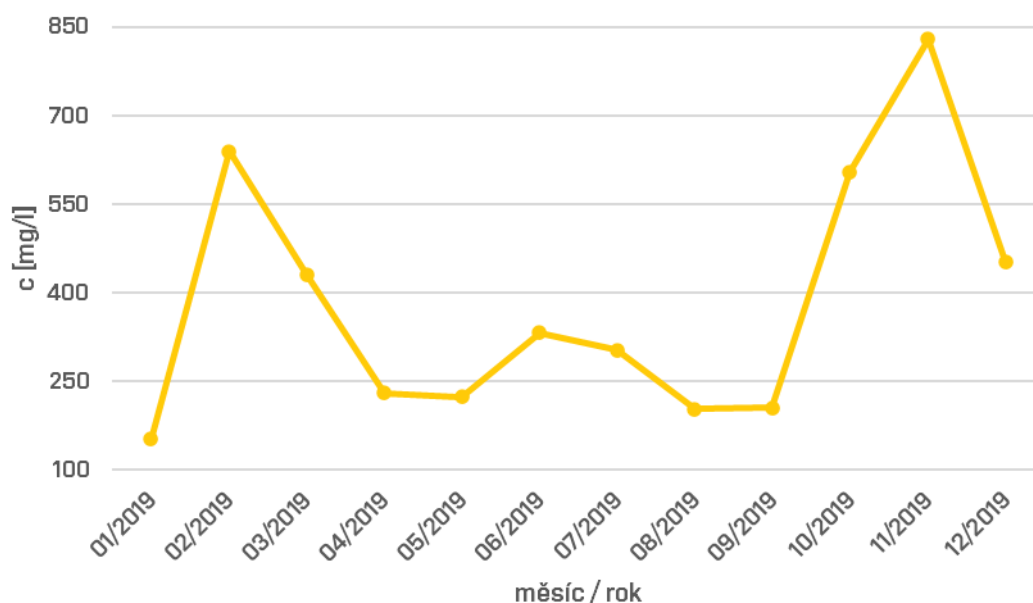
Pokud se podíváme na možnost recyklace fosforu z fugátu, který získáváme po odvodnění kalu, zjistíme, že potenciál výtěžnosti se pohybuje kolem 3,12 %, což není oproti potenciálu výtěžnosti z kalů (3,5 %) málo.

Tab. 9.3: Potenciál výtěžnosti fosforu z fugátu

Množství fugátu za rok [m³]	198 437
Průměrná koncentrace fosforu ve fugátu za rok [t]	384
Průměrné množství fosforu ve fugátu [t]	6,2

Zde stojí za zmínku to, že koncentrace fosforu ve fugátu v průběhu roku hodně kolísají (Graf 9.2). Tato koncentrace závisí na „čistotě“ fugátu, tedy na tom, kolik nerozpuštěných látek se ve fugátu nachází. I tento fakt by se při návrhu technologie pro recyklaci fosforu musel zvážet.

Graf 9.2: Koncentrace fosforu ve fugátu v průběhu roku 2019

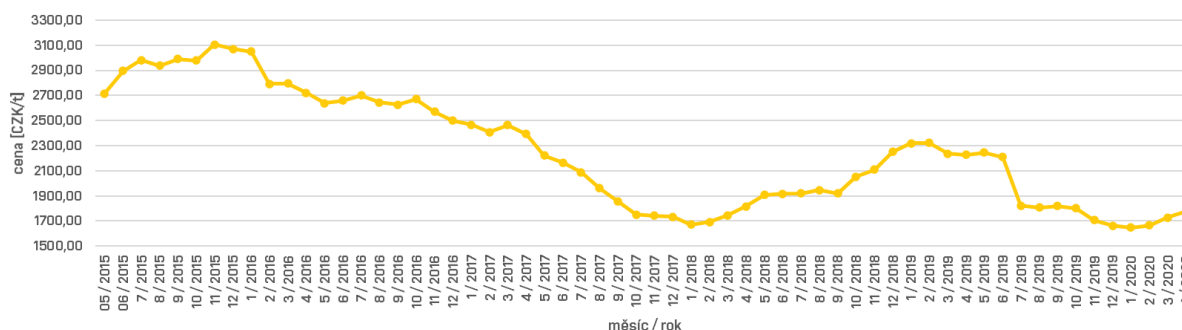


9.9 CENA FOSFORU

Na následujícím grafu (Graf 9.3) je zobrazen vývoj ceny fosforu od roku 2015 po duben tohoto roku. Z dlouhodobějšího hlediska je vidět, že cena fosforu od roku 2015 poklesla skoro

na polovinu. Momentálně je tedy výhodnější koupit fosfor vytěžený, než pořizovat a zavádět nákladné technologie pro jeho recyklaci.

Graf 9.3: Vývoj ceny fosforu za 5 let [56]



9.10 ZÁVĚR ANALÝZY

Na ČOV, ze které jsem čerpala určitá data, se stabilizovaný odvodněný kal nespaluje. Používá se především na rekultivace, nebo se aplikuje na zemědělskou půdu. Čistírna také využívá bioplyn získávaný z vyhnívacích nádrží se zahuštěným kalem, který pomocí kogeneračních jednotek přeměňuje na elektrickou energii, kterou využívá pro potřeby ČOV.

Ze studie je patrné, že největší potenciál znovuzískání fosforu je z popela po spalování čistírenských kalů. Vzhledem k tomu, že čistírna nemá spalovnu, bylo by ekonomicky náročné pořizovat drahé technologie. Ovšem pokud by se zvážily i potenciální příjmy z prodeje nutrientů a např. i využití elektrické energie, mohla by v budoucnu nějaká z technologií uspět.

10 ZÁVĚR

Recyklace fosforu je výzvou do budoucna, jelikož se předpokládá v následujících 30 letech úplné vytěžení všech těžitelných zásob fosfátových rud.

Bez fosforu nemůžeme existovat - je hlavní složkou hnojiv, ze kterých se dostává do půdy a následně do rostlin, které potom konzumují živočichové, tedy i my, lidé. Nedostatek fosforu povede ke skokovému nárůstu cen hnojiv, a tedy i potravin. To může vést k sociálním nepokojům nebo válkám o tuto surovinu. Tato problematika vyžaduje nastavení dlouhodobější koncepce, která by jednak byla schopna zabezpečit recyklaci tohoto kritického materiálu a také byla schopna chránit povrchové vody, v nichž se špatným komplexním managementem objevují stále větší koncentrace fosforu, které mají zpravidla škodlivý efekt (eutrofizace vod).

Zásadními problémy při recyklaci fosforu z odpadních vod a čistírenských kalů jsou hlavně nízká koncentrace přítomného fosforu a zároveň jejich další znečištění, ať už biologické nebo těžkými kovy. V neposlední řadě se řeší i výskyt sloučenin fosforu s nízkou biologickou dostupností pro rostliny, protože je důležité dodat rostlinám fosfor (i ostatní živiny) ve formě, kterou dokážou přijmout a zpracovat.

Závěry technicko-ekonomické studie, která obsahuje obecné zhodnocení kladů a záporů procesů, které se využívají při separaci fosforu z odpadních vod a čistírenských kalů, je zřejmé, že při jejich zavádění bude rozhodující především pořizovací cena technologie. Na druhou stranu většinou zrovna ty nákladnější procesy, jako např. recyklace fosforu termickým zpracováním popela z čistírenských kalů nebo termochemická transformace, vykazují mnohem vyšší stupeň zachycení fosforu, podstatně nižší objemy odpadů, simultánní využití energie kalů a také třeba zneškodnění polutantů. Srážecí procesy jsou méně ekonomicky náročné (i přes nutnost dávkování chemikálií), avšak jsou schopné zachytit pouze cca 40 – 60 % fosforu.

V současné době existuje poměrně široká škála technologických řešení, z nichž všechny mají své klady a zápory a žádná technologie nevyčnívá jako jednoznačně nejlepší řešení. Řada z nich se již prosadila v průmyslovém měřítku a trh pravděpodobně vybere vhodné recyklační technologie do budoucna. Zároveň existuje množství dalších potenciálních zdrojů fosforu, kde je možné zkoušet i technologie nové.

V České republice zůstává problematika recyklace fosforu prozatím na pokraji zájmu, ale díky programům a podpoře Evropské unie se vývoj nových technologií pro recyklaci fosforu a zlepšování stávajících neustále žene dopředu.

11 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SÝKOROVÁ, Eva, Jiří WANNER a Ondřej BENEŠ. ANALÝZA ZNOVUZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU SRÁŽENÍM STRUVITU Z KALOVÝCH VOD NA VYBRANÝCH ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD. Chemické Listy [online]. 2014(108), 610-614 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_06_610-614.pdf
- [2] HOLBA, Marek a Michal DOŠEK. POTŘEBA RECYKLACE FOSFORU [online]. 2016, [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/309.pdf>
- [3] Phosphorus: DG ENTR Introduction Paper [online]. 2013 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/transparency/regexpert/index.cfm?do=groupDetail.groupDetailDoc&id=13639&no=26>
- [4] Periodic Table. Wwww.rsc.org [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/15/phosphorus>
- [5] Chemie. Http://ucebnicechemie.wz.cz/ [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://ucebnicechemie.wz.cz/index.php?prvek=fosfor>
- [6] Britannica. Wwww.britannica.com [online]. 2017 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element>
- [7] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. Aplikovaná a technická hydrobiologie [online]. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003 [cit. 2020-05-26]. ISBN 80-708-0521-8.
- [8] PITTER, Pavel. Hydrochemie [online]. 3. přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999 [cit. 2020-05-26]. ISBN 80-708-0340-1.
- [9] Fosfor je nutný, jeho nadbytek však nebezpečný. Wwww.rosenpharma.cz [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: www.rosenpharma.cz/fosfor-je-nutny-jeho-nadbytek-vsak-nebezpecny
- [10] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2019: PHOSPHATE ROCK [online]. In: . 2019, 122 - 123 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-phosp.pdf>

- [11] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020: PHOSPHATE ROCK [online]. In: . 2020, 122 - 123 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
- [12] Západní Sahara. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 - [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Z%C3%A1padn%C3%AD_Sahara#cite_note-12
- [13] KOSOURL, Dušan, Marek HOLBA, Jindřich DURAS a Vladimír KOČÍ. Fosforová platforma v České republice. Vodní hospodářství [online]. 2019 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://vodnihospodarstvi.cz/fosforova-platforma-v-ceske-republice/>
- [14] The Phosphorus Paradox [online]. In: 2015 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://vimeo.com/111888089>
- [15] About the European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP). [Www.phosphorusplatform.eu](http://www.phosphorusplatform.eu) [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.phosphorusplatform.eu/platform/about-espp>
- [16] HLAVÍNEK, P.; MIČÍN, J.; PRAX, P.; MIFEK, R.; HLUŠTÍK, P. Stokování a čištění odpadních vod. Stokování a čištění odpadních vod. 1. Brno: VUT v Brně, FAST, 2006. [cit. 2020-05-26] p. 1-274.
- [17] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. Chemie a technologie vody. Brno: NOEL 2000, 1996. [cit. 2020-05-26]. ISBN 80-860-2013-4.
- [18] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.: Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: . 2015. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>. [cit. 2020-05-26]
- [19] HLAVÍNEK, Petr. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD – MODERNÍ METODY ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD S OHLEDEM NA ELIMINACI DUSÍKU A FOSFORU: přednáška č. 9. FAST VUT Brno. [cit. 2020-05-26]
- [20] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ: Celkový fosfor. [Www.irz.cz](http://www.irz.cz) [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/node/124#voda>

- [21] SÝKOROVÁ, E., J. WANNER a O. BENEŠ. Analýza znovuzískání fosforu srážením struvitu z kalových vod na vybraných čistírnách odpadních vod. [cit. 2020-05-26] Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_06_610-614.pdf
- [22] Hlavínek P., Mičín J., Prax P.: Příručka stokování a čištění, [cit. 2020-05-26]. ISBN 80-86020-30-4, NOEL 2000, Brno 2001
- [23] CHUDOBA, Jan, Michal DOHÁNYOS a Jiří WANNER. Biologické čištění odpadních vod. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1991. [cit. 2020-05-26]. ISBN 80-03- 00611-2
- [24] FOLLER, Jan. Třetí stupeň čištění. Vodní hospodářství [online]. 2019 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://vodnihospodarstvi.cz/treti-stupen-cistení/>
- [25] HOLBA, Marek. Vhodné technologie recyklace fosforu z povrchových a odpadních vod. <https://www.tzb-info.cz/> [online]. 2/2011 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/7128-vhodne-technologie-recyklace-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>
- [26] ŠYC, Michal, Petra KAMENÍKOVÁ, Matěj KRUML, Jiří SOBEK, Michael POHOŘELÝ, Karel SVOBODA a Miroslav PUNČOCHÁŘ. Možnosti recyklace fosforu z čistírenských kalů [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/prispevky/036.pdf>
- [27] DE BASHAN, Luz E. a Yoav BASHAN. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003) [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com>
- [28] Alamine 366: www.cognis.com [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: [https://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/55FCA1D64FAD481AC125757700445227/\\$File/ALAMINE_r__336_E.pdf](https://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/55FCA1D64FAD481AC125757700445227/$File/ALAMINE_r__336_E.pdf)
- [29] Princip elektrodialýzy [online]. In: . Ústav makromolekulární chemie AV ČR, 2008 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: http://www.imc.cas.cz/cz/umch/o_membr.html
- [30] Zpracování kalů: Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů [online]. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/index.html>

- [31] HOLBA, Marek, Miroslav PLOTĚNÝ, Eliška MARŠÁLKOVÁ a Blahoslav MARŠÁLEK. KLADY A ZÁPORY TECHNOLOGICKÝCH PROCESŮ PRO RECYKLACI A ODSTRANĚNÍ FOSFORU Z POVRCHOVÝCH A ODPADNÍCH VOD [online]. 11.3.2012 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.asio.cz/cz/79.klady-a-zapory-technologickych-procesu-pro-recyklaci-a-odstraneni-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>
- [32] BERÁNKOVÁ, Martina. Odpadní voda – odpad nebo poklad? Wwww.vtei.cz/ [online]. 6.4.2016 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.vtei.cz/2016/04/odpadni-voda-odpad-nebo-poklad/>
- [33] Scheidingstoilet [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.saniwijzer.nl/technieken/inzameling-afvalwater/gemengde-toiletten/scheidingstoilet-no-mix>
- [34] Roediger NoMix toilet. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Roediger_NoMix_toilet_\(3331066762\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Roediger_NoMix_toilet_(3331066762).jpg)
- [35] EL-NAGGAR, Ali et al. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. Geoderma [online]. 1 March 2019, (337) [cit. 2020-05-26]. ISSN 0016-7061. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/>
- [36] RAČEK, Jakub, Jan ŠEVČÍK, Tomáš CHORAZY, Petr HLAVÍNEK a Jiří KUČERÍK. Zpracování čistírenských kalů prostřednictvím mikrovlnné pyrolýzy. Vodní hospodářství [online]. 2018(1.), 16 - 19 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: http://www.vodnihospodarstvi.cz/ArchivPDF/vh2018/vh_01-2018.pdf
- [37] Český statistický úřad: Produkce, využití a odstranění odpadu a produkce druhotných surovin v roce 2018 [online]. In: [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <http://www.caoh.cz/data/action/odpady-csu-za-rok-2018.pdf>
- [38] POTRAVINOVÝ ODPAD. Wwww.trideniodpadu.cz [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/potravinarsky-odpad>
- [39] WRANOVÁ, Zuzana. ZNOVUZÍSKÁNÍ FOSFORU Z ODPADNÍCH VOD. Ostrava, 2017. DIPLOMOVÁ PRÁCE. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. Vedoucí práce Ing. Jitka Chromíková, Ph.D.

- [40] Ministerstvo životního prostředí: Kaly z čistíren odpadních vod [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/kaly_cistiren_odpadnich_vod
- [41] VÍTĚZ, Tomáš a Bořivoj GRODA. Čištění a čistírny odpadních vod. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2008. ISBN 978-80-7375-180-7.
- [42] KUTIL, Josef a Michal DOHÁNYOS. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu-2>
- [43] ZIDEK, Michal. Posouzení budoucího vývoje zpracování kalu na ČOV Modřice. Brno, 2017. DIPLOMOVÁ PRÁCE. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.
- [44] SLAVÍČKOVÁ, Kateřina a Marek SLAVÍČEK. Vodní hospodářství obcí 1: úprava a čištění vody. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2006. ISBN 80-010-3534-4.
- [45] KÁRA, Jaroslav. Výroba a využití bioplynu v zemědělství. Praha: VÚZT, 2007. ISBN 978-80-86884-28-8.
- [46] Dekantační odstředivka. In: Wwww.asio.cz [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://www.google.com/search?q=dekanta%C4%8Dn%C3%AD+odst%C5%99edivky+asio&sxsrf=ALeKk02z-KAk_zcM0MqfQVAzGHssUdBZzw:1590508955007&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiUrZnK89HpAhUZDGMBHfqfDuIQ_AUoAnoECAsQBA&biw=852&bih=827&dpr=1.13#imgrc=SB4DpbP13wYmSM
- [47] Český statistický úřad: Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2018 [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2018>
- [48] Vzácných zemin element - Rare-earth element. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: https://cs.qwe.wiki/wiki/Rare-earth_element
- [49] Cirkulární ekonomika. Institut cirkulární ekonomiky [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://incien.org/cirkularni-ekonomika/>

- [50] CIRCULAIRE ECONOMIE & MILIEU: VERDUURZAMING RICHTING GEVEN EN VERSNELLEN. TNO innovation for life [online]. [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.tno.nl/nl/aandachtsgebieden/circulaire-economie-milieu/>
- [51] Fosfor. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <https://hy.wikipedia.org/wiki/%D5%96%D5%B8%D5%BD%D6%86%D5%B8%D6%80#/media/%D5%8A%D5%A1%D5%BF%D5%AF%D5%A5%D6%80:Phospho mby.jpg>
- [52] ŠYC, Michal, Matěj KRUML, Michael POHOŘELÝ, Karel SVOBODA a Miroslav PUNČOCHÁŘ. Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů [online]. [cit. 2020-05-27]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2016/prispevky/304.pdf>
- [53] HARTIG, Karel, Milan MORAVEC a Soňa JONÁŠOVÁ. Cirkulární ekonomika ve vodním hospodářství. *Vodní hospodářství* [online]. 2018(4.) [cit. 2020-05-28]. Dostupné z: <http://vodnihospodarstvi.cz/cirkularni-ekonomika/?highlight=recyklace%20fosforu>
- [54] EGGLE, L., H. RECHBERGER, J. KRAMPE a M. ZESSNER. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies [online]. 2016, , 522-542 [cit. 2020-06-03]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716314656#s0070>
- [55] POLLERT, Jaroslav, Jaroslav POLLERT ML., Miroslav KOS, Vojtěch DOLEŽAL a Jakub DOLEŽAL. Smart Regions – Buildings and Settlements Information Modelling, Technology and Infrastructure for Sustainable Development
- [56] Index mundi: Rock Phosphate Monthly Price - US Dollars per Metric Ton [online]. [cit. 2020-06-04]. Dostupné z: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate>

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1: Průměrná koncentrace fosforečnanů v jednotlivých typech vod [8]	12
Tab. 2.2: Zásoby fosfátu ve světě [10][11]	14
Tab. 3.1: Limit pro koncentraci fosforu v odpadních vodách vypouštěných z komunálních čistíren odpadních vod [18]	20
Tab. 5.1: Zastoupení hlavních živin v jednotlivých druzích vod [32].....	30
Tab. 7.1: Složení primárního kalu [41].....	35
Tab. 7.2: Složení sekundárního kalu [41]	36
Tab. 7.3: Orientační hodnoty střední doby zdržení pro přerušovaně provozované zahušťovací nádrže dle ČSN 75 6401 [30].....	39
Tab. 7.4: Produkce kalů a jejich zpracování v ČR za rok 2018 [47].....	45
Tab. 9.1: Přehled průměrných ročních koncentrací a množstevní bilance fosforu na ČOV	60
Tab. 9.2: Potenciál výtěžnosti fosforu z odvodněného stabilizovaného kalu	60
Tab. 9.3: Potenciál výtěžnosti fosforu z fugátu.....	61

SEZNAM GRAFŮ

Graf 2.1: Světové zásoby fosfátu [11]	15
Graf 7.1: Zneškodňování kalů v letech 2014 – 2018 [47]	45
Graf 7.2: Přehled způsobů využití kalů v ČR v roce 2018 [47]	46
Graf 9.1: Koncentrace fosforu v jednotlivých profilech technologické linky ČOV za rok 2019	60
Graf 9.2: Koncentrace fosforu ve fugátu v průběhu roku 2019	61
Graf 9.3: Vývoj ceny fosforu za 5 let [56]	62

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1: Modifikace fosforu – zleva: bílý, červený a kovový fosfor [51].....	11
Obr. 4.1: Princip biologického odstraňování fosforu [22].....	22
Obr. 4.2: Aplikace srážedla na čistírně odpadních vod [19].....	25
Obr. 5.1: Princip elektrodialýzy [29].....	29
Obr. 5.2: NO-MIX-WC [34].....	30
Obr. 7.1: Schéma kalového hospodářství na ČOV [43]	37
Obr. 7.2: Přehled jednotlivých zón v zahušťovací nádrži [30]	38
Obr. 7.3: Schéma gravitační zahušťovací nádrže [30]	40
Obr. 7.4: Strojní vybavení nádrží ATS [30]	42
Obr. 7.5: Zjednodušené schéma anaerobní fermentace organických látek [45]	43
Obr. 7.6: Schéma dekantační odstředivky [46].....	44
Obr. 7.7: Zdroje fosforu na ČOV [31].....	47
Obr. 7.8: Přehled procesů recyklace fosforu z kalové vody, kalu a popílku [31]	48
Obr. 8.1: Rozdíl mezi cirkulární a lineární ekonomikou [49].....	51
Obr. 9.1: Vybrané technologie pro studii [54]	54
Obr. 9.2: Metody k posouzení vybraných technologií regenerace fosforu s ohledem na environmentální a ekonomické aspekty a posouzení kvality regenerovaných materiálů [54] ..	55

SUMMARY

Phosphorus recycling is a challenge for the future because it is expected complete extraction of recoverable reserves of phosphate rocks in the next 30 years.

We cannot exist without phosphorus - it is the main component of fertilizers, from which it gets into the soil and then into plants, which are eaten by animals and also humans. Deficit of phosphorus will lead to a dramatic increase in the prices of fertilizers, and therefore food. This can lead to social unrest or wars over this essential raw material. This problem requires the adjustment of a longer-term concept, which would be able to ensure the recycling of this critical material and also be able to protect surface waters, where poor complex management occurs increasing concentrations of phosphorus, which usually have a detrimental effect (water eutrophication).

Important problems in the recycling of phosphorus from wastewater and sewage sludge are mainly the low concentration of phosphorus present and pollution, whether biological or heavy metals. Also the occurrence of the phosphorus compounds having low bioavailability is being solved, because the necessary nutrients must be supplied to the plants in a form that they can absorb and process.

In the general evaluation of the pros and cons of processes used in the separation of phosphorus from wastewater and sewage sludge, the acquisition cost of technology is decisive - on the other hand, most expensive processes, such as phosphorus recycling by thermal treatment of ash from sewage sludge or thermochemical transformation, show a much higher degree of phosphorus interception, significantly lower volumes of waste, simultaneous use of sludge energy and also the disposal of pollutants. Precipitation processes are less economically demanding (despite the need of using chemicals), but they can get only about 40 – 60 % of phosphorus.

Nowadays, there is quite a wide range of technological solutions, all of which have their pros and cons, and no technology stands out as clearly the best solution. Many of them have already established themselves on an industrial scale and the market will probably choose suitable recycling technologies for the future. At the same time, there are several other potential sources of phosphorus where new technologies can be tested.

In the Czech Republic, the issue of phosphorus recycling remains on the verge of interest for now, but thanks to European Union programs and support, the development of new

technologies for phosphorus recycling and the improvement of existing ones is constantly advancing.