



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

POKLAD V KALU: INOVACE V OBLASTI ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU Z POPELA POMOCÍ BIOLOGICKÉHO LOUŽENÍ

TREASURE IN THE SLUDGE: PHOSPHORUS RECOVERY THROUGH ASH BIOLEACHING INNOVATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Taťána Černova

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Studentka: **Tatána Černova**
Studijní program: Základy strojního inženýrství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.**
Akademický rok: 2024/25

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Poklad v kalu: Inovace v oblasti získávání fosforu z popela pomocí biologického loužení

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nedostatek fosforu, zejména v souvislosti s jeho těžbou a zdroji v Evropě, je stále větším problémem. Fosfor je pro zemědělství klíčovým prvkem, protože je základní složkou hnojiv, což je pro výrobu potravin nezbytné. Většina světových zásob fosforu však pochází z několika zemí, především z Maroka a Číny. V Evropě představuje závislost na dovozu fosforu ekonomická a strategická rizika.

Evropská unie se snaží tento problém strategicky řešit podporou recyklace fosforu a snižováním množství odpadu. Z těchto důvodů je fosfor od roku 2014 uváděn v seznamu kritických surovin EU a existují už několik let snahy o zpětné získávání fosforu z čistírenských kalů.

V Česku bude využití kalů v zemědělství v důsledku přísnějších právních předpisů brzy omezeno, nebo zcela zakázáno, a tím vzniká tlak na jiné zpracování čistírenských kalů. A zde je myšleno především jejich termické využití. Koncentrace fosforu v čistírenském kalu se pohybuje od 2 do 4 % hm. v sušině kalu.

Jenou z inovativních možností by bylo získávat fosfor z popela kalů bio-loužením. Cílem práce je prozkoumat aktuální stav této problematiky a přispět k řešení této palčivé problematiky.

Cíle bakalářské práce:

- a) Fosfor jako zdroj pro výrobu hnojiv, lokalizace zdrojů fosforu a jeho dostupné množství
- b) Čistírenské kaly jako možný zdroj odpadního fosforu pro jeho recyklaci
- c) Techniky a metody získávání fosforu z čistírenských kalů obecně
- d) Možnosti využití popelů kalů ČOV jako zdroje pro recyklaci fosforu
- e) Techniky bio-loužení popelů kalů ČOV jako následného kroku recyklace
- f) Propojení přípravy popelů kalů ČOV termickou cestou s procesem bio-loužení – možnosti aditivace kalů pro zlepšení procesu
- g) Přehled existujících provozů využívajících popely kalů ČOV jako zdroj fosforu pro recyklaci
- h) Zhodnocení rešeršně získaných poznatků.

Seznam doporučené literatury:

Catalogue of Nutrient Recovery Technologies. Phosphorusplatform [online]. 2023, 2011-2023 [cit. 2023-09-15]. Dostupné z: <https://phosphorusplatform.eu/activities/p-recovery-technology-inventory>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2024/25

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá problematikou recyklace fosforu s důrazem na využití popela z čistírenských kalů jako sekundární zdroj této suroviny. Je nastíněna současná situace ohledně zdrojů fosforu a mezinárodní snahy o efektivnější získávání z druhotných surovin, a to s ohledem na stávající legislativní omezení jeho zemědělského využití v České republice. Klíčovou součástí této práce je průzkum a analýza metod využívaných k získávání fosforu, s důrazem na metodu bio-loužení jako perspektivní metodu pro extrakci fosforu. V rámci rešerše jsou také zvažovány možnosti aditivace kalů pro zlepšení celkového procesu. Práce rovněž poskytuje přehled o existujících provozech, které se zabývají recyklací fosforu. Závěrečná část se věnuje shrnutí poznatků a diskuzi o dalším výzkumném potenciálu v této oblasti.

ABSTRACT

The bachelor's thesis addresses the issue of phosphorus recycling, with a focus on utilizing ash from sewage sludge as a secondary source of this raw material. It outlines the current situation regarding phosphorus sources and international efforts aimed at more efficient recovery from secondary materials, taking into account existing legislative restrictions on its agricultural use in the Czech Republic. A key part of the thesis is the exploration and analysis of methods used for phosphorus recovery, with an emphasis on bio-leaching as a promising technique for phosphorus extraction. The literature review also considers the potential for sludge additive treatment to improve the overall process. Furthermore, the thesis provides an overview of existing facilities engaged in phosphorus recycling. The final section summarizes the findings and discusses further research potential in this field.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fosfor, recyklace, čistírenský kal, popel, bio-loužení, hnojivo, biodostupnost

KEYWORDS

Phosphorus, recycling, sewage sludge, ash, bioleaching, fertilizer, bioavailability

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

ČERNOVA, Taťána. *Poklad v kalu: Inovace v oblasti získávání fosforu z popela pomocí biologického loužení*. Online, bakalářská práce. Vladimír BRUMMER (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/165679>. [cit. 2025-05-23].

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci „Inovace v oblasti získávání fosforu z popela pomocí biologického loužení“ vypracovala samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Brummera, Ph.D. s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu použitých zdrojů, a s využitím nástrojů generativní umělé inteligence v souladu s principy akademické integrity.

V Brně dne 23.05.2025

.....

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat panu Ing. Vladimíru Brummerovi Ph.D za skvělé vedení bakalářské práce, za všechnen jeho čas, rady a trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat mé rodině za všechnu podporu během psaní této práce i celé doby studia.

OBSAH

ÚVOD	6
1 DEFINICE A VYMEZENÍ POJMŮ	7
1.1 ČISTÍRENSKÝ KAL	7
1.2 BIO-LOUŽENÍ	7
1.3 BIOLOGICKÁ DOSTUPNOST FOSFORU	7
1.4 POPEL ZE SPALOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ	7
2 FOSFOR	8
2.1 SPOTŘEBA A VYUŽITÍ FOSFORU	8
2.1.1 Fosfor v hnojivech	8
2.2 ZDROJE FOSFORU	9
2.2.1 Živočišný zdroj	10
2.2.2 Fosfátové horniny jako zdroj fosforu	10
3 ČISTÍRENSKÉ KALY	12
3.1 LEGISLATIVNÍ NÁROKY V EU A ČR	12
3.2 FOSFOR V ČISTÍRENSKÝCH KALECH	14
4 TECHNIKY A METODY ZÍSKÁVÁNÍ RŮZNÝCH FOREM FOSFORU Z KALŮ A POPELA15	15
4.1 CHEMICKÉ LOUŽENÍ	15
4.2 SPALOVÁNÍ	16
4.3 HYDROTERMÁLNÍ KARBONIZACE (HTC)	17
4.4 PYROLÝZA	18
4.5 CHEMICKÉ METODY	18
4.6 ELEKTRODIALÝZA	19
5 TECHNIKY BIO-LOUŽENÍ POPELŮ KALŮ ČOV	21
5.1 PRINCIP BIO-LOUŽENÍ A ROLE MIKROORGANISMŮ	22
5.2 SOUČASNÝ STAV VE VÝZKUMU A TECHNOLOGIÍCH BIO-LOUŽENÍ	22
6 MOŽNOSTI ADITIVACE KALŮ PRO ZLEPŠENÍ PROCESU	26
6.1 CHEMICKÉ, MINERÁLNÍ A DALŠÍ SLOUČENINY JAKO ADITIVA	26
7 PŘEHLED EXISTUJÍCÍCH PROVOZŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH POPELY KALŮ ČOV JAKO ZDROJ FOSFORU PRO RECYKLACI	28
7.1 HALDENSLEBEN – SPOLEČNOST GLATT – PROCES PHOS4GREEN	28
7.2 HAMBURG – SPOLEČNOST REMONDIS - PROCES TETRAPHOS®	29
7.3 GIFU – SPOLEČNOST METAWATER – PROCES GIFU	30
7.4 HELSINGBORG – SPOLEČNOST EASYMINING – PROCES ASH2PHOS	31
7.5 TECHNOLOGICKÉ PRVKY PROVOZŮ PRO ZNOVUZÍSKÁVÁNÍ FOREM FOSFORU	32
7.6 NÁKLADY ČINIDEL POUŽITELNÝCH K LOUHOVÁNÍ	36
8 DISKUZE	38
9 ZÁVĚR	40
10 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41

11	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	49
12	SEZNAM OBRÁZKŮ	50
13	SEZNAM TABULEK.....	51

ÚVOD

Fosfor je nenahraditelný prvek pro veškerý život na Zemi – ať už se jedná o rostliny nebo člověka. Lidstvo je na jeho dostupnosti zcela závislé. V poslední době se fosfor však stává čím dál kritičtějším prvkem.

Evropa je takřka kompletně závislá na dovoz fosforu ze zemí jako je Čína nebo Maroko. S pomalu ubývajícími zásobami fosfátové rudy a narůstající kontaminací těžkými kovy zbývajících ložisek je proto nutnost najít alternativní udržitelnou cestu k získávání fosforu. Fosfátové horniny jsou neobnovitelné a je tedy nutné najít jiné zdroje, které zajistí dostatek tohoto prvku.

Jednou z alternativních cest je využití čistírenských kalů, které Evropa a jiné části světa každodenně produkují. Existuje možnost je zpracovat a získat z nich potřebné prvky, které zajistí Evropě nezávislost na státech s ložisky fosfátové rudy a zároveň jistotu, že se fosfor jednoho dne nestane nedostatkovým zdrojem a cenově nedostupným. Použití čistírenských kalů jako hnojiva je však regulováno a v budoucnu vývojem legislativních omezení nebude pravděpodobně aplikace čistírenských kalů přímo na půdu ani povolena, z důvodu vysokého obsahu nebezpečných látek jako jsou těžké kovy a patogeny. Z tohoto důvodu je potřebné se zaměřit na získání fosforu z čistírenských kalů.

Jedním z možných řešení se jeví využití termického zpracování čistírenských kalů. Popel, který takto vzniká, je značně zredukovaný původní materiál v hmotnosti i objemu, a je k dispozici mnoho způsobů, jak z něj fosfor znovu získávat. Recyklace fosforu je tak perspektivní cesta k uzavření smyčky, aplikace konceptů cirkulární ekonomiky a odstranění závislosti na přírodních rezervách.

Cílem této práce proto je prozkoumat témata týkající se fosforu, jeho přirozeného výskytu, s tématem spjatou legislativu, ale zejména možnosti jeho získání z čistírenských kalů. Prostřednictvím rešerše odborné literatury je tedy zmapován současný stav této problematiky. Detailní pozornost je věnována specificky popelům a jejich dalším zpracováním, převážně technikami bio-loužení. V rámci bakalářské práce bude také prozkoumán i současný stav technologických provozů a jednotek, které již recyklaci fosforu provozují na průmyslové nebo téměř plně-provozní úrovni.

Vedle tradičních metod využívajících kyseliny a zásady k loužení fosforu z popela se bio-loužení jeví jako inovativní metoda, která může být šetrnější a ekonomicky přijatelnější v porovnání s tradičními metodami. Ačkoli se bio-loužení běžně uplatňuje při získávání kovů nebo fosforu z fosfátových hornin a jiných materiálů, jeho využití pro zpracování popela z čistírenských kalů je zatím nové a stále ve fázi výzkumu.

1 DEFINICE A VYMEZENÍ POJMŮ

1.1 Čistírenský kal

Vedlejší produkt biologického a mechanického čištění odpadních vod z čistíren odpadních vod, který obsahuje vysoký podíl organických látek, živin a těžkých kovů. Jeho zpracování a využití představuje důležitou oblast odpadového hospodářství. [1]

1.2 Bio-loužení

Proces využívající mikroorganismy ke zkapalnění nebo uvolnění kovů a dalších látek z pevné matrice. V kontextu této práce slouží k mobilizaci fosforu z popelů po spalování čistírenských kalů. [2]

1.3 Biologická dostupnost fosforu

Míra, v jaké je fosfor z materiálu (např. popel) přístupný pro biologické využití (např. rostlinami). Je důležitým parametrem pro posouzení využitelnosti recyklovaného fosforu jako hnojiva. [3]

1.4 Popel ze spalování čistírenských kalů

Anorganický zbytek vznikající spalováním čistírenských kalů. Obsahuje koncentrované množství fosforu, ale i těžkých kovů a dalších prvků. Představuje významný sekundární zdroj fosforu pro recyklaci a je výchozím materiálem pro procesy, jako je bio-loužení. [4]

2 FOSFOR

Fosfor je nekovový prvek s několika alotropickými modifikacemi, který byl v roce 1669 objeven Henningem Brandem. Ten byl jako první schopný izolovat látku ve formě čistého prvku při ohřívání moči a jejím zpracování [5], [6].

Pro lidi je fosfor esenciální, nachází se zejména v kostech a zubech, ale významnou roli hraje i v DNA, RNA a ATP [4].

V přírodě se prvek vyskytuje ve formě sloučenin, zejména fosforečnanů, které tvoří minerály jako apatit, fosforit a další [4].

2.1 Spotřeba a využití fosforu

S rostoucím počtem lidí se začátkem tohoto století spotřeba fosforu rapidně zvýšila, důvodem je vyšší spotřeba hnojiv v zemědělství. Dříve měl však fosfor mnohem širší využití. Například, koncem 19. století se fosfáty využívaly jako palivo do luceren, v 1. světové válce se fosfor využíval převážně v oblasti výroby bomb a výbušného prachu [7].

Fosfor tvoří podstatnou složkou hnojiv. NPK hnojiva mají název odvozen podle nejdůležitějších prvků – používaných složek pro agrikulturu, kterými jsou N (dusík), P (fosfor) a K (draslík) [8], [9].

Přítomnost fosforu v hnojivu nelze nahradit. Jeho výskyt v půdě ovlivňuje klíčové aspekty vývoje rostliny, mezi které můžeme například zařadit lepší růst kořenového systému, zpevnění stonky a lodyhy, lepší produkce semen a další [8].

2.1.1 Fosfor v hnojivech

V roce 19. století bylo poprvé zavedeno do výroby fosfátové hnojivo, tzv. superfosfátové hnojivo¹. Po dobu dalších 100 let byla vyráběna hnojiva převážně jednoduchá superfosfátová, avšak s příchodem jednodušší výroby kyseliny fosforečné, se rozšířila výroba trojného superfosfátu, což započalo éru použití vysoce koncentrovaných hnojiv. Postupně se výroba vysoce koncentrovaných hnojiv rozšířila o amonná fosfátová hnojiva. Tato výroba se stala častěji používaná díky nižší výrobní náročnosti. [10], [7]

Dnes již máme mnoho dostupných fosfátových hnojiv na trhu, s různými procenty obsahu fosfátů, rozpustností a dalších vlastností. Hlavní druhy hnojiv jsou shrnuty v Tab. 1:

¹ Superfosfát je minerální hnojivo rozpustné ve vodě s různým obsahem fosforu. V závislosti na obsahu ho dělíme na jednoduchý superfosfát, dvojitý superfosfát a trojný superfosfát. Koncentrace P₂O₅ v konkrétních druzích hnojiv jsou shrnuty v tab. 1. [8]

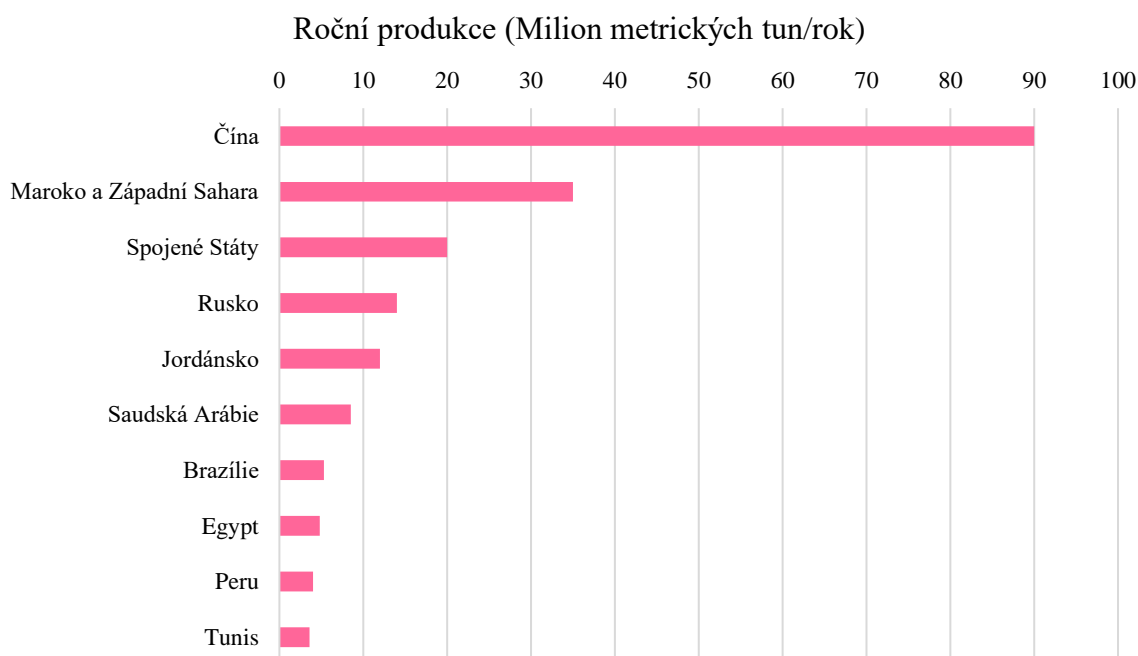
Tab. 1: Druhy superfosfátů, jejich zkratky, chemické vzorce a obsah P₂O₅ [8], [11]

Druh hnojiva	Zkratka	Chemický vzorec	Koncentrace P ₂ O ₅ (hm. %)
Jednoduchý superfosfát	SSP	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O + CaSO ₄ · 2H ₂ O	16–20
Trojité superfosfát	TSP	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	45–48
Monoamonný fosfát	MAP	NH ₄ H ₂ PO ₄	48–53
Diamonný fosfát	DAP	(NH ₄) ₂ HPO ₄	46

2.2 Zdroje fosforu

Jedním z největších problémů udržitelnosti využívání fosforu je, že se jedná o neobnovitelný zdroj, narozdíl od uhlíku nebo dusíku. Existují odhady, že během příštích 100 let by mohly být zásoby vyčerpány [12].

V současnosti se fosfor nachází převážně v Maroku, Číně, Egyptě a Alžírsku. V Evropské Unii jsou zásoby velmi limitované a přibližně 90 % fosforu se dováží. V roce 2014 byl fosfor prohlášen za nedostatkový materiál [12]. V Obr. 1 jsou shrnuty hodnoty roční produkce fosfátové rudy v jednotlivých zemích dle dat z roku 2023 [13].



Obr. 1: Produkce fosfátových rud v zemích světa [13]

Vzhledem k evidentnímu nedostatku fosforu byla přijata rozhodnutí o omezení používání v průmyslu, kde není fosfor tak důležitý jako v oblasti výroby hnojiv. Týká se to např. výroby bramborových lupínků, pracích prostředků nebo využití fosforu ke snížení hodnot olova ve vodě [7].

Získávání fosforu probíhá převážně z fosfátových hornin, které se převážně skládají ze dvou různých složek, kterými jsou: sedimentární zdroje² (75 %) a magmatické zdroje³ (15–20 %). Zmínit lze pro úplnost i minoritní zdroj živočišného původu jako je guáno (2–3 %) [14].

2.2.1 Živočišný zdroj

Živočišným zdrojem fosforu je zmiňované guáno. Guáno je složeno z ptáčích exkrementů, párek a kostí. Lustosa Filho et al. [10] uvádí složení čerstvého guána jako: 60 % vody, 7,3 % dusíku a 1,5 % fosforu. Jeho významná zdroje jsou v Peru, nicméně existující zásoby guana jsou nedostatečné pro jeho plošnější využití jako hnojiva. Lidstvo využívá jako hlavní zdroj fosforu zejména fosfor vázaný ve fosfátových horninách, tj. fosfor minerálního původu. [10]

2.2.2 Fosfátové horniny jako zdroj fosforu

Fosfor se těží z fosfátové horniny, která je tvořena především apatitovými minerály s chemickým vzorcem $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$). Nejčastěji vyskytujícím se apatitovým minerálem je fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Podle Lustosa Filho et al. [10] zhruba 85 % z vytěženého apatitu skončí jako hnojivo. Mimo fosfor se však v sedimentárních ložiscích také dost často nachází i těžké a radioaktivní kovy (uran a thorium), které musí být z finálního produktu odstraněny. Konkrétní těžké kovy a jejich koncentrace v těžebních ložiscích jsou popsány v Tab. 2.

Tab. 2: Ložiska fosfátové rudy a koncentrace vybraných těžkých kovů v těžené rudě [14]

Ložiska fosfátové rudy	Koncentrace těžkých kovů v fosfátové rudě ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ půdy)						
	As	Cd	Cr	Pb	Hg	Ni	V
Rusko (Kola)	1	0,1	13	3	0,01	2	100
USA	12	11	109	12	0,05	37	82
Jižní Afrika	6	0,2	1	35	0,06	35	3
Maroko	11	30	225	7	0,04	26	87
Severní Afrika	15	60	105	6	0,05	33	300
Blízký východ	6	9	129	4	0,05	29	122

Radioaktivní kovy se v ložiscích nacházejí v závislosti na jejich geologickém původu. Je odhadováno, že 80 % uranu, který se nacházel ve fosfátové hornině, skončí i v hnojivech, V sedimentárních ložiscích můžeme najít uranu zhruba v koncentraci 80-200 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fosfátové

² Sedimentární ložiska jsou geologické útvary složeny z minerálů, organických zbytků atd., jež byly transportovány vodou, větrem nebo ledem – postupně se složky shromažďují a zpevňují se, příkladem sedimentárního ložiska jsou pískovce [15].

³ Magmatický zdroj označuje horninu vzniklou krystalizací magmatu (lávy), která postupně tuhla, díky čemuž vznikla pevná struktura [16].

rudu. Studie Mwalongo et al. [17] přímo uvádí koncentraci uranu v hnojené půdě jako 0,29 – 4,88 mg·kg⁻¹ půdy, zatímco koncentrace uranu v nehnojené půdě je 0,18 – 0,95 mg·kg⁻¹ půdy. Je tedy zřejmé, že díky nedostatečné nebo neexistující regulaci koncentrace uranu v těžené hornině a potažmo i v hnojivech v předešlých letech je již v půdě jisté množství uranu akumulováno a mohlo by to s sebou přinést negativní následky. Během zpracování se uran ze zdrojů fosforu přenáší do hnojiv, které skončí na polích, kde se v následku toho uran akumuluje v půdě, což vede k možným problémům v budoucnosti týkající se zdraví lidí či dalších negativních vlivů na životní prostředí. Na rozdíl od těžkých kovů, není uran zatím v půdě nijak legislativně regulován. [17]

Kadmium (Cd) a další těžké kovy v hnojivech jsou regulovány dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady 2019/1009 [18], kde se povolená maximální hodnota Cd 60 mg kg P₂O₅ za podmínky, že hnojivo má více než 5 % fosforu. Příklady těžkých kovů, které jsou dle Evropské Unie (EU) regulovány v anorganických hnojivech je možné vidět v Tab. 3.

Tab. 3: Povolené množství těžkých kovů v hnojivech dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady 2019/1009 [18]

Těžký kov	Povolené množství (mg·kg⁻¹sušiny hnojiva)
Rtuť (Hg)	1
Nikl (Ni)	100
Olovo (Pb)	120
Arzen (As)	40

Dalším zdrojem jsou magmatická ložiska, která sice obsahují menší procento znečištění, avšak také nižší koncentraci samotného fosforu (0,005 – 2 hm. %) [19].

Kontaminace fosforu je významným problémem souvisejícím s jeho zdroji, zejména kvůli riziku přenosu toxických kovů do potravinového řetězce prostřednictvím hnojiv. Studie od Gebrehiwet et al. [14] zaměřená na tuto problematiku identifikovala mezi hlavními toxickými prvky například arzen, chrom, olovo a rtuť. Zároveň výsledky ukázaly, že sedimentární zdroje fosforu obsahují tyto kovy mnohem častěji než zdroje magmatického původu. [14]

3 ČISTÍRENSKÉ KALY

Čistírenský kal je vedlejší produkt čistíren odpadních vod (ČOV), jenž vzniká při čištění odpadních vod produkovaných obyvateli a průmyslem. Kal můžeme rozdělit na dvě části, a to pevnou a kapalnou, přičemž kapalná se značí jako kalová voda. Kal obsahuje převážně vodu, jejíž objem v kalu je závislý na zpracování a typu kalu, proto se složení kalu uvádí na základě obsahu sušiny. [1]

Konkrétně v ČR se využije cca 83 % kalů z ČOV. Tyto kaly se využívají převážně k třem hlavním účelům, a to konkrétně: aplikací na zemědělskou půdu, kompostování a na rekultivace. [20]

Z celkového objemu čistěných vod je kal pouze malá část, konkrétně pouze 1–2 %, nicméně množství čistěných vod je obrovské, proto vzniká každoročně i nezanedbatelné množství kalů. Za rok 2018 se vyprodukovalo 202 358 tun kalů v ČOV v ČR. [21] Produkt připomínající hnědočerné bláto obsahuje organické a anorganické látky, toxické látky (pesticidy, léky) a těžké kovy, ale i minerály a živiny jako fosfor, dusík a další mikronutrienty (měď, zinek, molybden, železo a další). Mezi organické látky můžeme zařadit například polysacharidy (celulóza, škrob), ale i proteiny. [17], [22]

3.1 Legislativní nároky v EU a ČR

Evropskou Unií (EU) byla vydána Směrnice Rady 86/278/EHS, která stanovuje požadavky na čistírenské kaly a jejich úpravu před použitím jako hnojivo. Minimální požadavky na mezní hodnoty těžkých kovů, které jsou v ČR povoleny v souladu s nařízeními EU, jsou uvedeny v Tab. 4. [23]

V ČR upravovala nakládání s kaly známá vyhláška č. 437/2016 Sb., avšak ta byla ke dni 01.01.2021 zrušena zákonem 541/2020 Sb. K tomuto zákonu se váže i vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, která se však častokrát na vyhlášku č. 437/2016 Sb. odkazuje, popřípadě z ní přebírá informace. [24]

Vyhláška č. 273/2021 Sb. stanovuje podmínky nakládání s kaly z ČOV, úpravu, hygienizaci, aplikaci a monitorování kalů. Vyhláška stanovuje požadavky na ověřování technologií, které se používají k úpravě kalů. Použité technologie musí zaručeně eliminovat mikroorganismy a stabilizovat kal. Dále vyhláška stanovuje mezní hodnoty patogenních organismů, které jsou přípustné, to se týká např. *Salmonella sp.* nebo enterokoků. Před použitím na půdu je také dle vyhlášky nutné provést monitoring půdy, aby bylo zajištěno, že po aplikaci upraveného kalu (upraveným kalem se rozumí kal, který splňuje mikrobiologická kritéria daná vyhláškou) nedojde k překročení mezních hodnot nebezpečných látek. Kromě toho se vyhláška také věnuje bezpečnému skladování kalů, tak aby nedošlo ke kontaminaci okolí. [25]

Vyhláška č. 273/2021 Sb. také zpřísňuje maximální povolené limity těžkých kovů (viz Tab. 5) oproti EU legislativě, kterou je možné pozorovat v Tab. 4 [24], [25].

V Tab. 5 jsou stanoveny mezní hodnoty pro výskyt patogenních organismů. V tabulce se kal dělí na kal typu I a II. Typ I představuje kal, který je vhodný pro použití přímo na půdu, protože již splňuje přísnější požadavky, tedy např. neobsahuje žádnou přítomnost *Salmonella sp.* a obsah enterokoků je pod stanovenými limity. Typ II je kal, který kritéria nespĺňuje a je pro něj tedy nutné, aby před aplikací prošel hygienizačním procesem na rozdíl od typu I. [25]

Tab. 4: Mezní stanovené hodnoty těžkých kovů v čistírenských kalech dle EU Směrnice Rady 86/278/EHS a ČR dle vyhlášky č. 273/2021 Sb. [23], [25]

Těžké kovy	Mezní hodnoty (mg·kg ⁻¹ sušiny) dle směrnice EU 86/278/EHS [23]	Mezní hodnoty (mg·kg ⁻¹ sušiny) dle vyhlášky ČR 273/2021 Sb. [25]
Kadmium (Cd)	20–40	5
Měď (Cu)	1 000–1 750	500
Nikl (Ni)	300–400	100
Olovo (Pb)	750–1 200	200
Zinek (Zn)	2 500–4 000	2 500
Rtuť (Hg)	16–25	4
Chrom (Cr)	zatím nebylo stanoveno	200

Tab. 5: Mikrobiologické požadavky na kaly pro zemědělské využití v ČR dle vyhlášky č. 273/2021 Sb. [25]

Kal kategorie	<i>Salmonella sp.</i> v 50 g	Enterokoky	Termotolerantní koliformní bakterie
I.	Nesmí být přítomna	< 10 ³ KTJ/g (4 vzorky z 5) < 5.10 ³ KTJ/g (1 vzorek z 5)	Nehodnotí se
II.	Nehodnotí se	< 10 ⁶ KTJ/g sušiny (5 vzorků)	< 10 ⁶ KTJ/g sušiny (5 vzorků)

Důvodem, kvůli kterému se hodnoty těžkých kovů striktně regulují, jsou škody, které progresivně vznikají po jejich aplikaci na pole. Po určité době, co jsou na pole opakovaně aplikovány látky obsahující těžké kovy, přestávají důležité mikroorganismy v zemině růst, zabraňuje se jejich pro půdu potřebné aktivitě a obecnému koloběhu živin. Konečným důsledkem je pokles úrodnosti zeminy. Těžké kovy však mají dopad i na lidské zdraví, totiž po požití potravin z kontaminovaného pole se u lidí mohou vyskytnout chronické nemoci. Tyto látky se v těle člověka mohou dlouhodobě akumulovat. Následkem toho je možné selhání jater a ledvin či zvýšené riziko rakoviny. [26]

3.2 Fosfor v čistírenských kalech

Dle Havránek et al. [27] se čistírenských kalech nachází zhruba 0,8 – 11 hm. % sušiny fosforu. Čistírenské kaly jsou mimo primární zdroje ve formě hornin, vhodným sekundárním zdrojem pro získávání fosforu. [10]

Fosfor v kalech je možné najít ve dvou základních formách, které jsou:

- Anorganické (fosforečnany – zejména jednoduché fosfáty) (AP)
- Organické (fosfor vázaný na organické látky) (OP)

AP zabírají 60–90 % hmotnosti čistírenského kalu, zatímco OP je přítomen v menším množství, a to 10–40 % hmotnosti čistírenského kalu. [10]

Čistírenský kal jako takový není možné přímo použít na polích a vyžaduje různé zpracování, které zajistí bezpečné použití. Další zpracování je taky výhodné v rámci transportace vzhledem k vysokému množství vody, které se v nezpracovaných kalech nachází. [28] Tyto zpracování jsou blíže rozebrány v následující kapitole.

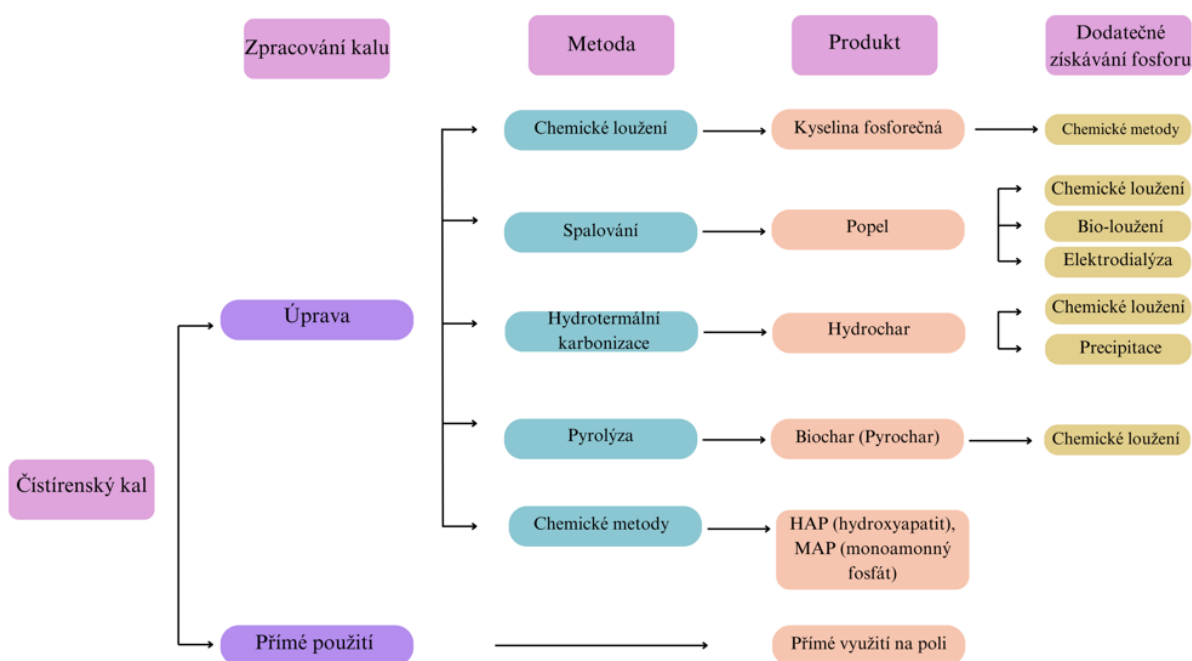
4 TECHNIKY A METODY ZÍSKÁVÁNÍ RŮZNÝCH FOREM FOSFORU Z KALŮ A POPELA

Doposud velmi běžná praktika, nyní především v zemích třetího světa, kde nejsou dostatečné finance na zavedení metod a speciálních zařízení věnující se získávání fosforu, byla přímé použití kalu na půdu, což sice zajistilo hnojení půdy, avšak do ní zavedlo i mnoho již dříve zmíněných škodlivin. [3]

S rostoucím zájmem o zdraví společnosti dochází k postupnému zavádění regulací ze strany EU, postupně se rozvíjejí techniky získávání fosforu z ČOV a rapidně nabývají na důležitosti. Technik a metod, kterými se získává fosfor, je v dnešní době početné množství. [3]

V současné době probíhá například mezinárodní vědecký projekt PHOS4PLANT, který je kolaborací mezi ČR a Rakouskem se zapojením VUT do konzorcia řešitelů projektu. Cíl projektu je vyvinutí metody získávání fosforu z kalu pomocí termických metod a následného bio-loužení vzniklého popela (viz kap. 5) s účinností vyšší než 85 %. [29]

Na Obr. 2 je možné vidět zjednodušené rozdělení základních metod, které jsou v současné době využívány a zkoumány pro znovuzískávání fosforu z kalů ČOV. V následujících kapitolách budou tyto metody přesněji popsány.



Obr. 2: Základní metody zpracování čistírenských kalů a získávání fosforu [3], [4], [51], [52]

4.1 Chemické loužení

Tato metoda je většinou využívána jako sekundární proces pro získání fosforu z určitého vzniklého produktu (např. hydrochar, biochar, popel), avšak je možné ji využít i přímo na kal. Hlavním komponentem této metody je využití kyselin (HCl a H₂SO₄), popřípadě zásad (NaOH). Pomocí kyselého loužení za podmínky pH < 2 je možné získat více než 80 % fosforu, který byl původně obsažen v kalu. Zásadité loužení nemá až tak velkou účinnost, jedná se o zhruba 60-70 % účinnost při získávání fosforu z kalu [30]. Po provedení loužení je možné

pokračovat druhou částí, která zahrnuje získávání rozpuštěného fosforu a odstranění těžkých kovů. Rozpuštěný fosfor lze získat např. precipitací či adsorpcí, viz 4.5. Množství odstraněných těžkých kovů závisí na složení kalu na začátku procesu a na použitých kyselinách. Pro co největší možné odstranění těžkých kovů z konečného produktu se využívá metod nanofiltrace a iontové výměny. [31]

Tato metoda je již aplikována v Japonsku, kde je to běžná metoda zpracování kalů. Důvodem je získání fosforečných minerálů vhodných pro přímou aplikaci v zemědělství. [3]

Výhodou chemických metod je jejich rychlost a schopnost uvolnit fosfor z čistírenských kalů, ale mohou vyžadovat vysoké náklady na chemikálie a úpravu odpadních vod, které vznikají během procesu. [3]

4.2 Spalování

Za přítomnosti kyslíku se čistírenský kal spaluje při teplotách 800–1200 °C, přičemž vzniká popel, spaliny a teplo. Obvykle spalování probíhá bez přídavku dalších látek, nicméně v posledních letech se vědci zaměřují na tzv. ko-spalování, při kterém se do kalu přidávají různé přísady (např. pšeničná sláma, uhelná kaše) a sloučeniny (např. CaO, HCl). Přítomnost těchto aditiv může zlepšit hořlavost směsi, ovlivnit chemické složení výsledného popela a celkově usnadnit průběh spalování. [4]

Spalování se obecně provádí v zařízeních, typově jde o tyto dvě formy, a to:

- Fluidní lože
- Vícepatrové a rotační pece

V dnešní době se využívá především fluidní lože, a to z jednoduchého důvodu – kal je možné zpracovat v podobě polosuché i vlhké. Fluidní lože je zařízení, které se skládá z válcové části, zčásti naplněné pískem. Písek v zařízení zajišťuje stabilní teplotní podmínky potřebné pro efektivní spalování. Do zařízení je vložen kal, který se následně zahřívá. Během ohřevu vznikají plyny, které se mísí s horkou párou. Jsou odváděny z reaktoru, ochlazovány a poté zpracovány. [32]

Vícepatrové pece, jak již název napovídá, mají několik pater, přičemž kal se přivádí shora pece a prochází procesy jako sušení, spalování, a nakonec ochlazení. Vícepatrová pec dokáže zpracovat pouze vlhkou podobu kalu. Jednou z podstatných nevýhod této pece jsou vyšší náklady na palivo potřebné ke spalování. Rotační pece se skládají z velkého rotačního bubnu, v němž se kal míchá a zároveň posouvá do dalších částí pece, které jsou nastaveny na různé teploty, podobně jako u vícepatrové. Detailnější popisy fluidních loží, vícepatrových a rotačních pecí se nachází v kap. 7.5. [33]

Teplota, kterou se obvykle snaží dosáhnout, je 850-950 °C. Díky tomuto rozmezí teplot se minimalizuje vznik dioxinů⁴. Při použití vyšší teploty, např. 1250 °C se v popelu bude vyskytovat podstatně menší koncentrace fosforu a hrozí risk roztavení popela. Mimo to se při těchto teplotách odpařují i těžké kovy (např. Hg, Cd). [3], [4]

V popelu se fosfor často vyskytuje ve formě $\text{Fe}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ a $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ zároveň, protože se využívá srážecích činidel, jako jsou sloučeniny hliníku (AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) nebo železa (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) už během úpravy odpadní vody [3]. Hliník sice vytváří větší nebezpečí pro životní

⁴ Dioxiny (polychlorované dibenzo-p-dioxiny) se řadí mezi škodlivé látky, které vznikají jako nežádoucí složky při průmyslových procesech. Vyznačují se negativními dopady zejména u zvířat, u kterých můžou dioxiny způsobit např. poruchy chování a reprodukce. [35]

prostředí, protože ionty Al^{3+} uvolněné z popela mohou být za určitých podmínek rozpustné a negativně ovlivnit půdní ekosystémy – mohou se vázat na minerály nebo se srážet jako hydroxid hlinitý, ale stále existuje riziko jejich přijetí rostlinami, což může být škodlivé pro vegetaci. Na druhou stranu se však ukazuje, že při použití sloučenin na bázi hliníku se účinnost získávání fosforu může dostat až na 95 % oproti použití sloučenin na jiné bázi. [3], [34]

Popel, který vznikne během spalování, se však nepoužívá přímo ke hnojení z důvodu nepříliš dobré bio-dostupnosti a výskytu těžkých kovů, nýbrž se z něj pomocí dalších metod fosfor získává. K tomuto se využívá chemické loužení, podobně jako při HTC metodě, viz kapitola 4.3., případně elektrodialýzy či bio-loužení, viz kapitola 5.

4.3 Hydrotermální karbonizace (HTC)

HTC je termochemický proces zahrnující přeměnu kalů (i obecně všech biomas) na pevnou látku s vysokým množstvím uhlíku často označovanou jako hydrochar a mix kapaliny, v níž se nachází cukry, kyseliny a fenolické sloučeniny⁵. [36]

Během HTC se uplatňuje tlak od 2 do 10 MPa při teplotě 180–300 °C. Nízké pH ($\text{pH} < 7$) podporuje uvolnění ortofosfátů do kapalné fáze, zatímco vyšší pH ($\text{pH} > 7$) způsobí srážení fosforu do hydrocharu. [36], [37]

HTC metoda taktéž zajišťuje přeměnu organických forem fosforu na anorganickou formu, která je více dostupná pro rostliny. [36]

Průběh této metody je v mokřem prostředí a za zvýšené teploty. Velká výhoda této metody je, že umožňuje ponechat původní substanci s až 90 % vlhkostí. Teplota, pH a minerální složení vstupní suroviny významně ovlivňují distribuci fosforu mezi hydrochar a kapalnou fázi. Nižší teploty, typicky do 200 °C, podporují ukládání fosforu v pevné formě (hydrocharu), zatímco při vyšších teplotách nad 200 °C dochází ke zvýšení koncentrace fosforu v kapalně fázi, což umožňuje jeho následné získávání prostřednictvím technik jako je srážení struvitu. [36]

Čím delší reakce, tím více je fosforu umožněno vázat se na přítomné prvky (Ca, Mg) a zvýšit tak svůj obsah v hydrocharu. [36]

Po provedení HTC je potřeba získat fosfor, který byl pouze převeden do kapalné fáze a hydrocharu. Mezi metody pro získání fosforu z hydrocharu se řadí kyselé loužení a zásaditá extrakce, a chemická precipitace se používá pro získání fosforu z kapalné fáze. [38]

Kyselé loužení obvykle využívá kyselin jako jsou: H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , nebo i organických kyselin, mezi něž se řadí např. kyselina citronová a kyselina šťavelová. V Tab. 6 je možné pozorovat účinnost kyselin pro extrakci fosforu z hydrocharu. [36]

⁵ Fenolické sloučeniny jsou organické sloučeniny charakterizované přítomností hydroxylové skupiny (-OH), ta je připojena k uhlíkovému atomu. Zástupcem může být například monohydroxybenzen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), také znám jako benzenol. [39]

Tab. 6: Podíl extrahovaného fosforu z kalu při použití různých činidel a jejich množství [36]

Použité činidlo	Koncentrace činidla	Extrahovaný fosfor [hm. %]
Kyselina citrónová	2,0 mol/l	94
H ₂ SO ₄	2,5 mol/l	95,5
HCl	3,5 mol/l	89,14
HNO ₃	65 %	59,57
H ₂ SO ₄	0,1 mol/l	94

4.4 Pyrolýza

Pyrolýza je termochemický proces probíhající v prostředí bez kyslíku při 400-1 000 °C, během něhož dochází k rozkladu organické hmoty [40]. Tato metoda spočívá v několika krocích. Mezi ně se řadí: odstranění přebytečné vlhkosti z kalu z důvodu energetické účinnosti, rozklad organických látek při zvýšené teplotě a uvolňování těkavých látek, a na konec vznik pevných, kapalných a plynných produktů [41]. Dle Czechowska et al. [42] má na proměnu fosforu čas a rychlost ohřevu minimální vliv.

Nejčastější je použití teplot v rozmezí 500-700 °C, protože tímto způsobem se OP nejlépe transformuje na AP. [43]

Hlavním produktem pyrolýzy je biochar, někdy také označován jako pyrochar. Biochar je materiál bohatý na uhlík (3-30 hm. %), přičemž obsah fosforu v biocharu se může vyšplhat až na 12 hm. %. Tuto substanci je možné použít jako pomalu uvolňující se hnojivo. [10],[44]

Pro získání co největšího množství biocharu, z něhož je pak extrahován fosfor, se využívá tzv. pomalé pyrolýzy, která uplatňuje pomalé zahřívání a dosažení teplot 350-600 °C. Vedlejšími produkty jsou bio olej a plyny, konkrétně oxid uhelnatý a oxid uhličitý. [4]

Těžké kovy (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd a Hg) se v závislosti na teplotě a jejich vlastnostech odpaří nebo zůstanou jako zbytkové části po pyrolýze. Nad 600 °C se odpaří těkavé kovy (Cd, Hg), pod 500 °C se matrice obohatí o méně těkavé kovy (Pb, Ni, Cu, Zn). Tyto méně těkavé kovy se do matrice fixují, což znamená, že pro použití jako hnojivo to nebude vykazovat značné problémy, jelikož fixace zajistí menší míru uvolnění do prostředí. [4]

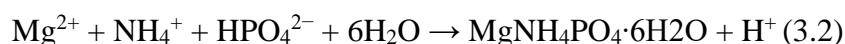
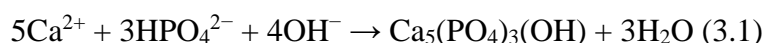
Během pyrolýzy se objem kalu zmenší až o 80 % [28]. Z tohoto konečného produktu se fosfor následně extrahuje pomocí kyselého loužení, které bylo již výše zmíněno, popřípadě se biochar dá aplikovat přímo na půdu jako hnojivo [4].

4.5 Chemické metody

Fosfor je možné získávat z kalové vody, pakliže byl fosfor v této vodě rozpuštěn do kapalné formy. Chemickými činidly se poté fosfor vysráží. [3]

Tento způsob získávání fosforu je založen na chemické precipitaci⁶, adsorpci⁷ a flokulaci⁸. Precipitace probíhá pomocí sloučenin železa, hliníku, hořčíku a vápníku. Dle použití konkrétní sloučeniny a podmínek celého procesu (pH, teplota, koncentrace atd.) se poté vysráží různé fosfáty. Příkladem vysrážených fosforečných sloučenin mohou být železité sloučeniny, jako FePO_4 nebo $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, které se mohou v prostředí s nízkým obsahem kyslíku přeměňovat na železnaté formy. Ty pak reagují s fosforečnany a vytvářejí pevné látky, které se ve vodě téměř nerozpouštějí, čímž snižují množství fosforu ve vodě. [43]

Pomocí těchto postupů se z kalů vytěží fosfor v minerální podobě, a to např. ve formě struvitu, hydroxyapatitu (HAP) nebo vápenatém fosfátu. Hydroxyapatity představují skupinu sloučenin vápníku a fosfátu (rovnice 3.1), a jsou obecně bezpečné pro využití, avšak je nutné je dále upravit do lépe dostupné formy pro rostliny před použitím jako hnojivo. Fosfát v podobě struvitu (rovnice 3.2), který vzniká sloučením hořčíku a fosfátu, je považován za málo rozpustné hnojivo. [3], [43], [46]



Nízká rozpustnost struvitu znamená, že se fosfor uvolňuje do půdy pomalu, což ovlivňuje jeho dostupnost pro rostliny – funguje jako dlouhodobý zdroj živin pro rostliny. Zároveň se s pomaleji rozpouštějícím se hnojivem snižuje riziko toxicity, jelikož se těžké kovy neuvolňují najednou a ve velkém množství. [3], [43]

Adsorpce je proces, při kterém se fosfor přenáší z kapalně fáze na povrch adsorbentu, kde se váže. Tento proces zahrnuje transport fosforu na povrch, jeho adsorpci a případný transport uvnitř adsorbentu. Druh adsorbentu hraje v získávání fosforu velkou roli. [47]

4.6 Elektrodialýza

Tento proces je založen na elektro-chemických principech, přičemž využívá stejnosměrného proudu k separaci fosforu a těžkých kovů v popelu na základě jejich elektrických nábojů.

Elektrodialýza probíhá ve speciálně vytvořené buňce, v níž se nachází tři komory: střední, anodová a katodová. Ve střední části se nachází popel smíchaný s vodou. Kromě vody se do této směsi přidává i kyselina (např. HCl), která napomáhá rozpouštění sloučenin fosforu a těžkých kovů, jež jsou za normálních podmínek ve vodě nerozpustné. Přídavek kyseliny umožní jejich přechod do iontové formy, což usnadňuje pohyb iontů během elektrodialýzy. Těžké kovy jsou přítomny jako kladně nabití ionty (kationty) a mají tendenci se přesouvat ke

⁶ Chemická precipitace je tzv. srážení. Při tomto ději se za chemických reakcí v roztoku uvolní rozpuštěné látky ve formě pevné fáze [45].

⁷ Při adsorpci se atomy, ionty a jiné molekuly hromadí na povrchu látky, aniž by do ní pronikly [48].

⁸ Flokulace je chemický proces, při němž se částice v kapalině na sebe „vážou“ do větších shluků. To přispívá k lepší extrakci z kapaliny. Tohoto jevu se dosáhne za pomoci chemických látek, které se do původního materiálu přidávají. [49]

katodovému konci, zatímco fosfor je přítomen ve formě záporně nabitých iontů (např. ortofosfátů) a přesouvá se k anodovému konci. [4], [50]

5 TECHNIKY BIO-LOUŽENÍ POPELŮ KALŮ ČOV

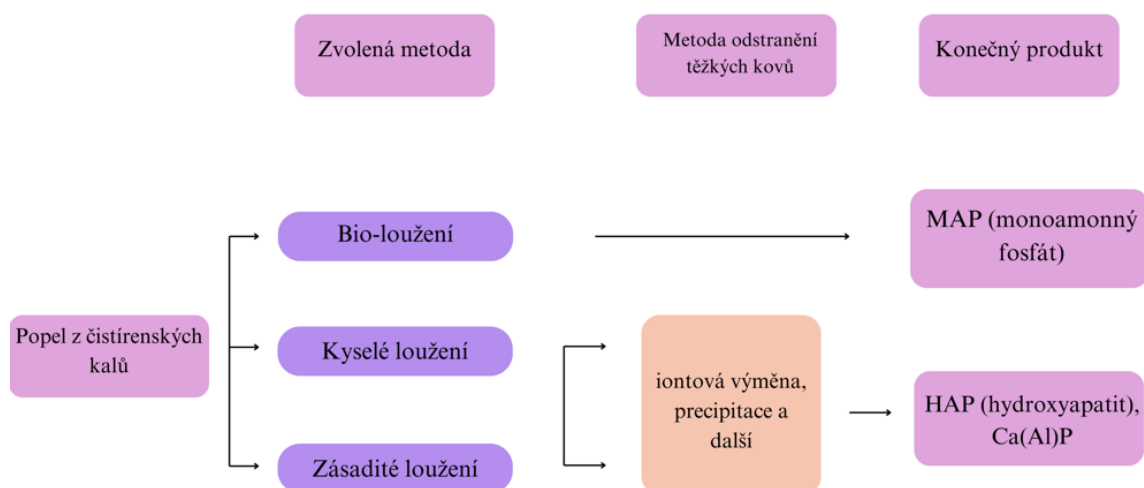
Bio-loužení je proces v současné době využívaný především v hornickém odvětví, kde se tato metoda využívá pro těžbu kovů z minerálů. Je to ekonomická a environmentálně šetrná metoda využívající mikroorganismy. Používá se zejména k transformaci fosforu ze sloučenin do rozpustné a extrahovatelné formy. [51], [52]

Popel, který vzniká z kalů ČOV je značně objemově zredukovaný oproti kalům, z nichž původně vznikl. Jedná se o 70-90 % zmenšení objemu v závislosti na původní sušině a obsahu popela v kalu. Fosfor v popelu se poté nachází ve formě AlPO_4 a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zároveň. Popel z kalů ČOV je ekonomicky výhodnější surovinou pro extrakci fosforu než původní kal, protože obsahuje vyšší koncentraci fosforu. Díky tomu lze při následném zpracování získat 5 až 10krát více fosforu na jednotku hmotnosti ve srovnání s původním kalem.[3], [53]

Popel pocházející z kalů ČOV obsahuje zhruba 9-13 hm. % fosforu ve formě P_2O_5 [52]. Popel však nelze přímo aplikovat na půdu, a je proto nutné jeho další zpracování. Zvolená metoda zpracování závisí na složení popela, ekonomických podmínkách a požadovaném cílovém produktu. V současnosti je nejčastěji voleno kyselé loužení, které bylo popsáno v předchozí kapitole. Kyselé loužení poskytuje ekonomicky dostupný a účinný způsob získávání fosforu, ovšem za cenu vyšší ekologické zátěže. [54]

Proces bio-loužení je závislý na pH. V případě pH pod 2 (tudíž velmi kyselé prostředí) se dokáže z popela uvolnit více než 80 % fosforu. Problém, který však nastává při bio-loužení, se týká hlavně nedostatečné kvality konečného produktu. Během procesu se mimo fosfor dostanou do produktu i těžké kovy. Z tohoto důvodu byly vyvinuty metody, které slouží k následnému odstranění těchto nechtěných složek, viz kapitola 5.1. [2]

Během procesu mikroorganismy, například houby a bakterie, přeměňují nerozpustné anorganické látky na rozpustné formy prostřednictvím přímé nebo nepřímé biologické oxidace. [55]



Obr. 3: Metody získávání fosforu z popelů kalů ČOV a konečné produkty [30], [31], [55]

5.1 Princip bio-loužení a role mikroorganismů

Jak již bylo řečeno, mikroorganismy jsou hlavní součástí tohoto procesu – místo použití chemikálií mikroorganismy produkují látky (například organické kyseliny), které rozpouštějí pevně vázaný fosfor a umožňují jeho snadnější získání. [55]

Primárně se využívají bakterie druhu *Acidithiobacillus* ze třídy *Proteobacteria*, které produkují kyselinu sírovou, která může rozpouštět fosforečnany vázané na železo či vápník. Dle Semerci et al. [2] jsou v dnešní době nejvíce využívány bakterie oxidující síru, *Acidithiobacillus thiooxidans*; bakterie oxidující železo a síru, *Acidithiobacillus ferrooxidans*; a bakterie oxidující železo, *Leptospirillum ferrooxidans* a *Leptospirillum ferriphilium*. Novější studie od Su et al. [52] se zabývá i použitím tzv. *Fungi*, neboli hub, konkrétně druhem *Aspergillus niger*. Tyto organismy jsou nejvíce využívány díky jejich vlastnosti přežít v kyselém prostředí a provést oxidaci nerozpustných sloučenin železa a síry. [2]

Mikroorganismy pomáhají rozpouštět oxidy a sulfidy kovů na rozpustné ionty pro další zpracování [56].

Bakterie rodu *Thiobacillus* potřebují ke svému růstu a přežití oxidovat sírové sloučeniny. Ty se v popelu nacházejí v podobě sulfidů nebo síranů. Tato vlastnost zajistí pokles pH v prostředí, což zvýší rozpustnost sloučenin, díky čemuž je zvýšena šance extrahovat fosfor. [57]

Bioloužení může probíhat dvěma způsoby – přímým (kontaktním) a nepřímým (nekontaktním) mechanismem. Při přímém bioloužení se mikroorganismy, jako například *Acidithiobacillus ferrooxidans*, přichytí přímo na povrch pevné látky a enzymaticky zprostředkují přenos elektronů, čímž dochází k rozpouštění cílové sloučeniny. Naproti tomu u nepřímého mechanismu mikroorganismy s materiálem fyzicky neinteragují, ale produkují oxidační činidla, jako je kyselina sírová nebo železité ionty, které následně chemicky rozkládají pevný substrát. Oba mechanismy se mohou v praxi kombinovat, přičemž volba závisí na typu materiálu a provozních podmínkách. [2], [55]

Mimo bakterie se do popředí dostávají i *Fungi*, konkrétně již zmíněný druh *Aspergillus*. Mezi výhody, které *Fungi* nabízí, patří možnost růstu při vyšším pH a menší spotřeba energie (spotřeba O₂ dosahuje pouhých 30 % toho, co spotřebují bakterie). *Fungi* produkují organické kyseliny, konkrétně kyselinu citronovou, šťavelovou a glukonovou. Ty jsou schopné vázat těžké kovy, a tudíž je i neutralizovat, čímž se sníží jejich toxický účinek. *Fungi* vyžadují k růstu a vylučování kyselin organický uhlík. Ten je možné dodat pomocí organických chemikálií (například sacharóza), které jsou však při velkoplošném užívání příliš nákladné. Bylo tudíž nalezeno alternativní řešení, a to použití přímo organických odpadních látek, které vznikají z kalů. Použití *Fungi* je dosud však velmi neprozkoumané téma. [52]

5.2 Současný stav ve výzkumu a technologiích bio-loužení

Bio-loužení, tak jako ostatní metody získávání fosforu, má základní postup, který se dodržuje pro dosažení ideálních výsledků, mezi které patří získání co největšího výtěžku fosforu a zároveň co nejnižší kontaminace výsledného produktu těžkými kovy při dosažení co nejmenších nákladů na celkový proces.

Tento proces by se dal shrnout do třech základních bodů:

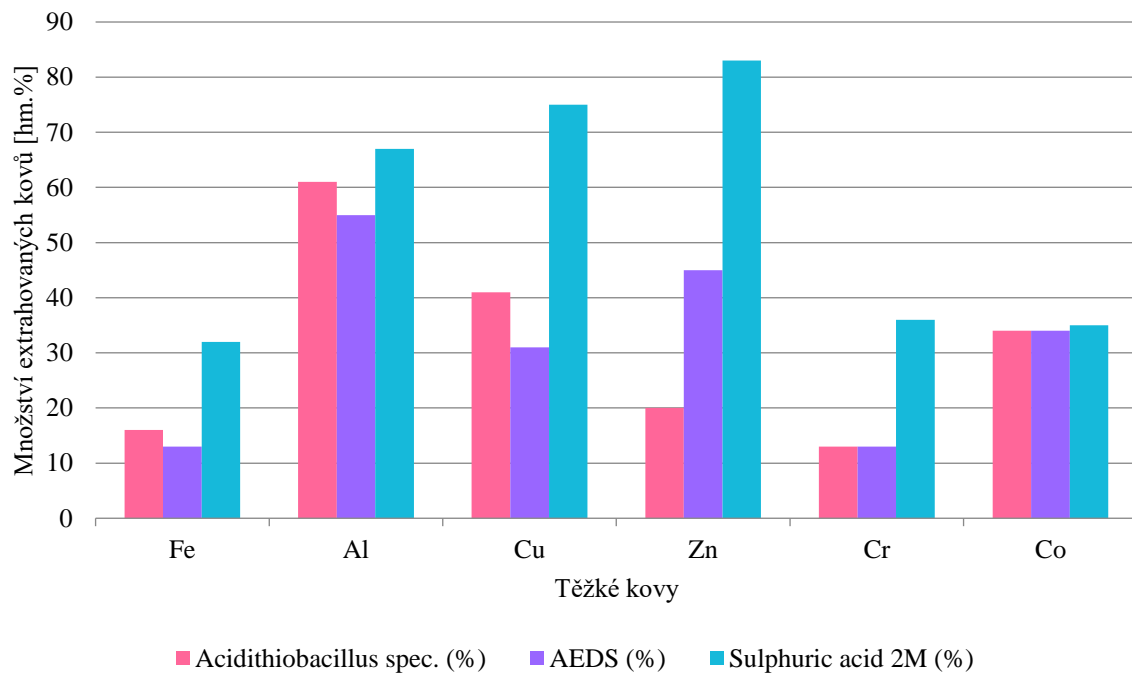
1. Získání formy fosforu z popela
2. Odstranění těžkých kovů z produktu
3. Přeměna fosforu do podoby, která je vstřebatelná pro rostliny (zvýšení bio-dostupnosti)

Dle studie z roku 2019 provedenou Semerci et al. [2] bylo zjištěno, že k největšímu uvolnění fosforu z popela došlo během prvních 5 dní probíhajícího experimentu. Po uplynutí této doby se rozpustnost nijak výrazně neměnila. Dosažená úspěšnost v získání fosforu byla 70 %. Z jejich několika pokusů vyplynulo, že nejvíce rozpuštěného fosforu přineslo prostředí, kde mikroorganismy představovaly 40 obj. %. To se povedlo až po 29 dnech. Z této studie taktéž vyplynulo, že účinnost bio-loužení je přímo závislá na produkci kyseliny sírové a zároveň pro zahájení rozpouštění fosforu je nutné mít pH roztoku nižší než 2. [2]

Studie testovala také elektrodialýzu pro odstranění těžkých kovů z roztoku po bioloužení. Po 14 dnech bylo do anodového prostoru převedeno 24,6 hm. % fosforu. Přestože metoda nebyla stoprocentně účinná, potvrdila možnost kombinace bio-loužení a elektrodialýzy jako potenciální cesty k získávání fosforu. Výsledky byly srovnány s jinými technologiemi, kde se pro loužení používají silné anorganické kyseliny, jako je H_2SO_4 nebo HCl . Bio-loužení se ukázalo jako ekologicky přívětivější alternativa, ale s nižší rychlostí rozpouštění. [2]

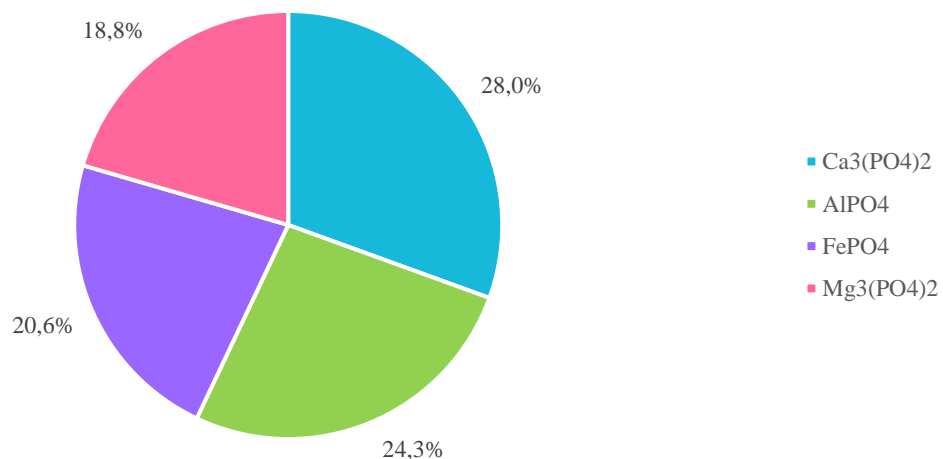
Studie, která pochází již z roku 2009 Zimmerman & Dott [58], se věnovala porovnání metod bio-loužení a chemického loužení. V jejich studii testovali 3 metody, a to bio-loužení směsí bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*, bio-loužení směsí organismů, které obsahují bakterie *Acidithiobacillus*, a zároveň jsou obohacené aktivovaným kalem (AEDS), a organismy akumulující polyfosfáty (PAO) a chemické loužení kyselinou sírovou (H_2SO_4). V této studii bylo zjištěno, že nejvíce rozpuštěného fosforu v konečném produktu dosáhla směs obsahující *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*, konkrétně se v produktu rozpustilo 93 hm.% fosforu. V experimentu obsahující AEDS a *Acidithiobacillus* se rozpustilo 66 hm.% a během chemického loužení pouhých 51 hm. %. Je důležité zmínit, že tyto hodnoty, zvláště u chemického loužení, vybočují z normy. Obvykle se u chemického loužení za pomoci H_2SO_4 uvádí výtěžek fosforu velmi vysoký, dosahující okolo 90 hm. %. [58]

Mimo toho se studie zabývala i extrahováním těžkých kovů za pomoci bakterií, které se v konečném produktu nacházely, mezi něž se řadí Fe, Al, Cu, Zn, Cr, Co. Výsledky prokázaly, že experimenty využívající mikroorganismy *Acidithiobacillus* a AEDS dosahovaly podobných výsledků v odstraňování těchto kovů, zatímco metoda chemického loužení dokázala odstranit mnohem větší procento těžkých kovů oproti předchozím dvěma metodám. Konkrétně jsou tyto rozdíly vidět v grafu na Obr. 4. Čím nižší množství extrahovaného kovu, tím lépe. [58]



Obr. 4: Graf popisující množství extrahovaných kovů při použití různých metod [58]

Na použití *Fungi* v bio-loužení fosforu z popela byla provedena studie v roce 2022 Long et al. [52], konkrétně ve městě Chengdong v Číně. Fosfor, který se nacházel v jejich popelu byl v podobě $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , FePO_4 , and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ dohromady. Jejich individuální příspěvní na konečný uvolněný fosfor je možné vidět v grafu na Obr. 5. [52]



Obr. 5: Znárodnění podílu různých forem fosforu k celkovému uvolnění fosforu při bio-loužení [52]

Na základě provedených experimentů vyplynulo, že *Fungi* rodu *Aspergillus* bylo schopné produkovat organické kyseliny ve velkém rozpětí pH, které se pohybovalo mezi 2 a 9, což z *Fungi* činí velmi přizpůsobivý organismus. Přesto z výsledků vyplynulo, že pH silně ovlivnilo

rozpustnost fosforu, což zjistila i studie zabývající se využitím bakterií pro proces. Během jejich experimentu Fungi vyprodukovalo kyselinu šťavelovou, v níž byla nalezena rozpustnost fosforu dosahující 84 %. Během procesu bylo také využito dvou metod, které napomohly k finálnímu výsledku, a to metody katexové pryskyřice (CER) a hydroxyapatitu (HAP). CER bylo využito k čištění loužícího extraktu, HAP ke srážení fosforu a jeho přeměně na pevnou formu. Bylo zjištěno, že pomocí této metody by bylo možné z popela získat zhruba 73,2 hm. % fosforu. Co se týče finanční stránky, studie uvádí, že oproti chemickému extrahování fosforu, který využívá chemických látek (např. H_2SO_4 , HCl) a CER, kde se cena těchto chemikálií pohybuje okolo 16,6-17,5 USD/kg popela, by se cena při použití HAP a CER pohybovala okolo 6,64 USD/kg popela, což je v porovnání o 60-62 % méně. [52]

Shrnutí studií:

Tab. 7: Shrnutí studií zaměřujících se na bio-loužení fosforu z kalu včetně použitých mikroorganismů a efektivity extrakce fosforu [2], [52], [58]

Studie	Mikroorganismus	Efektivita extrakce P
Zimmermann & Dott (2009)	Bakterie (<i>Acidithiobacillus</i> + AEDS)	93 %
Long et al. (2023)	Houby (<i>Aspergillus niger</i>)	85 %
Semerci et al. (2019)	Bakterie	70 %

6 MOŽNOSTI ADITIVACE KALŮ PRO ZLEPŠENÍ PROCESU

Současným trendem v oblasti spalování čistírenských kalů za účelem získávání fosforu je monospalování s aditivací nebo ko-spalování s dalšími palivy. Zatímco monospalování zahrnuje spalování kalů samotných, případně s přídavkem aditiv (např. CaO, KCl, HCl), při ko-spalování se k čistírenskému kalu přidávají další paliva, jako je biomasa (sláma, kukuřičný stvol) či uhlí. Hlavní výhodou aditivace je transformace fosforu do forem s vyšší biologickou dostupností. [4]

Zdroje fosforu jsou v dnešní době omezené, proto se věda ubírá směrem k prověření možností efektivního získávání alternativních zdrojů fosforu a zlepšení těchto zdrojů. Ko-spalování přináší nové výhody a možná uplatnění v tomto odvětví. Už dříve bylo dokázáno, že přidáním chemikálií do kalu je možné ovlivnit volatilizaci těžkých kovů. V současné době se tak novodobé studie snaží přijít na nejlepší způsob, jak tuto metodu využít pro efektivnější získávání fosforu. [4]

Přidáním aditiv do kalu je možné ovlivnit mineralogii fosforu v popelu a množství fosforu navázaného na železo nebo hliník, který se přirozeně tvoří během spalování. Následně je díky tomuto teoreticky možné vidět zvýšenou efektivitu v procesu bio-loužení. Zároveň je možné po přidání aditiv pozorovat změny chování těžkých kovů jako mineralizaci těžkých kovů přítomných v kalech nebo dokonce snížení koncentrace těžkých kovů. [4]

Závažnou nevýhodou je však dle Xu et al. [59] cena takového typu přípravy. Oproti jednoduchému spalování se cena získávání fosforu z popela vzniklého ko-spalováním pohybuje 42-215 %.

6.1 Chemické, minerální a další sloučeniny jako aditiva

Aditiva na bázi chloridu, například AlCl_3 , FeCl_3 a podobná, mají tendenci snižovat koncentraci těžkých kovů ve výsledném popelu, a naopak zvyšovat mobilitu těžkých kovů do plynné fáze, konkrétně např. Cd, Cu, Pb a Zn. Konkrétně studie Luyckx et al. [60] zjistila, že koncentrace Pb po přidání chlorového aditiva se snížila o 60-92 % oproti jiným aditivům. Yang et al. [61] uvedli, že při použití 3 % MgCl_2 při 900 °C došlo k až 98 % fixaci celkového fosforu. Přídavek chloridů snížil koncentraci Cd, Cu, Pb a Zn. [60] Dalším zkoumaným aditivem jsou soli vápníku. Vápník má tu vlastnost, že je na sebe poměrně dobře schopný vázat formy fosforu a dokáže zvyšovat výslednou biodostupnost fosforu ve výstupech procesu. Zvyšuje výsledný minerální podíl ve prospěch tvorby apatitu. Na základě studie Guo et. al [62] se dá říct, že největší efekt měly sloučeniny CaO a CaCl_2 , díky nimž vznikaly fosforečné sloučeniny jako $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a CaHPO_4 . CaCl_2 se také ukázalo jako dobré aditivum v rámci možnosti zvýšení mobility těžkých kovů – jeho přítomnost napomohla odpařování Zn a dalších.

Důvod pro odpařování některých kovů snáze než jiných se skrývá v jejich těkavosti (volatilitnosti). Obecně se dá říct, že s vyšší teplotou je vyšší šance na odpaření kovu. Jsou však jisté kovy (např. Zn, Cd, Hg), které mají sklon se odpařovat už při zhruba 500-900 °C. Tyto kovy jsou tak označovány jako vysoce těkavé. Naopak těžké kovy jako As, Cu nebo Pb už jsou méně těkavé a mají tendenci se odpařit minimálně nebo se odpařovat hůře. Přidáním strategicky vybraných aditiv je tedy možné zajistit zvýšení těkavosti kovů a jejich snazšímu odpaření. [63]

Luyckx et al. [60] se věnovali porovnání vlivu použití aditiv. Zjistili, že přidáním aditiv na bázi Fe zvýšilo koncentraci těžkých kovů Cd, Cr a Ni v popelu, zatímco chloridová aditiva tyto koncentrace snižovala. Bylo také zjištěno, že nejlepší poměr mezi co nejvyšší extrakcí fosforu a co nejnižší extrakcí těžkých kovů dokázaly zaručit AlCl_3 , FeCl_2 , MgCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Efekt vlivu přísadků biomasy jako aditiva je založen na principu, že biomasa obsahuje poměrně vysoký obsah účinných prvků (např. Ca), které se při spalování navážou na fosfor [64].

Lastury jsou typem minerálních aditiv, jsou složeny převážně z CaCO_3 (95 %). Za použití kyslíkem obohaceného spalování může toto organické aditivum nahradit výše zmíněný CaO, který vyžaduje přísné skladovací podmínky a je reakční s CO_2 přítomným ve vzduchu. Výsledky Liang et al. [64] ukázaly, že při spalování směsi obsahující 7,5 hm.% lastur se biodostupnost fosforu zlepšila na $46.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ suchého vzorku v porovnání s biodostupností $20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ suchého vzorku dosažené pro fosfor v popelu bez použití aditiv [64].

Guo et al. [65] se zabývali třemi různými aditivy – uhlí, rýžové slupky a vaječné skořápky. Dle nich bylo zjištěno, že vaječné skořápky jsou schopny nejvíce zvýšit biodostupnost fosforu v popelu. Hlavním důvodem byl vysoký obsah Ca ve skořápkách. Nejlepších výsledků při experimentech se skořápkami se dosáhlo při použití teploty okolo $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

7 PŘEHLED EXISTUJÍCÍCH PROVOZŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH POPELY KALŮ ČOV JAKO ZDROJ FOSFORU PRO RECYKLACI

Popel, jakožto produkt spalování, byl zmíněn již v kapitole 4.2. O recyklaci fosforu skrze popel je stále větší a větší zájem. Fosforová platforma [66] uvádí 15 existujících společností a technologií v různých bodech vývoje či již běžícího závodu. Z těchto 15 zmiňovaných realizací jsou dle dostupných informací v provozu 4 (v pilotním či plně-provozním měřítku).

Tato kapitola poskytuje obecný přehled těchto provozů, zásadní informace o každém z nich a srovnání jednotlivých provozů.

7.1 Haldensleben – společnost Glatt – proces PHOS4green

Jako jeden z mála již plně funkčních provozů se řadí výrobní hnojiv v Haldensleбен, Německo, která spadá pod společnost SERAPLANT. V roce 2021 se tento provoz poprvé otevřel. Do tohoto projektu bylo investováno 20 milionů eur.

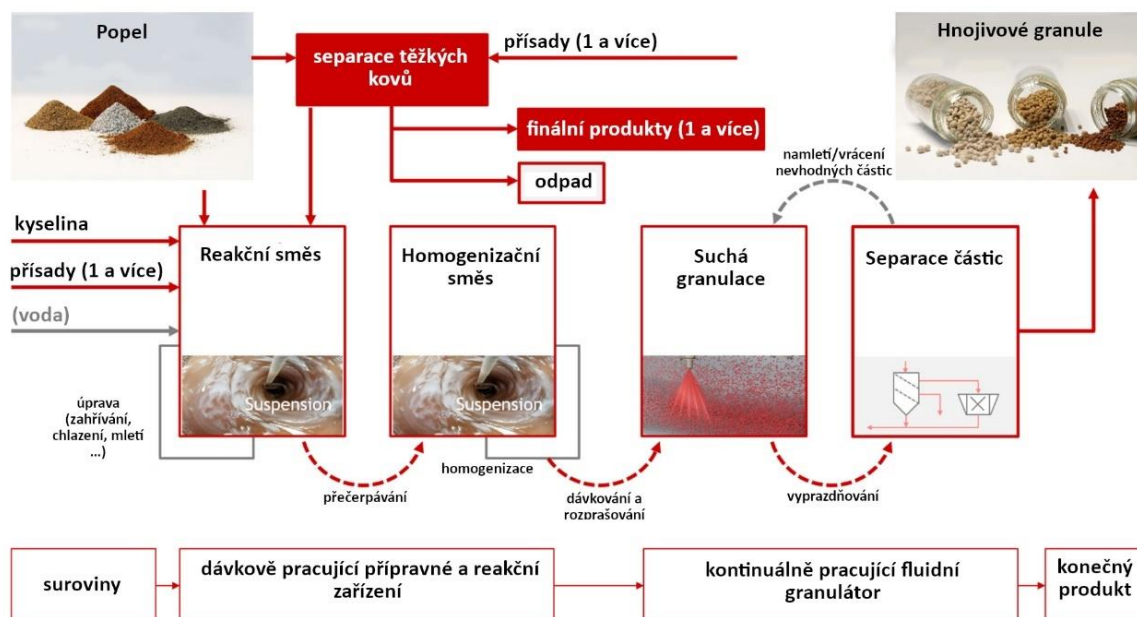
Výrobní závod využívá technologie PHOS4green, která byla vyvinuta společností Glatt Ingenieurtechnik. Ročně jsou schopni zpracovat až 60 000 tun hnojiva obsahující fosfor. Tato hnojiva obsahují dle společnosti Glatt [67] až o 90 % méně kadmia a uranu než obvyklá minerální hnojiva. Glatt [67] tvrdí, že se ročně zpracuje až přibližně 35 000 metrických tun kalových popelů.

Samotná provozna v Haldensleбен se skládá z 80 hlavních zařízení a 2 technologických jednotek a obsahuje 190 měřicích zařízení a přibližně 150 řízených ventilů. Elektrický výkon se pohybuje zhruba na úrovni 1,5MW. [68]

Konečným produktem je hnojivo ve formě superfosfátu nebo trojfosfátu (viz kap. 2.1.1), které obsahuje až 46 hm. % rostlinami využitelného fosforu (P_2O_5). Tento proces zajišťuje, že nevznikají další odpady a 100 % popela je během procesu spotřebováno. Výrobek je v podobě granulí, které vzniknou ve fluidní loži – metoda nazývaná fluidní granulace. [69]

Prvním krokem je vyhotovení fosfátové suspenze – ta vznikne na základě přidání kyseliny fosforečné do popela. Fosfátová suspenze je kapalná směs, která obsahuje rozpuštěné nebo jemně rozptýlené fosfáty. Tato suspenze je vstřikovávána do fluidní lože, v níž se již nacházejí předem vložené částice (výrobce nespecifikované jaké), které se suspenzí obalují do té doby, než dosáhnou požadované velikosti. Tímto postupem vzniká zaoblená granule s několika vrstvami, tzv. cibulová forma. Společnost Glatt [70] taktéž uvádí, že je možné provést dodatečný postřik (např. za použití biopolymerů, barev a hydrofobních materiálů), který granule ochrání v případě transportu, při dlouhodobém skladování nebo čistě pro označení výrobce. Kromě fosfátového hnojiva je možné tímto způsobem tvořit i komplexní hnojiva (NPK), avšak za přizpůsobení podmínek procesu. [70]

Na Obr. 6 je možné pozorovat celý proces.



Obr. 6: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem PHOS4green společnosti Glatt, přeloženo z [71]

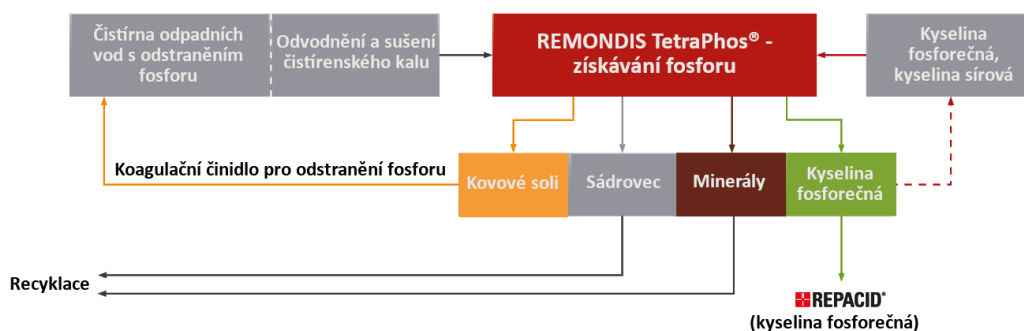
7.2 Hamburg – společnost REMONDIS - proces TetraPhos®

Společnost Remondis jako první v Evropě v roce 2020 uvedla ve spojení se HAMBURGWASSER do provozu zařízení spadající pod skupinu Phosphorrecycling Hamburg pro získávání fosforu z popela za pomoci technologie TetraPhos®. Toto zařízení dokáže zpracovat až 20 000 tun popela ročně, avšak dle článku vydaného v říjnu v roce 2023 na stránce phosphorus platform [72] nyní pracuje pouze z cca jedné třetiny, ročně tak zpracuje zhruba 7 000 tun popela. Čistírenský kal města Hamburg (75 % veškerého kalu) je tu spalován spolu s kalem z okolních obcí (25 % veškerého kalu). Celkem se zpracovává 1,5 milionu m³ mokrého kalu. [72]

Proces zahrnuje využití kyseliny fosforečné, která má za úkol rozpustit vápník a fosfor, zatímco ponechá těžké kovy (Cd, Ni, Cr, Cu, Pb) v pevné podobě. Po kyselině fosforečné následuje sulfid, který zajistí, aby těžké kovy zůstaly v co největším množství v pevné fázi. Díky tomuto vznikne část pevné fáze (těžké kovy) a část kapalné fáze (obohacená kyselina fosforečná). Z kapalné fáze se za pomoci kyseliny sírové vysráží vápník ve formě sádrovce. Pro minimalizaci nečistot a zlepšení konečného produktu je sádrovec oddělen pomocí vakuového pásového filtru a dále zajištěn. Konečný krok je návrat nespécifikované části kyseliny fosforečné zpět do oběhu, zatímco zbývající část je dále čištěna metodou iontové výměny. Pročištěná kyselina je následně koncentrována za pomoci tepla. Sekundárním produktem této metody jsou také roztoky kovových solí, které jsou ze směsi extrahovány pomocí kyseliny chlorovodíkové. [73]

Dle kapitoly 24 v online knize, která publikovala vědecký článek Martina Lebka et al. [73] se během počátečního testování z celkového množství fosforu obsaženého v popelu podařilo extrahovat až 80 hm. % fosforu ve formě kyseliny fosforečné, kterou je dále možné použít.

Obr. 7 poskytuje náhled do procesu TetraPhos®.



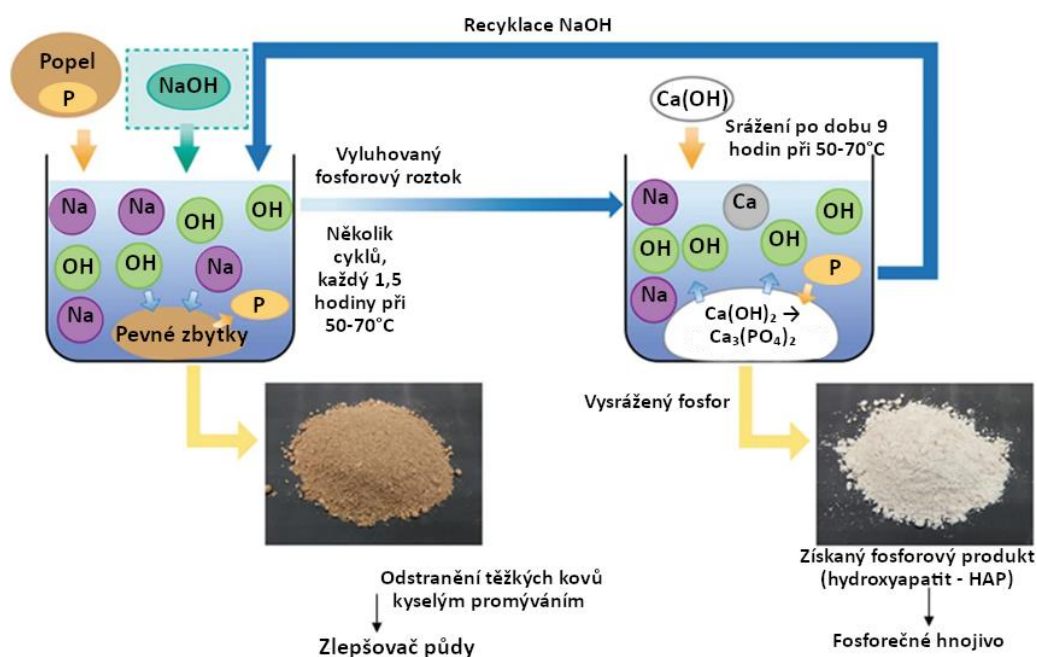
Obr. 7: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem TetraPhos® společnosti REMONDIS, přeloženo z [74]

7.3 Gifu – společnost Metawater – proces Metawater

Japonské město Gifu v současné době provozuje až čtyři ČOV. Jednotky na severu a na jihu mají mimo klasické ČOV i provoz zahrnující spalovnu. Do těchto dvou provozů se tak převážně odvodněné kaly pro spalování. V roce 2003 byl zahájen výzkum ve spolupráci se společností Metawater, který se věnoval získávání fosforu z popelů, které vznikaly při spalování, načež se v roce 2005 spustil pilotní provoz v severním objektu. V roce 2009 se postavilo plně funkční zařízení a v roce 2010 byl spuštěn plnohodnotný provoz. [75]

V současné době je severní ČOV schopna vyprodukovat až 200 tun fosforového produktu hydroxyapatitu (HAP). Metoda využívá alkalického loužení za použití NaOH při 50–70 °C po dobu 1,5 hodiny. Pro ekologičtější a méně nákladné řešení se pro zahřátí NaOH využívá zbytkové teplo ze spalovny. Fosfor se poté vyextrahuje pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při 20–50 °C po dobu 9 hodin. Následuje promytí HAP, sušení, granulování a následné balení do pytlů. Výsledný produkt je bílý a bez zápachu, přičemž obsahuje zhruba 25-30 % citrát-rozpustného P_2O_5 . [75]

Na Obr. 8 je znázorněno schéma procesu Metawater.



Obr. 8: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem Metawater, přeloženo z [75]

7.4 Helsingborg – společnost EasyMining – proces Ash2Phos

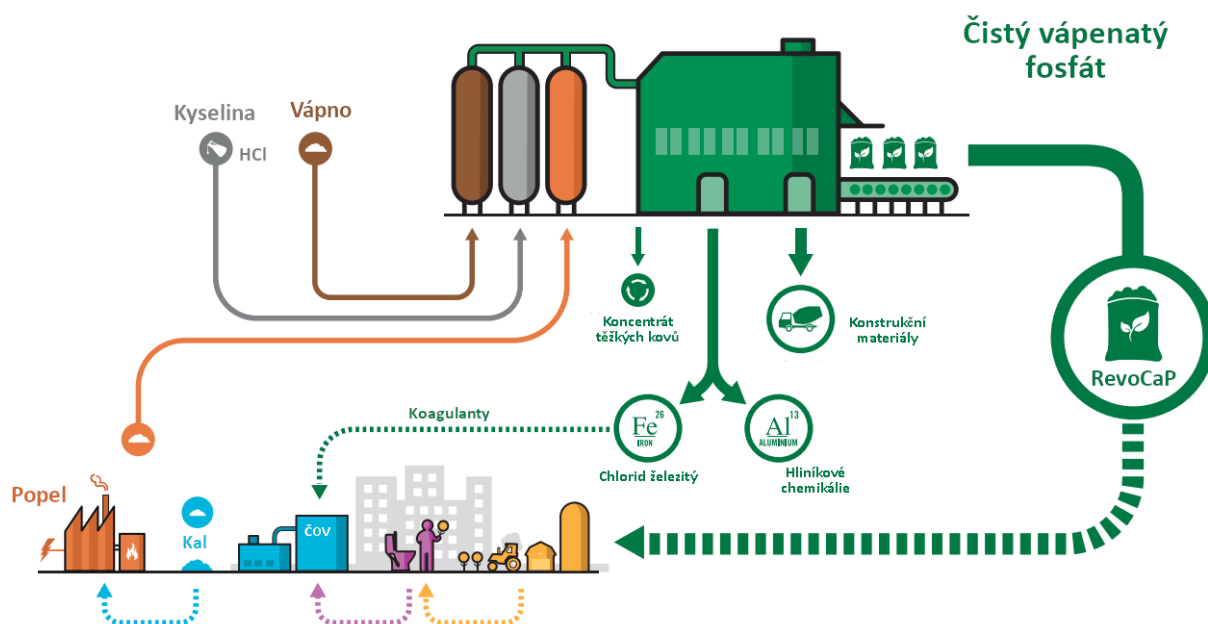
Dle dostupných informací provozuje společnost EasyMining pilotní závod v Helsingborgu ve spolupráci se společností Kemira, přičemž byly zveřejněny plány na výstavbu druhého závodu v Helsingborgu [76]. Kromě toho je v současné době ve výstavě jejich další provoz, tentokrát v Schkopau, Německo. Pro závod v Schkopau v Německu je očekáván začátek provozu v roce 2026/2027. Helsingborgský závod je schopen zpracovat až 30 000 tun popela za rok. [77]

Proces pojmenovaný Ash2Phos funguje na základě mono-spalování ČOV kalů. Popel, který takto vznikne, obsahuje zhruba 13 % fosforu, 2-20 % železa a 2-20 % hliníku. Následně je popel podroben třem krokům, a to: kyselému loužení, zásaditému loužení a poslednímu kroku, během něhož se meziprodukty vzniklé během procesu zpracovávají. Konečný produkt obsahuje > 85 % fosforu, cca 20 % železa a 40 % hliníku vzhledem k vstupnímu popelu. [77]

Dle společnosti EasyMining je jejich výsledný produkt velice kvalitní, s čistotou vyšší než 98 %. Takovýto fosfor je poté podroben přeměně technologií RevoCap na nekystalický vápenný fosfát (forma HAP), který je poté využíván jako hnojivo nebo přísada krmiva pro zvířata. [78]

Kromě fosforu se během procesu vytvoří i vedlejší produkty, konkrétně chlorid železitý (FeCl_3) a hlinitan sodný (NaAlO_2) a písková frakce. [79]

Na Obr. 9 je znázorněno schéma procesu Ash2Phos.



Obr. 9: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem Ash2Phos společnosti EasyMining, přeloženo z [77]

Lepší přehlednost a celkové srovnání společností, názvu procesů a dalších je k vidění v Tab. 8.

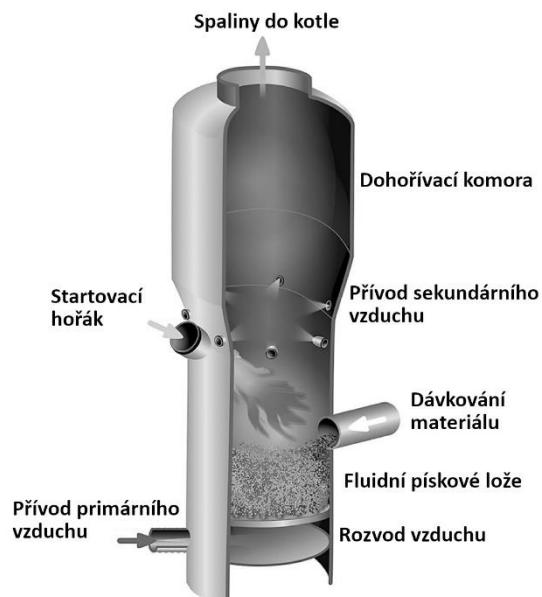
Tab. 8: Srovnání dostupných procesů získávání fosforu z kalu [69], [73], [75], [78]

Společnost	Název procesu	Produkt	Uváděná účinnost získání fosforu	Země
Glatt	PHOS4Green	Superfosfátové hnojivo	cca 100 %	Německo
Remondis	TetraPhos	Kyselina fosforečná	cca 80 %	Německo
Metawater	Metawater	HAP	30 - 40 %	Japonsko
EasyMining	Ash2Phos	Nekrystalický vápenatý fosfát	90 - 95 %	Švédsko, Německo

7.5 Technologické prvky provozů pro znovuzískávání forem fosforu

Jedním ze základních prvků, kterými musí kal projít, je spalování. Spalování se obvykle provádí v jednotkách nazvaných fluidní lože (viz Obr. 10), ovšem nacházejí se i procesy, které využívají rotační a vícepatrové pece. [80]

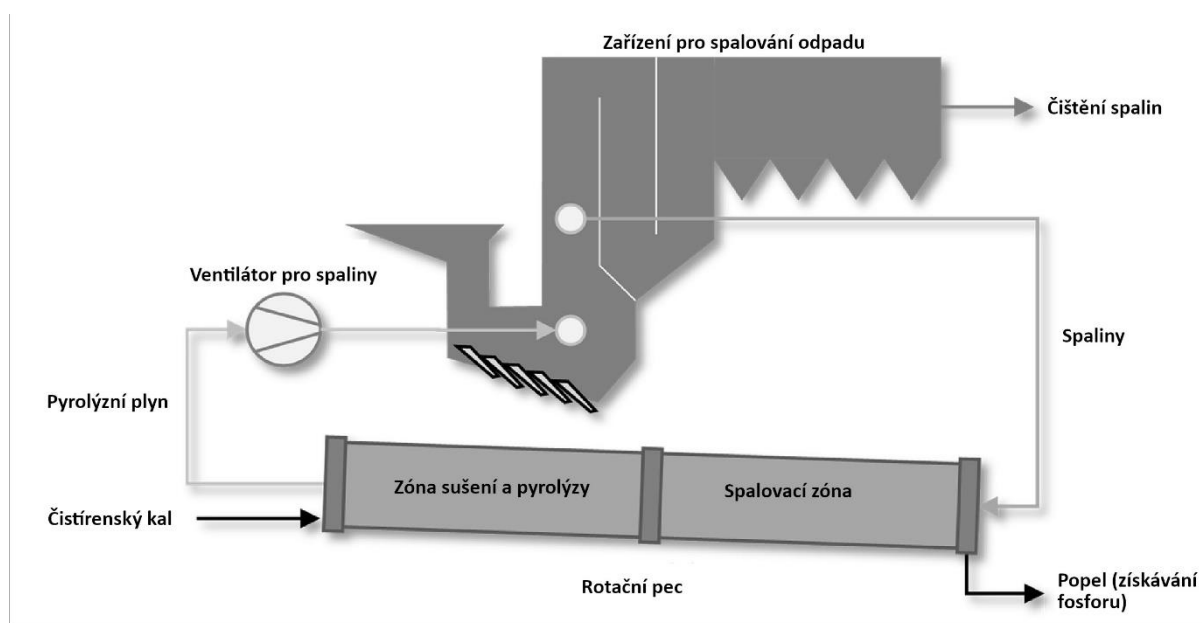
Spalování ve fluidní loži funguje na fyzikálním jevu fluidizace, kdy se díky proudění plynu ze spodní části zařízení začnou pevné částice chováním podobat kapalině. Ve spodní části se nachází spalovací komora s deskou, v níž se nachází otvory, přes které je přiváděn primární vzduch. Vzduch proudí směrem vzhůru, čímž udržuje inertní (chemicky s palivem nereaguje) materiál (např. písek), který se udržuje ve fluidizovaném stavu. K němu je přiváděno palivo (např. čistírenský kal). Čistírenský kal následkem vysoké teploty a současného promíchávání s pískem shoří. V horní části fluidní lože se poté nachází tzv. dohřívací zóna. Do ní se přivádí sekundární vzduch, který se stará o dohoření těkavých složek. Samotný popel se poté spodní částí odvádí dnem, popřípadě se jemné části popela zachytávají v cyklonech a filtrech. Dle Schnell et al. [80] je např. v Německu v současné chvíli v provozu až 20 stacionárních zařízení s fluidní loží určených pro monospalování čistírenských kalů s celkovou kapacitou přibližně 670 000 tun sušiny za rok. [80]



Obr. 10: Schéma fluidního lože, přeloženo z [80]

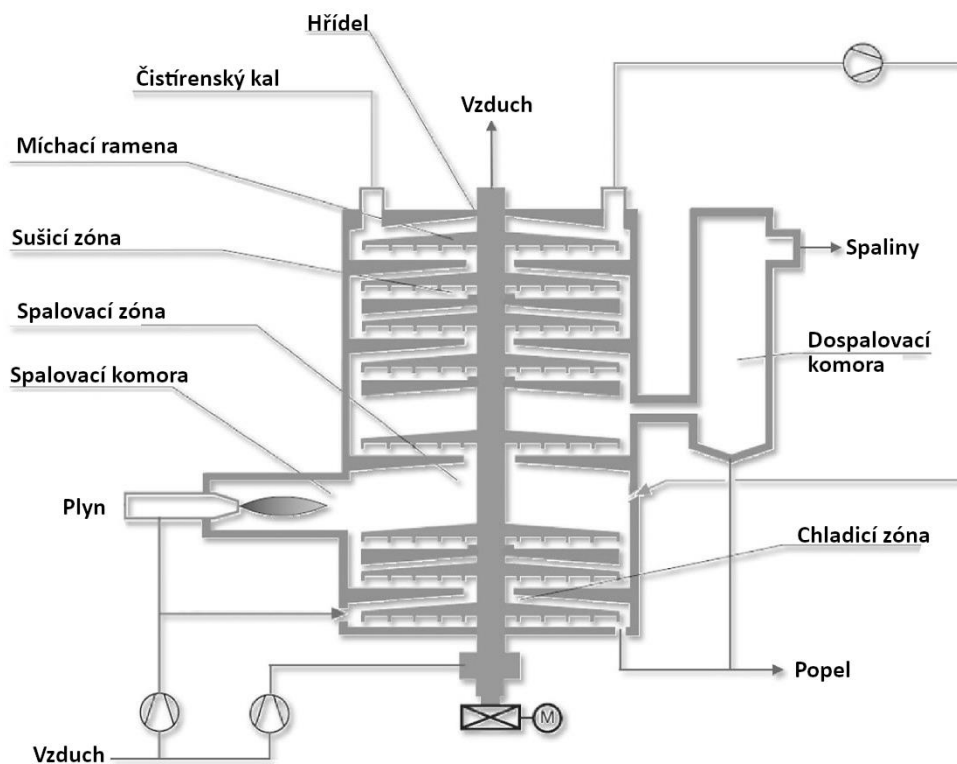
Fluidní lože a jejich technologie však nemusí být využívány čistě pro spalovací účely. Např. společnost Glatt využívá principu fluidizace a fluidních loží k jinému účelu – a to ke granulaci. Rozdílem je využití mnohem nižších teplot než při klasickém spalování. [70]

Rotující pec je zařízení trubkovitého tvaru (viz Obr. 11), které je opatřeno žáruvzdorným materiálem. Postupně a velmi pomalu se tato pec otáčí, čímž zajišťuje konstantní pohyb materiálu uvnitř. Uvnitř se nachází hořáky, které přivádí tepelnou energii. Tyto hořáky však mohou být nahrazeny horkými plyny. Pro zvýšení efektivity a snížení spotřeby energie se k těmto zařízením připojují pece generující teplo ze spalování kalu, které se poté využije jako tepelná energie. V první části rotující pece se odvodněný čistírenský kal vysuší. Během tohoto kroku vznikne pára, ta je spolu se spalinami vrácena do pece na spalování odpadu. [80]



Obr. 11: Schéma rotující pece, přeloženo z [80]

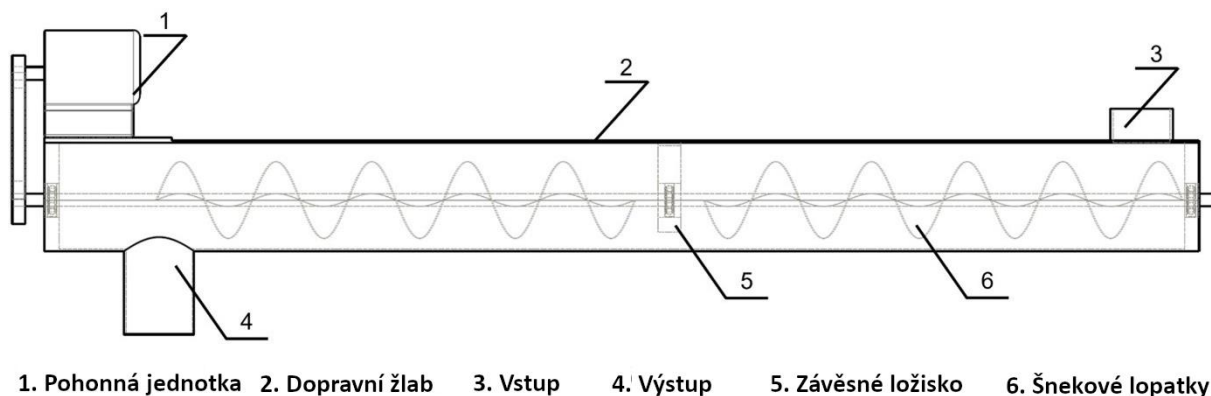
Vícepatrové pece se řadí mezi zařízení ke spalování kalů, které nevyžadují předsušení kalu. Pec se, jak název napovídá, skládá z několika pater. Kal se přivádí horní částí. Uprostřed celého reaktoru se nachází vertikálně umístěná hřídel, k níž jsou připojena pomalu se otáčející ramena. Ramena i hřídel jsou dutá a chlazená vzduchem. Cyklus by se dal rozdělit na sušení, spalování a následné chlazení. K sušení a spalování kalu se využívá tepelné energie ze spalin. Na konci cyklu se totiž popel odvádí a zbylé plyny se posílají zpět do oběhu. V některých případech, kdy energie ze spalin není dostatečná, se do pece přidávají i dodatečné hořáky. Zhruba 80-90 % popela se odvádí dnem pece, zbytek odejde se spalinami. Vícepatrovou pec je možné vidět na Obr. 12. [80]



Obr. 12: Schéma vícepatrové pece, přeloženo z [80]

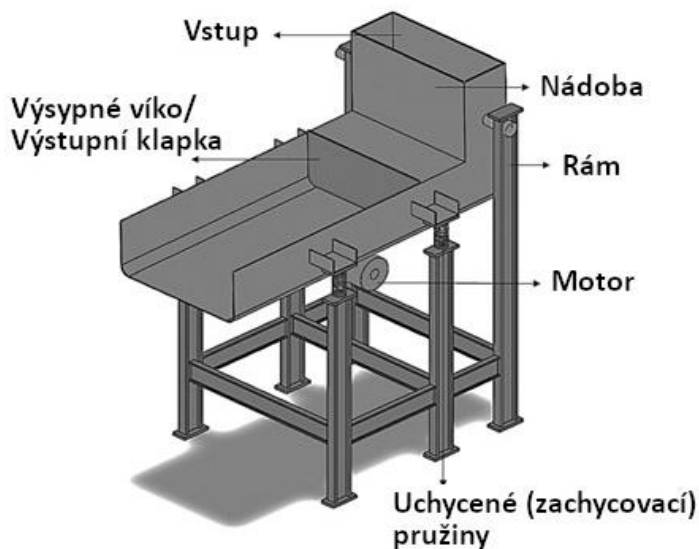
Důležitým procesem je také přeprava popela a jiných produktů. V rámci efektivity a plynulosti se využívají dopravní systémy jako šnekové dopravníky, pásové dopravníky, vibrační podavače a další. Tato zařízení jsou klíčová k dávkování a distribuci materiálů.

Šnekové dopravníky (viz Obr. 13) jsou velmi rozšířené a jejich využití je velmi široké – od potravinářství až po nakládání lodí. Jejich popularita se přisuzuje nízké nákladnosti a jednoduchému designu. Šnekové dopravníky se často staví ve vodorovné poloze, ale varianta lehce nakloněná či horizontální je také dostupná. Zařízení trubkovitého tvaru je uzavřené, uvnitř se nachází vodorovná spirálová čepel využívaná k přesunu sypkých či kapalných materiálů. Celkově je toto zařízení až na motor, lopatku, hřídel a ložiska zcela nepohyblivé. [81]



Obr. 13: Schéma šnekového dopravníku, přeloženo z [81]

Vibrační podavače (viz Obr. 14) jsou zařízení určená pro dopravu sypkých částic (např. popel), která využívají vibraci, gravitaci a vodící systémy. Hlavní konstrukcí je jednotka generující vibrační pohyb a žlabovitá dráha. Vibrace jsou obvykle vyvolávány elektromagnetickým, elektromechanickým pohonem nebo mechanickým kmitáním v závislosti na typu podavače. Kromě toho je v rámci konstrukce také možnost se zabývat pružinami, které jsou upevněny k vibračnímu podavači a slouží k přenosu a řízení vibračního pohybu a zároveň minimalizují vliv vibrací na okolní konstrukci, nebo například vnitřní povrch podavače, který je navržen tak, aby omezoval ulpívání materiálu na stěnách a zároveň přispíval k udržení teplotní stability během dopravy. [82]



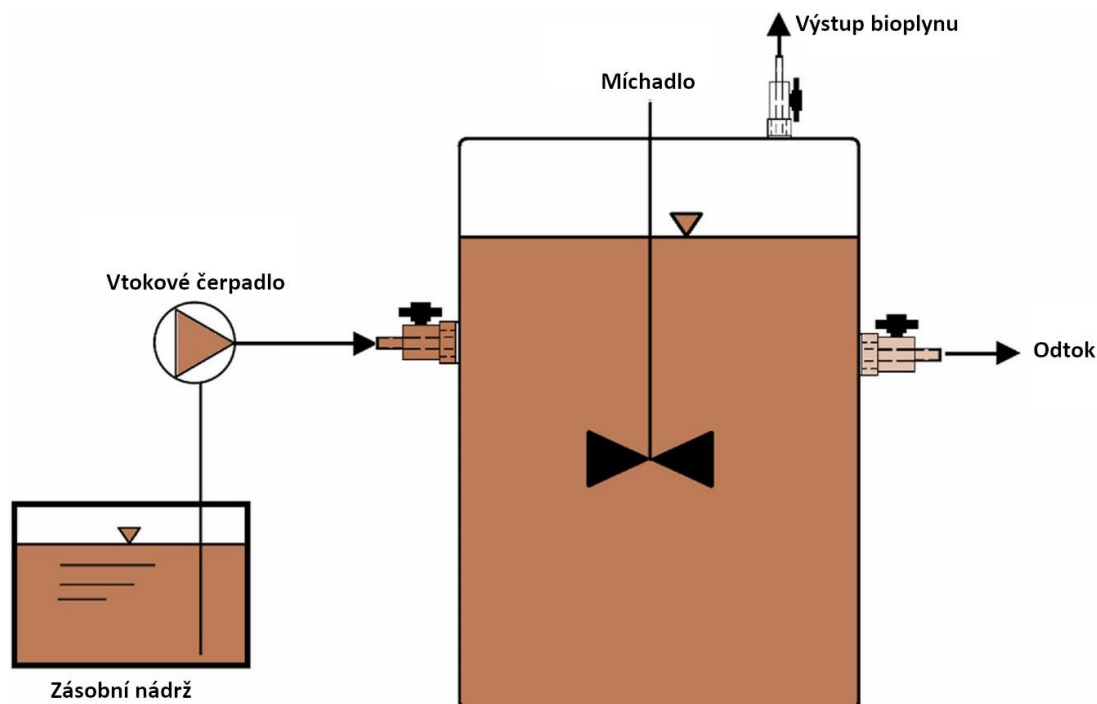
Obr. 14: Schéma vibračního podavače, přeloženo z [83]

V rámci zpracování popela či kalového digestátu za účelem získávání fosforu se v jednotlivých technologiích často uplatňují různé typy chemických reaktorů. Tyto reaktory slouží především k řízenému provádění chemických reakcí, jako je rozpouštění popela kyselinami, srážení fosforečnanů nebo neutralizace vzniklých směsí. Konstrukce a typ reaktoru

se volí podle povahy procesu – zejména podle skupenství reaktantů, požadované doby zdržení, potřeby míchání a udržení teploty. [84]

Je velmi pravděpodobné, že v technologiích, jako jsou TetraPhos® nebo Ash2Phos, je kontinuální míchací reaktor (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) často používaný. Tento typ reaktoru je navržen pro kontinuální přísun reaktantů a odvod produktů, přičemž uvnitř reaktoru probíhá neustálé míchání. Díky tomu jsou v reaktoru zajištěny homogenní podmínky a rovnoměrné složení reakční směsi. [84]

Typicky se tento reaktor skládá z reakční nádoby, míchacího systému a vstupních a výstupních potrubí, viz Obr. 15.



Obr. 15: Schéma kontinuálního míchacího reaktoru, přeloženo z [85]

Mimo tento základní reaktor je také možnost se v rámci procesních reaktorů setkat s dávkovým reaktorem. Zásadním rozdílem mezi výše zmíněným CSTR reaktorem a dávkovým reaktorem je, že v dávkovém reaktoru se reaktanty přidávají najednou a reakce probíhá po určitou dobu, zatímco u CSTR reaktoru se reaktanty přivádějí nepřetržitě. [84]

Kromě těchto velkých zařízení jsou však během procesu důležitá i ta menší, mnohem méně nápadná, avšak neméně důležitá zařízení, která se věnují řídicímu a měřicímu sektoru. Mezi ně by se daly zařadit např. teploměry, pH měřiče, měřiče průtoku atd.

7.6 Náklady činidel použitelných k louhování

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, nejvíce využívanými metodami (zvláště těmi již zavedenými v procesech) extrakce fosforu z popela jsou kyselé či zásadité loužení. K tomu je využíváno převážně kyselin HCl, H₂SO₄, HNO₃ a kyseliny šťavelové. Komparativní studie zabývající se využitím kyselin pro extrakci fosforu zjistila, že pouze tyto čtyři výše zmíněné kyseliny byly schopny dosáhnout účinnosti vyšší než 85 %. [54]

Více studií [86], [54] se shodují, že jednou z neúčinnějších kyselin je H_2SO_4 , zvláště v poměru množství extrahovaného fosforu a samotných nákladů. Konkrétně se náklady pohybují okolo 0,75 €/kg extrahovaného fosforu. Obvykle je míra účinnosti extrakce fosforu z popela 90 %. Jedná se o nejlevnější kyselinu v porovnání s např. kyselinou šťavelovou, HNO_3 a dalšími kyselinami, které se běžně využívají k louhování fosforu. Navzdory vysoké účinnosti extrakce a nízkým nákladům na nákup není H_2SO_4 z hlediska environmentálního ideální volbou. Kromě fosforu totiž extrahuje také více těžkých kovů než třeba kyselina šťavelová, což znamená, že se následně musí tyto těžké kovy odstranit, čímž vznikají nejen další finanční náklady, ale i větší množství chemikálií a vyšší ekologická zátěž. Náklady na odstranění těžkých kovů představují významnou složku provozních nákladů a je tedy je brát v potaz při výběru vhodné kyseliny. [54]

Velmi používaná je taky kyselina šťavelová, která se vyznačuje nižší environmentální zátěží díky svému organickému původu, avšak nižší účinností a vyšší cenou (viz Tab. 9). Účinnost extrakce fosforu z popela se dle Luyckx et al. [54] pohybuje nad 85 %. Komparativní studie Luckx et al. [54] ukázala, že podíl extrahovaných těžkých kovů (Cd, Cr, Ni a Pb) při použití kyseliny šťavelové činil méně než 13 %, což bylo podstatně méně než u ostatních zkoumaných kyselin, čímž jsou následně sníženy náklady na odstranění těžkých kovů z konečného produktu. Právě tento fakt by mohl vést k úsporám ve zpracování popela. Pevné zbytky po použití kyseliny šťavelové jsou vhodné pro využití ve stavebnictví. Přestože je kyselina šťavelová ekologičtější a těžké kovy prochází do produktu méně, z ekonomického hlediska není příliš atraktivní oproti anorganickým kyselinám, které jsou schopny extrahovat více fosforu s nižšími náklady.

Výše zmíněná studie Luyckx et al. [54] konkrétní cenové údaje všech zkoumaných kyselin neuvádí, avšak bylo možné zhruba dohledat tržní ceny v květnu 2025. Ceny pochází z velkoobchodu Lach-ner. V Tab. 9 je možné vidět jejich porovnání. Procenta u kyselin značí její koncentraci – čím vyšší procento, tím vyšší koncentrace.

Tab. 9: Srovnání velkoobchodních cen kyselin v měsíci květnu 2025 z velkoobchodu Lach-ner používaných k loužení fosforu z popela [87],[88], [89], [90]

Kyselina	Cena
H_2SO_4 , 96 %	198 Kč/l
HCl, 35 %	210 Kč/l
HNO_3	188 Kč/l
Kyselina šťavelová, dihydrát	462 Kč/kg

8 DISKUZE

Na základě provedené literární rešerše je možné konstatovat, že recyklace fosforu z čistírenských kalů a zejména z popela je klíčovým krokem k dosažení budoucí dostupnosti této nenahraditelné a neobnovitelné suroviny, zejména pro výrobu hnojiv a zároveň k podpoření využití konceptů cirkulární ekonomiky. Úsilí o zavedení cirkulární ekonomiky ve využití fosforu je také navíc umocněno legislativou, která stále více zpřísňuje své požadavky v oblasti nakládání s kaly a jejich mikrobiologickými vlastnostmi [25]. Kromě toho je zde nátlak na vývoj technologií, které zajistí nezávislost států v Evropě na dovoz fosforu z cizích zemí. Význam recyklace fosforu z odpadních toků, jako jsou čistírenské kaly, narůstá i kvůli nerovnoměrné distribuci primárních ložisek – více než 70 % známých zásob se nachází v Maroku a Západní Saahaře [13], což představuje značné geopolitické riziko pro potravinovou bezpečnost Evropy. Recyklací fosforu by mohly být státy nejen nezávislé, ale zároveň by to podpořilo vývoj nových konkurenceschopných technologií. Jedním z hlavních zjištění této práce se stal fakt, že žádná z dosud dostupných technologií není univerzálně použitelná – vždy se jejich vhodnost odvíjí od výchozí suroviny, cílového produktu a propojenými komplexními ekonomickými a environmentálními požadavky. Pro každou plánovanou aplikaci technologie pro znovuzískávání forem fosforu je tedy vždy nutné zaujmout individuálního přístupu a adaptace na konkrétní technologické možnosti a podmínky provozu.

Velká část této práce byla věnována zpracování kalů pro získání meziprojektu obsahujícího formy fosforu. Významnou a značně rozšířenou metodou je termické zpracování – zejména spalování. Produktem spalování kalů je popel. Popel představuje možnost získání produktu s relativně vysokou koncentrací fosforu. Výsledné formy fosforu v popelu jsou však často méně biologicky dostupné pro rostliny [54]. V tomto případě je klíčové zvážit využití vhodného aditiva přidávaného ke kalu před termickým zpracováním. Aditivace může následně významně ovlivnit distribuci forem fosforu v popelu. Příkladem mohou být materiály s vysokým obsahem vápníku (např. vaječné skořápky), které mohou tvořit fosforečnany vápenaté s potenciálně vyšší dostupností pro rostliny. Zdrojem křemíku mohou být např. rýžové slupky, ty taktéž mohou ovlivnit proces tavení popela a ovlivnit tak jeho finální strukturu. [4]

Významnou limitací termických metod je však jejich vysoká energetická náročnost spolu s nutností řešit problematiku těžkých kovů. Totiž, čistírenský kal a následně i popel, obsahuje mimo fosfor i nebezpečné látky – těžké kovy. Jedná se zejména o Cd, Pb, Cu, Ni a další [4]. Kromě mnoha dalších je toto jedním z hlavních důvodů, proč je nevhodné využívat čistírenský kal přímo jako hnojivo a je nutná jeho úprava. Z hlediska efektivity separace fosforu z popela se jako jedna z nejpokročilejších technologií jeví například technologie Ash2Phos, která umožňuje získání vysoce čistého produktu. Důvodem je náročný vícefázový chemický proces produkující mimo jiné i vedlejší produkty, které rovněž mohou být dále využity či zpracovány. [77]

Z pohledu praktické aplikace bylo identifikováno několik provozů, které již dnes využívají popel z čistírenských kalů jako vstupní surovinu pro recyklaci fosforu. Mezi ně patří např.:

- PHOS4Green
- Tetraphos
- Gifu
- Ash2Phos

Tyto technologie ukazují reálnou možnost průmyslové implementace recyklace fosforu z kalového popela, byť jejich ekonomická efektivita stále závisí na místních podmínkách, legislativních pobídkách a cílové poptávce po surovině, která ovlivňuje dosažitelnou cenu produktu.

Bio-loužení se jeví jako vhodná biologická alternativa k chemickým metodám jako je loužení kyselinami či zásadami. Jedná se o perspektivní metodu, zejména pro její potenciální ekologickou šetrnost a ekonomickou výhodnost. Hlavní myšlenkou této metody je využití bakterií, převážně druhu *Acidithiobacillus* ze třídy *Proteobacteria*, které jsou schopny produkovat kyselinu používanou v klasickém kyselém loužení. Účinnost této metody však výrazně závisí na vlastnostech popela, zejména jeho pH, a na pečlivém výběru mikroorganismů. Přestože se jedná o zajímavý vývoj v získávání fosforu z popela, oproti klasickým metodám bio-loužení přeci jen lehce zaostává a zisk fosforu není dostatečně vysoký, aby se vyrovnal kyselému loužení. Klíčové je proto hlubší pochopení interakce mezi mikroorganismy a vlastnostmi popela. V současné době bio-loužení nachází své místo převážně v laboratořích vědců, poněvadž tato metoda ještě není připravena na velkopřůmyslovou výrobu. Přejít k průmyslové výrobě by vyžadoval optimalizaci bioreaktorových technologií, zajištění správného uchování a kultivování mikrobiálních kultur a upravení procesu pro získání produktů s přijatelnou kvalitou a cenou. [2], [52]

Je také nutno podotknout, že na základě rešerše jednotlivých prací bylo zjištěno, že práce často obsahují nejednotné metodické přístupy. Tím je myšleno, že některé práce se zaměřují na hodnocení dostupnosti fosforu na základě chemických metod, zatímco jiné testují biologickou dostupnost pro rostliny. Zde poté nastává problém nejednotných závěrů, které by uvítaly standardizovanou metodiku pro získání možnosti lepšího porovnání výsledků jednotlivých studií.

Lze tedy konstatovat, že většina studií byla provedena pouze v laboratorních podmínkách. Tento fakt poté ovlivňuje možnost přímé aplikace závěrů studií na reálné průmyslové aplikace. Navíc, jak bylo naznačeno, stále chybí dostatek dlouhodobých studií zaměřených na stabilitu fosforu, který byl aplikován jako hnojivo, jeho postupné uvolňování v půdě atd.

Do budoucna by tedy bylo vhodné se zaměřit na výzkum několika klíčových oblastí, mezi něž především patří:

- Vývoj a optimalizace procesů, které by spojovaly termické zpracování kalů s následným bio-loužením popela s důrazem na zvýšení účinnosti této metody a otestování průmyslové výroby
- Provedení systematických srovnávacích analýz různých metod dostupnosti fosforu z pohledu biodostupnosti pro rostliny
- Detailní studie ekonomických a ekologických stop vzniklých získáváním fosforu různými metodami

Závěrem lze říct, že výběr vhodné technologie závisí na celé řadě proměnných a nelze jej generalizovat. Výsledky rešerše ukazují silný potenciál kombinace termických a biotechnologických metod a zdůrazňují důležitost dalšího výzkumu, zaměřeného na optimalizaci provozních podmínek, zhodnocení vedlejších produktů a environmentální dopady.

9 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zmapovat a kriticky zhodnotit možnosti recyklace fosforu z čistírenských kalů, se zvláštním důrazem na termické zpracování a následné biotechnologické postupy, zejména bio-loužení. Dílčími cíli bylo popsat dostupné zdroje fosforu, charakterizovat čistírenské kaly jako potenciální sekundární surovinu, shrnout metody separace a přeměny forem fosforu v popelu, a identifikovat možnosti jejich technologického využití. Stanovené cíle se podařilo naplnit prostřednictvím provedené literární rešerše a syntézy získaných poznatků, které jsou shrnuty v následujících odstavcích.

Z rešeršně získaných poznatků vyplývá, že čistírenské kaly představují významný odpadní tok s potenciálem stát se obnovitelným zdrojem fosforu. Čistírenské kaly sice obsahují nezanedbatelné množství fosforu, avšak jejich použití je limitované vysokým množstvím dalších přítomných nečistot, např. těžkých kovů. Zásadním krokem pro zvýšení využitelnosti fosforu je tedy termické zpracování, při kterém dochází ke koncentraci forem fosforu v popelu. Výsledné formy fosforu jsou však silně závislé na vstupním materiálu a podmínkách spalování.

Analýza dostupných technologií ukazuje, že žádná z metod není univerzálně použitelná, všechny mají své výhody a omezení. Procesy jako PHOS4green nebo TetraPhos® využívající kyselé loužení, které byly v této bakalářské práci zkoumané, umožňují získat fosforečnany s vysokou čistotou, avšak za ceny vyšších nákladů a složitosti procesu. Naopak bio-loužení, které využívá mikroorganismů k produkci kyselin, představuje environmentálně šetrnější alternativu, jejíž účinnost však zatím nedosahuje dostatečně dobrých výsledků na to, aby byla uplatněna v reálných provozech. V práci byly rovněž identifikovány vlivy aditivace kalů (např. vaječné skořápky, rýžové slupky, chemikálie), které mohou ovlivnit výslednou formu fosforu a koncentraci těžkých kovů v popelu, a jeho dostupnost pro další zpracování.

Zjištěné poznatky je možné zobecnit tak, že efektivní recyklace fosforu z kalů vyžaduje komplexní přístup, který zohledňuje chemické složení vstupního materiálu, požadovaný výstup a technologicko-ekonomické podmínky provozu. Technologie recyklace musí být cíleně volena dle konkrétní aplikace a parametrů kalu. V tomto směru je klíčová další optimalizace procesů, a především jejich kombinace – např. cílená aditivace ke zlepšení dostupnosti fosforu.

Další výzkum by měl být zaměřen na ověření efektivity těchto technologií v poloprovozním a provozním měřítku, s důrazem na jejich ekonomiku a environmentální dopady a možnosti legislativní integrace. Vhodné by bylo rovněž porovnat biologickou dostupnost produktů recyklace při reálném použití v zemědělství, což by umožnilo objektivně posoudit jejich funkčnost.

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] RULÍK, Martin. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD. Online. In: . Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2020/E2240/Principy_cistení_odpadnich_vod.pdf. [cit. 2025-01-05].
- [2] SEMERCI, Neslihan; KUNT, Busra a CALLI, Baris. Phosphorus recovery from sewage sludge ash with bioleaching and electro dialysis. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2019, roč. 144, s. 104739. ISSN 0964-8305. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104739>.
- [3] CIEŚLIK, Bartłomiej a KONIECZKA, Piotr. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. Online. In: . Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.116>. [cit. 2025-01-05].
- [4] ZHU, Ya; ZHAI, Yunbo; LI, Shanhong; LIU, Xiangmin; WANG, Bei et al. Thermal treatment of sewage sludge: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus: A comparative review of the conversion principle, recovery methods and bioavailability-predicting of phosphorus. *Chemosphere*. 2022, roč. 291, s. 133053. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133053>.
- [5] Phosphorus. Online. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/phosphorus-chemical-element>. [cit. 2024-11-11].
- [6] FÖLLMI, K.B. The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth-Science Reviews*. 1996, roč. 40, č. 1, s. 55-124. ISSN 0012-8252. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6).
- [7] REIJNDERS, L. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2014, roč. 93, s. 32-49. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.006> [cit. 2024-10-31].
- [8] SAI, Rijwan a PASWAN, Shobha. Influence of higher levels of NPK fertilizers on growth, yield, and profitability of three potato varieties in Surma, Bajhang, Nepal. *Heliyon*. 2024, roč. 10, č. 14, s. e34601. ISSN 2405-8440. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34601>.
- [9] CHERLINKA, Vasyľ. Phosphorus Fertilizers: Types And Role In Agriculture. Online. *EOS data analytics*. Dostupné z: <https://eos.com/blog/phosphorus-fertilizers/>. [cit. 2024-11-02].
- [10] LUSTOSA FILHO, José Ferreira; RODRIGUES VIANA, Rhaila da Silva; AZEVEDO MELO, Leônidas Carrijo a FIGUEIREDO, Cícero Célio de. Changes in phosphorus due to pyrolysis and in the soil-plant system amended with sewage sludge biochar compared to conventional P-fertilizers: A global meta-analysis. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.144055>. [cit. 2025-01-05].
- [11] TOAMA, Hijran. WORLD PHOSPHATE INDUSTRY 2017/01/01, roč. 7. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/322775952_WORLD_PHOSPHATE_INDUSTRIY [cit. 2024-10-30]
- [12] ZHU, Fengyi; CAKMAK, Ece Kendir a CETECIOGLU, Zeynep. Phosphorus recovery for circular Economy: Application potential of feasible resources and engineering processes in Europe: Application potential of feasible resources and engineering processes in Europe. *Chemical Engineering Journal*. 2023, roč. 454, s. 140153. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140153> [cit. 2024-10-30].

- [13] U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR, U.S. GEOLOGICAL SURVEY. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024*. Online. 2024. Dostupné z: <http://large.stanford.edu/courses/2024/ph241/rabbat-neto1/docs/mcs-2024.pdf>. [cit. 2025-01-05].
- [14] GEBREHIWET; XIAOHUA; ZHONGHUA; BOB; XIAONONG et al. Environmental impact of phosphate mining and beneficiation: review. Online. *MedCrave*. Roč. 2018. Dostupné z: <https://www.medcraveonline.com/IJH/IJH-02-00106.pdf>. [cit. 2024-11-01].
- [15] HAAF, Ernst ten a SCHWAB, Frederick L. *Sedimentary rock*. Online. Britannica. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/sedimentary-rock>. [cit. 2024-11-01].
- [16] PETRÁNEK, Jan. *Magmatické horniny*. Online. On-line geologická encyklopedie. Dostupné z: http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?magmaticke_horniny. [cit. 2024-11-01].
- [17] MWALONGO, Dennis A.; HANEKLAUS, Nils H.; LISUMA, Jacob B.; MPUMI, Nelson; AMASI, Aloyce I. et al. Uranium Dissemination with Phosphate Fertilizers Globally: A Systematic Review with Focus on East Africa. Online. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/su16041496>. [cit. 2025-01-05].
- [18] EUROPEAN UNION. *REGULATION (EU) 2019/1009 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL*. Online. 5.června 2019. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32019R1009>. [cit. 2025-01-05].
- [19] JUPP, Andrew R.; BEIJER, Steven; NARAIN, Ganesha C.; SCHIPPER, Willem a SLOOTWEG, J. Chris. Phosphorus recovery and recycling – closing the loop. Online. *Chemical Society Reviews*. Roč. 2021. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D0CS01150A>. [cit. 2024-11-01].
- [20] STĚHULOVÁ, Barbora Prokel; HARTIG, Karel; KUBA, Petr a RUŽIŇSKÝ, Radovan. *PODKLADY PRO PŘÍPRAVU REGIONÁLNÍCH STRATEGIÍ A PROJEKTŮ V RÁMCI OPŽP 2021-2027 V OBLASTI NAKLÁDÁNÍ S KALY Z KOMUNÁLNÍCH ČOV*. Online. 05/2023. Dostupné z: <https://opzp.cz/dokument/3858>. [cit. 2025-01-05].
- [21] WANNER, Filip. *Nakládání s čistírenskými kaly v České republice*. Online. 5/2019. Dostupné z: <https://www.sovak.cz/sites/default/files/2019-11/SOVAK%20ČR%20Studie%20nakládání%20s%20čistírenskými%20kaly%20v%20ČR%20FINAL.pdf>. [cit. 2025-01-05].
- [22] FIJALKOWSKI, Krzysztof; RORAT, Agnieszka; GROBELAK, Anna a KACPRZAK, Malgorzata J. *The presence of contaminations in sewage sludge – The current situation*. Online. Dostupné z: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7115761/>. [cit. 2025-01-05].
- [23] EUROPEAN UNION. *Směrnice Rady ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství*. Online. 1986. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:01986L0278-20220101>. [cit. 2025-01-05]
- [24] *Zákon č. 541/2020 Sb.* Online. *Zákony pro lidi*. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541>. [cit. 2025-02-23].
- [25] *Vyhláška č. 273/2021 Sb.* Online. *Zákony pro lidi*. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273/zneni-20250201>. [cit. 2025-02-23].
- [26] MOLAEY, Rahim; APPELS, Lise; YESIL, Hatice; TUGTAS, A. Evren a ÇALLI, Barış. Sustainable heavy metal removal from sewage sludge: A review of bioleaching and other

- emerging technologies: A review of bioleaching and other emerging technologies. *Science of The Total Environment*. 2024, roč. 955, s. 177020. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177020>. [cit. 2025-01-05].
- [27] HAVRÁNEK, Miroslav; ŠYC, Michal; POHOŘELÝ, Michael; MOŠKO, Jaroslav a HUŠEK, Matěj. *Přehled technologií pro zpracování kalů a recyklaci fosforu (SS02030008-V15)*. Online. 2022. Dostupné z: https://cevooh.cz/wp-content/uploads/2023/02/Přehled-zpusobu-nakladani-s-cistirenskymi-kaly_final-formatovano-full-2.pdf. [cit. 2025-01-05].
- [28] LIN, Hai; WANG, Yili a DONG, Yingbo. A review of methods, influencing factors and mechanisms for phosphorus recovery from sewage and sludge from municipal wastewater treatment plants. Online. In: . Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111657>. [cit. 2025-01-05].
- [29] INTERREG. *Od odpadu ke zdroji - Recyklace popela z čistírenských kalů na rostlinné hnojivo bohaté na fosfáty*. Online. Dostupné z: https://interreg.at-cz.eu/cz/katalog-projektu/2021-2027/vyzkum-a-inovace/atcz00043_phos4plant?utm_source=chatgpt.com. [cit. 2025-03-30].
- [30] PHUONG, Thao; CONG, Tien Dung; TA, Van Thanh a NGUYEN, Thu Hang. Study on Leaching of Phosphate from Municipal Wastewater Treatment Plant's Sewage Sludge and Followed by Adsorption on Mg-Al Layered Double Hydroxide 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/2022/1777187>. [cit. 2025-03-30].
- [31] YE, Yuanyao; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; LIU, Yiwen; LI, Jixiang et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of The Total Environment*. 2017, roč. 576, s. 159-171. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078>. [cit. 2025-02-23].
- [32] LATHOUWERS, Danny a BELLAN, Josette. MODELING OF BIOMASS PYROLYSIS FOR HYDROGEN PRODUCTION: THE FLUIDIZED BED REACTOR. Dostupné z: <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535j.pdf>. [cit. 2025-02-23].
- [33] WERTHER, J. a OGADA, T. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1999, roč. 25, č. 1, s. 55-116. ISSN 0360-1285. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(98\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3). [cit. 2025-02-23].
- [34] PETTERSSON, Anita; ÅMAND, Lars-Erik a STEENARI, Britt-Marie. Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood—Part I: Recovery of phosphorus: Recovery of phosphorus. *Biomass and Bioenergy*. 2008, roč. 32, č. 3, s. 224-235. ISSN 0961-9534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.016>. [cit. 2025-03-30].
- [35] INFORMAČNÍ CENTRUM BEZPEČNOSTI POTRAVIN. *Dioxiny a furany*. Online. Dostupné z: <https://bezpecnostpotravin.cz/termin/dioxiny-a-furany/>. [cit. 2025-01-05].
- [36] KHALAF, Nidal; LEAHY, J.J. a KWAPINSKI, Witold. Phosphorus recovery from hydrothermal carbonization of organic waste: a review. Online. In: . Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/jctb.7475>. [cit. 2025-01-05].
- [37] KIM, Daegi; LEE, Kwanyong a PARK, Ki Young. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*. 2014, roč. 130, s. 120-125. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.030>. [cit. 2025-01-05].
- [38] BECKER, G.C.; WÜST, D.; KÖHLER, H.; LAUTENBACH, A. a KRUSE, A. Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*. 2019, roč. 238, s.

- 119-125. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.121>. [cit. 2025-02-23].
- [39] ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. *Phenol*. Online. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/phenol>. [cit. 2025-01-05].
- [40] ZHANG, Ruichi; LIU, Huan; SARIOLA-LEIKAS, Essi; TRAN, Khanh-Quang a HE, Chao. Practical strategies of phosphorus reclamation from sewage sludge after different thermal processing: Insights into phosphorus transformation: Insights into phosphorus transformation. *Water Research*. 2024, roč. 255, s. 121524. ISSN 0043-1354 Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121524>. [cit. 2025-01-05].
- [41] LV, Mengyan; ZHAO, Tingting; CHEN, Jingjing; TONG, Lizhi; NI, Zhuobiao et al. Distribution and transformation behavior of heavy metals and phosphorus during sewage sludge pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*. 2025, roč. 37, s. 104049. ISSN 2352-1864. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104049>. [cit. 2025-02-23].
- [42] CZECHOWSKA KOSACKA, Aneta; NIEDBAŁA, Gniewko; KOLARZYK, Paweł a RISTVEJ, Jozef. Phosphorus recovery from sewage sludge. Online. In: https://www.researchgate.net/publication/354380317_Phosphorus_recovery_from_sewage_sludge. [cit. 2025-02-23].
- [43] UZKURT KALJUNEN, J.; AL-JUBOORI, R.A.; KHUNJAR, W.; MIKOLA, A. a WELLS, G. Phosphorus recovery alternatives for sludge from chemical phosphorus removal processes – Technology comparison and system limitations. *Sustainable Materials and Technologies*. 2022, roč. 34, s. e00514. ISSN 2214-9937. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00514>. [cit. 2025-01-05].
- [44] FRIŠTÁK, Vladimír; PIPÍŠKA, Martin a SOJA, Gerhard. Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer: A promising way to produce phosphorus fertilizer. *Journal of Cleaner Production*. 2018, roč. 172, s. 1772-1778. ISSN 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.015>. [cit. 2025-01-05].
- [45] KNIHOVNA UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI. *Chemická precipitace*. Online. Dostupné z: https://library.upol.cz/arl-upol/cs/detail/?&idx=upol_us_auth*d011232. [cit. 2025-01-05].
- [46] EGLE, Lukas; RECHBERGER, Helmut a ZESSNER, Matthias. Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*. 2015, roč. 105, s. 325-346. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.09.016>. [cit. 2025-02-23].
- [47] ZAHED, Mohammad Ali; SALEHI, Samira; TABARI, Yasaman; FARRAJI, Hossein; ATAEI-KACHOOEI, Saba et al. Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges: state of the science and challenges. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022, roč. 29, č. 39, s. 58561-58589. ISSN 1614-7499. 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21637-5>. [cit. 2025-03-30].
- [48] *Adsorpce*. Online. Dostupné z: <https://slovník-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/adsorbce>. [cit. 2025-01-05].
- [49] VELKÝ LÉKAŘSKÝ SLOVNÍK. *Flokulace*. Online. Dostupné z: <https://lekarske.slovniky.cz/pojem/flokulace>. [cit. 2025-01-05].
- [50] GUEDES, Paula; COUTO, Nazaré; OTTOSEN, Lisbeth M. a RIBEIRO, Alexandra B. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Management*. 2014, roč. 34, č. 5, s. 886-892. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.021>. [cit. 2025-02-23].

- [51] LI, Lingling; LV, Zaosheng; ZUO, Zhenyu; YANG, Zhonghua a YUAN, Xiangli. Effect of energy source and leaching method on bio-leaching of rock phosphates by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*. 2016, roč. 164, s. 238-247. ISSN 0304-386X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.018>. [cit. 2025-02-23].
- [52] SU, Long; HU, Lingyu; SUI, Qinghong; DING, Chengcheng; FANG, Di et al. Improvement of fungal extraction of phosphorus from sewage sludge ash by *Aspergillus niger* using sludge filtrate as nutrient substrate. *Waste Management*. 2023, roč. 157, s. 25-35. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.12.007>. [cit. 2025-02-23].
- [53] TOMINC, Sara; DUCMAN, Vilma; WISNIEWSKI, Wolfgang; LUUKKONEN, Tero; KIRKELUND, Gunvor M. et al. Recovery of Phosphorus and Metals from the Ash of Sewage Sludge, Municipal Solid Waste, or Wood Biomass: A Review and Proposals for Further Use: A Review and Proposals for Further Use. Online. *Materials*. 2023, roč. 16, č. 21. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma16216948>. [cit. 2025-02-23].
- [54] LUYCKX, Lorien; GEERTS, Sam a VAN CANEGHEM, Jo. Closing the phosphorus cycle: Multi-criteria techno-economic optimization of phosphorus extraction from wastewater treatment sludge ash: Multi-criteria techno-economic optimization of phosphorus extraction from wastewater treatment sludge ash. *Science of The Total Environment*. 2020, roč. 713, s. 135543. ISSN 0048-9697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135543>. [cit. 2025-05-11].
- [55] SCHOLARLY COMMUNITY ENCYCLOPEDIA. *Bioleaching*. Online. Dostupné z: <https://encyclopedia.pub/entry/46782>. [cit. 2025-02-23].
- [56] GU, Tingyue; RASTEGAR, Seyed Omid; MOUSAVI, Seyyed Mohammad; LI, Ming a ZHOU, Minghua. Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge. *Bioresource Technology*. 2018, roč. 261, s. 428-440. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.033>. [cit. 2025-02-23].
- [57] YANG, Wei; SONG, Wei; LI, Ji a ZHANG, Xiaolei. Bioleaching of heavy metals from wastewater sludge with the aim of land application. *Chemosphere*. 2020, roč. 249, s. 126134. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126134>. [cit. 2025-02-23].
- [58] ZIMMERMANN, Jennifer a DOTT, Wolfgang. Sequenced bioleaching and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming. Online. In: <https://www.scientific.net/AMR.71-73.625.pdf>. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.625>. [cit. 2025-02-23].
- [59] XU, Yao; ZHANG, Longlong; CHEN, Jiabin; LIU, Tongcai; LI, Nan et al. Phosphorus recovery from sewage sludge ash (SSA): An integrated technical, environmental and economic assessment of wet-chemical and thermochemical methods: An integrated technical, environmental and economic assessment of wet-chemical and thermochemical methods. *Journal of Environmental Management*. 2023, roč. 344, s. 118691. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118691>. [cit. 2025-03-30].
- [60] LUYCKX, Lorien a CANEGHEM, Jo Van. Recovery of phosphorus from sewage sludge ash: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction: Influence of chemical addition prior to incineration on ash mineralogy and related phosphorus and heavy metal extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022, roč. 10, č. 4, s. 108117. ISSN 2213-3437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108117>. [cit. 2025-03-30].
- [61] YANG, Fei; CHEN, Jingyan; YANG, Min; WANG, Xin; SUN, Ying et al. Phosphorus recovery from sewage sludge via incineration with chlorine-based additives. *Waste*

- Management*. 2019, roč. 95, s. 644-651. ISSN 0956-053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.029>. [cit. 2025-03-30].
- [62] GUO, Feihong; LIU, Weizhen; CHEN, WeiWei; WANG, Fei; ZHANG, Houhu et al. Migration and transformation of phosphorus and toxic metals during sludge incineration with Ca additives. *Journal of Environmental Management*. 2024, roč. 352, s. 119910. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119910>. [cit. 2025-03-30].
- [63] CHUAI, Xing; XIAO, Rihong; CHANG, Lin; WANG, Jiang; YONG, Heng et al. Fate and emission behavior of heavy metals during hazardous chemical waste incineration. *Journal of Hazardous Materials*. 2022, roč. 431, s. 128656. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128656>. [cit. 2025-05-01].
- [64] LIANG, Jiayu; HUANG, Zhiwei; LIU, Jingyong; LIN, Sen; LIN, Ziting et al. Multiplicative effects of co-incineration of sewage sludge and wasted oyster shells in air, CO₂, and steam atmospheres on P speciation and bioavailability and metal ecotoxicity. *Chemical Engineering Journal*. 2024, roč. 490, s. 151683. ISSN 1385-8947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151683>. [cit. 2025-03-30].
- [65] GUO, Qianqian; WANG, Yanan; ZHAO, Lingqin; YU, Fan; ZHANG, Zehuang et al. Bioavailability transition path of phosphorus species during the sewage sludge incineration process. *Environmental Research*. 2024, roč. 247, s. 118167. ISSN 0013-9351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118167>. [cit. 2025-05-01].
- [66] ESPP. *Catalogue of Nutrient Recovery Technologies*. Online. Dostupné z: <https://www.phosphorusplatform.eu/activities/p-recovery-technology-inventory#input-ssa>. [cit. 2025-03-30].
- [67] KIRCHHOF, Jan a BRUMME, Torsten. *PHOS4green – Implementation of a Plant for the Production of 60,000 t/a of Fertilizer from Sewage Sludge Ash at Haldensleben*. Online. Dostupné z: https://phos4green.glatt.com/implementation-of-a-fertilizer-production-plant/?utm_source=chatgpt.com. [cit. 2025-03-30].
- [68] GLATT. *PHOS4green on an Industrial Scale at SERAPLANT, Haldensleben, Germany*. Online. Dostupné z: <https://phos4green.glatt.com/projects/seraplant-haldensleben/>. [cit. 2025-03-31].
- [69] *Standard Phosphate and Multi-Nutrient Compound Fertilizers from Phosphorus Recovery*. Online. Dostupné z: <https://phos4green.glatt.com/exploitation/standard-fertilizers/>. [cit. 2025-03-31].
- [70] GLATT. *Fertilizer Granule Formation with Recovered Phosphorus by PHOS4green*. Online. Dostupné z: <https://phos4green.glatt.com/technology/granule-formation/>. [cit. 2025-03-30].
- [71] *PHOS4green – How the Phosphorus Recovery Works*. Online. Dostupné z: <https://phos4green.glatt.com/technology/functionality/>. [cit. 2025-03-31].
- [72] *Remondis TetraPhos P-recovery operational in Hamburg*. Online. Dostupné z: https://www.phosphorusplatform.eu/scope-in-print/enews/2464-esp-p-enews-no-80-october-2023#_Toc150869736. [cit. 2025-03-30].
- [73] SCHAUM, Christian. *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future: Motivations, Technologies and Assessment of the Elimination and Recovery of Phosphorus from Wastewater*. Online. IWA Publishing, 2018. ISBN 1780408358, 9781780408354. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=cBthDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA401&>

[dq="Martin+Lebek"&ots=tbZWNymTDF&sig=2pNVblMJULa2qqGd1HWsWfMilIw&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](#). [cit. 2025-03-30].

- [74] *Recovering phosphorus*. Online. REMONDIS. Dostupné z: <https://www.remondis-aqua.com/phosphorus-recovery/>. [cit. 2025-03-30].
- [75] NAKAGAWA, H. a OHTA, J. Phosphorus Recovery from Sewage Sludge Ash: A Case Study in Gifu, Japan: A Case Study in Gifu, Japan. In: . Singapore: Springer Singapore, 2019, s. 149-155. ISBN 978-981-10-8031-9. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-981-10-8031-9_9. [cit. 2025-03-30].
- [76] EASYMINING. *EasyMining expands phosphorus recovery capacity with a second Ash2Phos plant in Europe*. Online. 2025. Dostupné z: <https://newsroom.easymining.com/posts/pressreleases/easymining-expands-phosphorus-recovery-capaci>. [cit. 2025-03-30].
- [77] *Ash2Phos*. Online. 2024. Dostupné z: <https://www.phosphorusplatform.eu/activities/p-recovery-technology-inventory?view=article&id=2284:ash2phos&catid=93:nutrient-recovery-technology-catalogue>. [cit. 2025-03-30].
- [78] *Ash2Phos*. Online. In: . Dostupné z: https://www.easymining.com/globalassets/easymining.com/documents/ash2phos_folder_2310_8.pdf. [cit. 2025-03-30].
- [79] EASYMINING. *Closing the loop for phosphorus*. Online. Dostupné z: <https://www.pg-schkopau.de/en/phosphorus-recovery/>. [cit. 2025-03-30].
- [80] SCHNELL, Matthias; HORST, Thomas a QUICKER, Peter. Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review: A review. *Journal of Environmental Management*. 2020, roč. 263, s. 110367. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110367>. [cit. 2025-05-01].
- [81] TAN, Yuan; RACKL, Michael; YANG, Weijie; FOTTNER, Johannes; MENG, Wenjun et al. A comparative study on design standards of screw conveyors in China, Germany and the USA — Part I: Theoretical calculation and quantitative analysis: Theoretical calculation and quantitative analysis. *Particuology*. 2022, roč. 69, s. 61-76. ISSN 1674-2001 Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.11.011>. [cit. 2025-05-01].
- [82] *Vibratory Feeders: An Overview of the Types and Processes*. Online. IQS Directory. Dostupné z: <https://www.iqsdirectory.com/articles/vibratory-feeder.html>. [cit. 2025-05-01].
- [83] GITIARAY, Mehdi; TAGHVAEI, Sajjad a HASHEMNIA, Kamyar. DEM Study of the design parameters of a linear vibratory feeder in packaging black pepper seeds. *Granular Matter*. 2023, roč. 25, č. 2, s. 39. ISSN 1434-7636. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10035-023-01325-y>. [cit. 2025-05-01].
- [84] METTLER TOLEDO. *Continuous Stirred Tank Reactors (CSTRs)*. Online. Dostupné z: https://www.mt.com/in/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/continuous-stirred-tank-reactor-cstr.html. [cit. 2025-05-01].
- [85] KIANI DEH KIANI, Mostafa; PARSAEE, Mostafa; SAFIEDDIN ARDEBILI, Seyed Mohammad; REYES, Ileana Pereda; FUESS, Lucas Tadeu et al. Different bioreactor configurations for biogas production from sugarcane vinasse: A comprehensive review: A comprehensive review. *Biomass and Bioenergy*. 2022, roč. 161, s. 106446. ISSN 0961-9534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106446>. [cit. 2025-05-01].

- [86] FANG, Le; LI, Jiang-shan; GUO, Ming Zhi; CHEESEMAN, C.R.; TSANG, Daniel C.W. et al. Phosphorus recovery and leaching of trace elements from incinerated sewage sludge ash (ISSA). *Chemosphere*. 2018, roč. 193, s. 278-287. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.023>. [cit. 2025-05-11].
- [87] LACH-NER. *Kyselina sírová*. Online. Dostupné z: <https://www.lach-ner.cz/eshop/product/kyselina-srov/018c3aca-0581-7da3-b6ea-c02e73f81e97>. [cit. 2025-05-20].
- [88] LACH-NER. *Kyselina chlorovodíková*. Online. 2025. Dostupné z: <https://www.lach-ner.cz/eshop/product/kyselina-chlorovodkov/01904d17-5f62-7273-8f08-859f5c20ca26>. [cit. 2025-05-20].
- [89] LACH-NER. *Kyselina dusičná*. Online. 2025. Dostupné z: <https://www.lach-ner.cz/eshop/product/kyselina-dusin/018c3ac9-01c9-7172-9b06-fa94f2e27506>. [cit. 2025-05-20].
- [90] LACH-NER. *Kyselina šťavelová dihydrát*. Online. 2025. Dostupné z: <https://www.lach-ner.cz/eshop/product/kyselina-avelov-dihydrt/018c3aca-2030-7273-a9b8-0961919a5c54>. [cit. 2025-05-11].

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/Symbol	Význam
ČOV	Čistírna odpadních vod
EU	Evropská Unie
USA	Spojené státy americké
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
RNA	Ribonukleová kyselina
ATP	Adenosintrifosfát
NPK	Hnojivo obsahující dusík (N), fosfor (P) a draslík (K)
SSP	Jednoduchý superfosfát (Single Super Phosphate)
TSP	Trojité superfosfát (Triple Super Phosphate)
MAP	Monofosforečnan amonný (Monoammonium phosphate)
DAP	Difosforečnan amonný (Diammonium phosphate)
ČR	Česká republika
AP	Anorganicky vázaný fosfor
OP	Organicky vázaný fosfor
HAP	Hydroxyapatit
HTC	Hydrotermální karbonizace
°C	Stupně Celsia
€	Euro (měna Evropské unie)
USD	Americký dolar (měna Spojených států amerických)
AEDS	Mikroorganismy Acidithibacillus obohacené kalem
PAO	Polyfosfát akumulující organismy
CER	Katexové pryskyřice
CSTR	Kontinuální míchací reaktor

12 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Produkce fosfátových rud v zemích světa [13].....	9
Obr. 2: Základní metody zpracování čistírenských kalů a získávání fosforu [3], [4], [49], [50]	15
Obr. 3: Metody získávání fosforu z popelů kalů ČOV a konečné produkty [29], [30], [53]	21
Obr. 4: Graf popisující množství extrahovaných kovů při použití různých metod [56].....	24
Obr. 5: Znázornění podílu různých forem fosforu k celkovému uvolnění fosforu při bio-loužení [50].....	24
Obr. 6: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem PHOS4green společnosti Glatt, přeloženo z [70]	29
Obr. 7: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem TetraPhos® společnosti REMONDIS, přeloženo z [74].....	30
Obr. 8: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem Metawater stejnojmenné společnosti, přeloženo z [74]	30
Obr. 9: Schéma získávání fosforu z popela ČOV kalů procesem Ash2Phos společnosti EasyMining, přeloženo z [76].....	31
Obr. 10: Schéma fluidního lože, přeloženo z [79]	33
Obr. 11: Schéma rotující pece, přeloženo z [79]	33
Obr. 12: Schéma vícepatrové pece, přeloženo z [79]	34
Obr. 13: Schéma šnekového dopravníku, přeloženo z [80].....	35
Obr. 14: Schéma vibračního podavače, přeloženo z [82].....	35
Obr. 15: Schéma kontinuálního míchacího reaktoru, přeloženo z [84]	36

13 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Druhy superfosfátů, jejich zkratky, chemické vzorce a obsah P_2O_5 [8], [11].....	9
Tab. 2: Ložiska fosfátové rudy a koncentrace vybraných těžkých kovů v těžené rudě [14] ...	10
Tab. 3: Povolené množství těžkých kovů v hnojivech dle Nařízení Evropského parlamentu a Rady 2019/1009 [18]	11
Tab. 4: Mezní stanovené hodnoty těžkých kovů v čistírenských kalech dle EU Směrnice Rady 86/278/EHS a ČR dle vyhlášky č. 273/2021 Sb.[23], [25]	13
Tab. 5: Mikrobiologické požadavky na kaly pro zemědělské využití v ČR dle vyhlášky č. 273/2021 Sb. [25]	13
Tab. 6: Podíl extrahovaného fosforu z kalu při použití různých činidel a jejich množství [36]	18
Tab. 7: Shrnutí studií zaměřujících se na bio-loužení fosforu z kalu včetně použitých mikroorganismů a efektivity extrakce fosforu [2], [52], [58]	25
Tab. 8: Srovnání dostupných procesů získávání fosforu z kalu [69], [73], [75], [78]	32
Tab. 9: Srovnání velkoobchodních cen kyselin v měsíci květnu 2025 používaných k loužení fosforu z popela [87],[88], [89], [90]	37