

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Ekologie a ochrana prostředí
Studijní obor: Ochrana životního prostředí



Bc. Katarína Struňáková

Recyklace fosforu z čistírenských kalů pomocí termochemických metod

The thermochemical methods for the recovery of P from
the waste sludge

Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Michal Šyc, Ph.D.

Praha, 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V dne

Podpis autora

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce Ing. Michalu Šycovi, Ph.D. za cenné připomínky. Velký dík patří také Ing. Olegu Samusevichovi za odborné konzultace a pomoc s praktickou částí. Děkuji také Ing. Šárce Václavkové, Ph.D., Ing. Václavu Veselému, CSc., Ing. Shurtsetseg Erdenebayar a dalším zaměstnancům Ústavu chemických procesů AV ČR. Děkuji i Mgr. Janě Feřtekové za jazykovou korekturu a Bc. Marianně Jarina za pomoc s překladem anglické verze abstraktu. V neposlední řadě děkuji svému příteli, rodině a přátelům, kteří mi byli po celou dobu psaní oporou.

Abstrakt

Světová produkce potravin je silně závislá na aplikaci fosforečnanových hnojiv, pro jejichž výrobu je nezbytná primární fosfátová hornina – apatit. Jedná se o neobnovitelný zdroj fosforu a vyčerpání jeho zásob je odhadováno v horizontu 50 – 300 let. Významným sekundárním zdrojem fosforu jsou čistírenské kaly, ze kterých lze fosfor recyklovat. Jedním ze způsobů jeho recyklace jsou termochemické metody. V této diplomové práci byla sledována hydrotermální karbonizace stabilizovaného čistírenského kalu v prostředí destilované vody, roztoku kyseliny sírové a hydroxidu sodného. Sledován byl transport fosforu a těžkých kovů mezi pevný a kapalný produkt této úpravy v závislosti na podmínkách prostředí.

Ve všech případech došlo k redukci hmotnosti čistírenského kalu a destrukci části organické hmoty. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo v alkalických podmínkách, kdy došlo k redukci hmotnosti o 44 % a výsledný pevný produkt obsahoval přibližně 25 % organické hmoty.

91 % fosforu po neutrální hydrotermální úpravě zůstala v pevném produktu, ve kterém se kumulovaly i ostatní sledované prvky. K největšímu uvolnění fosforu do kapalné fáze došlo v kyselých podmínkách, kdy se rozpustilo 62 % fosforu. Kromě toho ale došlo i k výraznému rozpouštění těžkých kovů (zejména Cr, Ni a Zn). V alkalických podmínkách bylo rozpuštěno 41 % fosforu, nicméně ostatní sledované prvky se nacházely v roztoku v nízkých koncentracích. Výsledná koncentrace fosforu v alkalickém hydrolyzátu činila 973,75 mg/l, v kyselém hydrolyzátu 1420,50 mg/l a 110,19 mg/l v hydrolyzátu neutrálním.

Klíčová slova: recyklace fosforu, čistírenské kaly, termochemické metody

Abstract

Global food production is strongly dependent on the application of phosphate fertilizers, the production requires apatite – a primary phosphate rock. Apatite is a non-renewable source of phosphorus, depletion of which estimated within the next 50 – 300 years. Sewage sludge is an important secondary source of phosphorus through recycling. Thermochemical methods pose one of the ways of recycling phosphorus from this source. For this diploma thesis, the hydrothermal carbonization of stabilized sewage sludge was monitored in the environments of distilled water, sulfuric acid solution and sodium hydroxide solution. The transport of phosphorus and heavy metals between the solid and liquid product of this treatment depending on the environmental conditions was monitored.

In all cases, the weight of the sewage sludge was reduced and parts of the organic matter were destroyed. The highest efficiency was achieved under alkaline conditions, where the weight was reduced by 44 % and the resulting solid product contained approximately 25 % of organic matter.

After neutral hydrothermal treatment, 91 % of the phosphorus remained in solid form, in which the other monitored elements also accumulated. The greatest release of phosphorus into the liquid phase occurred under acidic conditions when 62 % of the phosphorus was dissolved. However, during this process, a significant dissolution of heavy metals (especially Cr, Ni and Zn) also occurred. In alkaline conditions, 41 % of phosphorus was dissolved, although the other monitored elements were in the solution in low concentrations. The final concentration of phosphorus in the alkaline hydrolyzate was 973,75 mg/l, in the acid hydrolyzate 1420,50 mg/l and 110,19 mg/l in the neutral hydrolyzate.

Keywords: phosphorus recovery, sewage sludge, thermochemical methods

Obsah

Seznam použitých zkratk	3
Úvod	4
1 FOSFOR	5
1.1 Využití fosforu	5
1.2 Primární zdroje fosforu	5
1.2.1 Opatření Evropské unie	6
1.3 Sekundární zdroje fosforu	7
2 ČISTÍRNÝ ODPADNÍCH VOD	8
2.1 Procesy čištění na ČOV	8
2.1.1 Odstraňování fosforu z OV	9
2.1.2 Formy fosforu v surovém kalu	10
2.1.3 Změny forem fosforu v průběhu anaerobní digesce	11
3 RECYKLACE FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ	13
3.1 Legislativa a využití kalů v ČR	13
3.2 Technologie na recyklaci fosforu z kalů	15
3.2.1 Recyklace fosforu z kalové vody	15
3.2.2 Recyklace fosforu z popele	16
3.2.3 Pyrolýza čistírenského kalu	17
4 HYDROTERMÁLNÍ ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ A ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU	18
4.1 Termální hydrolýza (Pre-treatment)	18
4.2 Ostatní hydrotermální procesy (Post-treatment)	19
4.2.1 Hydrotermální karbonizace	20
4.2.2 Aditiva v hydrotermálních procesech	21
4.2.3 Distribuce těžkých kovů při hydrotermálních procesech	22
5 CÍLE A HYPOTÉZY	23
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
6.1 Použitý materiál a přístroje	24

6.1.1	Použitý čistírenský kal	24
6.1.2	Chemikálie a materiál	24
6.1.3	Přístroje	25
6.2	Základní charakterizace kalu	25
6.2.1	Obsah sušiny	25
6.2.2	Obsah organických látek	25
6.2.3	Obsah popelovin	25
6.2.4	Obsah prvků	26
6.3	Hydrotermální zpracování kalu	27
6.3.1	Zpracování produktů hydrotermální úpravy	28
6.4	Statistické zpracování dat	28
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
7.1	Základní charakterizace kalu	29
7.1.1	Obsah sušiny, organických látek a popelovin	29
7.1.2	Obsah fosforu	29
7.1.3	Obsah těžkých kovů	30
7.1.4	Ostatní prvky	31
7.2	Hydrotermální zpracování kalu	33
7.2.1	Výtěžek po hydrotermálním procesu	34
7.2.2	Ztráta žíháním	35
7.2.3	Fosfor	36
7.2.4	Distribuce fosforu mezi pevnou a kapalnou fází	37
7.2.5	Těžké kovy v hydrolyzátu	39
7.2.6	Ostatní prvky v hydrolyzátu	40
7.2.7	Výsledná koncentrace všech sledovaných prvků v hydrolyzátu	41
	Závěr	44
	Seznam použité literatury	45

Seznam použitých zkratek

AP	apatitový fosfor (z angl. apatite phosphorus)
AD	anaerobní digesce
AOX	halogenované organické sloučeniny (z angl. Adsorbable Organically bound Halogens)
ČOV	čistírna odpadních vod
EO	ekvivalentní obyvatel (definovaný produkcí znečištění 60 g BSK ₅ za den)
HAP	hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$
HTC	hydrotermální karbonizace (z angl. Hydrothermal carbonization)
HTG	hydrotermální gasifikace (z angl. Hydrothermal gasification)
HTL	hydrotermální zkapalňování (z angl. Hydrothermal liquefaction)
IFA	International Fertilizer Association
MAP	struvit $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (z angl. magnesium ammonium phosphate)
NAIP	neapatitový anorganický fosfor (z angl. non-apatite inorganic phosphorus)
OP	organický fosfor (z angl. organic phosphorus)
OV	odpadní voda
p.a.	pro analýzu
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenylly
POP's	perzistentní organické látky (z angl. Persistent Organic Pollutants)
SCWO	superkritická vodní oxidace (z angl. supercritical water oxidation)
SOVAK	Sdružení oboru vodovodů a kanalizací ČR
SWO	mokrý oxidace (z angl. wet air oxidation)
US EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí (z angl. United States Environmental Protection Agency)
USGS	geologická služba USA (z angl. United States Geological Survey)

Úvod

S rostoucí globální populací lze očekávat i vyšší potřebu pěstování zemědělských plodin. Pro jejich růst jsou důležité zejména živiny dusík, draslík a fosfor, přidávány v hnojivech. Fosfor je prvek, který je součástí nukleových kyselin, fosfolipidů či ADP. Jeho jediným primárním zdrojem je fosfátová hornina, která se nachází zejména v politicky nestabilních regionech. Míra závislosti EU na jejím dovozu je až 88 % a navíc je odhadováno, že v horizontu 50 – 300 let dojde k vyčerpání jejich zásob. Snahou EU je proto podpořit vlastní produkci fosforu či jeho recyklaci.

Mnoho fosforu je obsaženo v odpadní vodě. Čištěním odpadních vod dochází k jeho zakoncentrování v čistírenském kalu, který se tak stává nejlépe zachytitelným zdrojem odpadního fosforu. Jen v ČR je ročně vyprodukováno přes 200 tisíc tun kalu (v přepočtu na sušinu), který je následně z více než 40 % aplikován na půdu. Od tohoto přístupu se ale v Evropě postupně ustupuje kvůli vysokému obsahu patogenů, léčiv, těžkých kovů a dalších polutantů. Je proto potřeba najít jiný způsob, jak fosfor z čistírenských kalů získat.

V poslední době bylo navrženo mnoho technologií na získávání fosforu, mimo jiné také hydrotermální metody, které probíhají při zvýšené teplotě a tomu odpovídajícím tlaku v tekutém prostředí. Snahou je převést fosfor do kapalného produktu, ze kterého je možné jej následně vysrážet. Problémem je, že ve většině kalů z ČR se fosfor nachází především ve sloučeninách s železem a hliníkem, které nejsou rozpustné ve vodě a za běžných podmínek je těžké z nich fosfor dostat. Úpravě pH v průběhu hydrotermálních procesů byla ve vědecké literatuře věnována zatím malá pozornost. V této diplomové práci bude zkoumána hydrotermální úprava stabilizovaného čistírenského kalu v neutrálním, kyselém a alkalickém prostředí. Cílem bude porovnat distribuci fosforu mezi pevný a kapalný produkt a sledován bude i transport těžkých kovů, které se mohou při změně podmínek rovněž uvolňovat.

1. FOSFOR

Fosfor je nekovový chemický prvek, který může mít několik alotropických modifikací. Mezi nejznámější patří bílý, červený, fialový či černý fosfor. Díky vysoké reaktivitě těchto modifikací nalezneme fosfor v přírodě pouze ve formě sloučenin, zejména fosforečnanů (PO_4^-) – solí kyseliny fosforečné. Ty tvoří minerály jako například apatit, fosforit, variscit či vivianit. Fosforečnany mají tendenci tvořit řetězce, čímž vznikají polyfosforečnany vyskytující se přirozeně například ve formě ATP (adenosintrifosfát). S dvojmocnými a trojmocnými kationty kovů tvoří sloučeniny, které jsou většinou nerozpustné ve vodě. V kationtové formě se fosfor nachází ve sloučeninách s halogenidy (PCl_5 , PF_5 , PBr_3 atd.), které mohou vznikat jako meziprodukty při výrobě organických sloučenin.

Fosfor je jedním z esenciálních prvků. V lidském těle se nachází zejména v kostech a zubech, ale hojně je zastoupen také ve fosfolipidech v buněčných membránách. Je také součástí DNA, RNA či ATP, čili hraje významnou roli při produkci energie či udržování acidobazické rovnováhy. Jeho nedostatek vede ke ztrátě kostní hmoty, projevuje se slabostí a bolestmi ve svalech (WHO, 2005). Společně s dusíkem a draslíkem patří mezi nejdůležitější živiny pro růst plodin, protože hrají důležitou roli ve fotosyntéze a tedy ovlivňují rychlost růstu a množství přirůstající biomasy (U.S. Geological Survey, 1999).

1.1 Využití fosforu

Více než 80 % vytěženého fosforu se celosvětově využívá pro výrobu minerálních hnojiv. Obsah fosforu ve fosforečných hnojivech bývá až 70 – 75 % P_2O_5 (Law and Pagilla, 2019). IFA (International Fertilizer Association) předpokládá celkovou spotřebu fosforu v roce 2019 na úrovni 45,6 Mt v přepočtu na P_2O_5 (IFA, 2019).

Fosfor se také používá ve výrobě výbušnin (Yi et al., 2017), dále je častou složkou detergentů (například pracích prášků či tablet do myček na nádobí). Od tohoto využívání se však postupně odstupuje, protože většina fosforu z detergentů končí v čistírnách odpadních vod a část úměrná jejich účinnosti následně v povrchových vodách (van Puijenbroek et al., 2018). Fosfor ve formě organofosfátů se využívá jako součást některých pesticidů díky svým toxickým účinkům (Yang et al., 2020) a v menším množství můžeme některé formy fosforu najít také v zubních pastách, sirkách či kypřících prášcích (Šedo et al., 2004; Farooq et al., 2018).

1.2 Primární zdroje fosforu

Jediným významným zdrojem fosforu v přírodě jsou minerály obsažené ve fosfátové hornině. Jedná se o sedimentární horniny (U.S. Geological Survey, 1999), které byly formovány před 10 – 15 miliony let (Cordell et al., 2009). Nejvíce se

vyskytující fosfátovou horninou je apatit ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), ze kterého se získává fosfor vhodný pro další zpracování.

Současné způsoby těžby fosfátové horniny jsou poměrně nešetrné k životnímu prostředí a jsou spojeny s řadou environmentálních problémů. Jedním z nich jsou emise do ovzduší, které vznikají při zpracování primární horniny. Při těžbě a zpracování fosfátových hornin může dále docházet k eutrofizaci vodních toků díky zvýšenému přísunu fosforu a k degradaci půdy v blízkosti místa těžby (Amann et al., 2018). Často také dochází ke kontaminaci půdy kadmiiem či uranem, které jsou obsaženy jako vedlejší prvky ve fosfátové hornině a mohou se dostávat také do hnojiv.

Největší ložiska apatitu se nachází v Maroku, Číně, USA a na Středním východě. Největší evropské zásoby jsou ve Finsku (U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, 2019). Dle odhadů USGS (United States Geological Survey) činí veškeré zásoby více než 300 miliard tun. V roce 2018 bylo vytěženo asi 235 Mt fosfátové horniny a předpokládá se, že do roku 2023 tato spotřeba poroste o 8 % (IFA, 2019). Odhadovaná data jsou však dynamická a není zřejmé, zda se zmenšujícími se zásobami nedojde k poklesu těžby nebo naopak nebudou objevena nová ložiska, což by vedlo k růstu těžby. Důležitým faktorem je také ekonomický a technický pokrok, díky kterému bude možné vytěžit i to, co se v minulosti těžít nevyplatilo (U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, 2019).

1.2.1 Opatření Evropské unie

Zásoby apatitu jsou konečné a dle různých odhadů dojde k jejich vyčerpání v horizontu 50 – 300 let (Atienza–Martínez et al., 2014; Cordell et al., 2009; Law and Pagilla, 2019; Daneshgar et al., 2019). Jedním z opatření Evropské unie jak předejít nedostatku fosforu je zařazení fosforu a fosfátové horniny na seznam kritických surovin. Jedná se o strategický dokument Evropské komise, který má pomoci zajistit bezpečné, cenově dostupné a udržitelné dodávky vybraných surovin pro státy EU (Evropská komise, 2017). Hlavním kritériem pro zařazení surovin do seznamu je jejich velký hospodářský význam a riziko nedostatečných dodávek, které by mohlo mít nepříznivý vliv na ekonomiku. Důvodem zařazení fosfátové horniny a nově od roku 2017 i fosforu na tento seznam je nezbytnost těchto surovin pro pěstování plodin na našem území a také politická nestabilita regionů, ve kterých jsou jejich zdroje centralizovány (Tabulka 1 na straně 7) (Evropská komise, 2017). Cílem dokumentu je mimo jiné podpořit produkci a recyklaci fosforu v Evropě a též usnadnit zahájení těžby fosfátových hornin.

Tabulka 1: Hlavní zdroje fosforu a fosfátové horniny pro Evropskou unii

Suroviny	Fosfátová hornina	Fosfor
Hlavní světoví producenti	Čína (44 %) Maroko (13 %) Spojené státy (13 %)	Čína (58 %) Vietnam (19 %) Kazachstán (13 %) Spojené státy (11 %)
Zdroje dodávek do EU	Maroko (28 %) Rusko (16 %) Sýrie (11 %) Alžírsko (10 %) EU – Finsko (12 %)	Kazachstán (77 %) Čína (14 %) Vietnam (8 %)
Míra závislosti na dovozu	88 %	100 %
Míra recyklace po skončení životnosti	17 %	0 %

1.3 Sekundární zdroje fosforu

S ohledem na současné zásoby apatitu a horizont jejich vyčerpání je potřeba zkoumat metody získávání fosforu z alternativních zdrojů. Významné množství fosforu je obsaženo v odpadní vodě přitékající na čistírny odpadních vod (dále jen ČOV) (Adam et al., 2009; Franz, 2008; Kleemann et al., 2017). Při zpracování odpadních vod dochází k zakoncentrování velké části fosforu do čistírenského kalu. Čistírenský kal se v několika stupních čištění OV zachycuje a stává se tak významným zdrojem fosforu (van Dijk et al., 2016). V roce 2018 bylo na území České republiky vyprodukováno celkem 202 358 tun kalu (přepočteno na sušinu) (ČSÚ, 2019). V Evropské unii se vyprodukuje ročně více než 10 milionů tun sušiny za rok (Grobelač et al., 2019). Pokud bereme v úvahu, že plnou sanitaci mají asi dvě miliardy ekvivalentních obyvatel, z nichž každý vyprodukuje 70 g sušiny denně, činí globální roční produkce čistírenských kalů přibližně 45 milionů tun sušiny (Zhang et al., 2017).

Dalšími potenciálními zdroji jsou například hnůj (De Vries et al., 2012; Jin et al., 2009), zemědělské odpady (Tan and Lagerkvist, 2011) či masokostní moučka (Coutand et al., 2008; Kaikake et al., 2009). Ta sice obsahuje vyšší koncentrace fosforu než čistírenský kal, ale její produkce v celosvětovém měřítku není tak významná (Ciešlik and Konieczka, 2017).

2. ČISTÍRNÝ ODPADNÍCH VOD

Komunální ČOV jsou stavěny za účelem odstranění nežádoucích látek (patogenních organismů, organických látek, živin či těžkých kovů) z odpadní vody pocházející z měst a obcí. Veškeré čisticí procesy jsou nastaveny tak, aby voda vytékající do recipientu dosahovala kvality co nejbližší kvalitě vody v recipientu. Nežádoucí látky jsou zachycovány v čistírenském kalu, který je považován za odpadní materiál. Přesto ale obsahuje cenné látky jako například fosfor, který je možné z něj recyklovat.

V České republice se nachází momentálně 2677 ČOV s celkovou kapacitou 4 274 245 m³/den a většina ČOV v České republice (2652) využívá alespoň mechanicko-biologické čištění (ČSÚ, 2019). Emisní hodnoty znečištění ve vyčištěné odpadní vodě (Tabulka 2) jsou stanoveny nařízením vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Tabulka 2: Emisní standardy: přípustné hodnoty (p), maximální hodnoty (m) a hodnoty průměru (pr) koncentrace ukazatelů znečištění vypouštěných odpadních vod v mg/l.

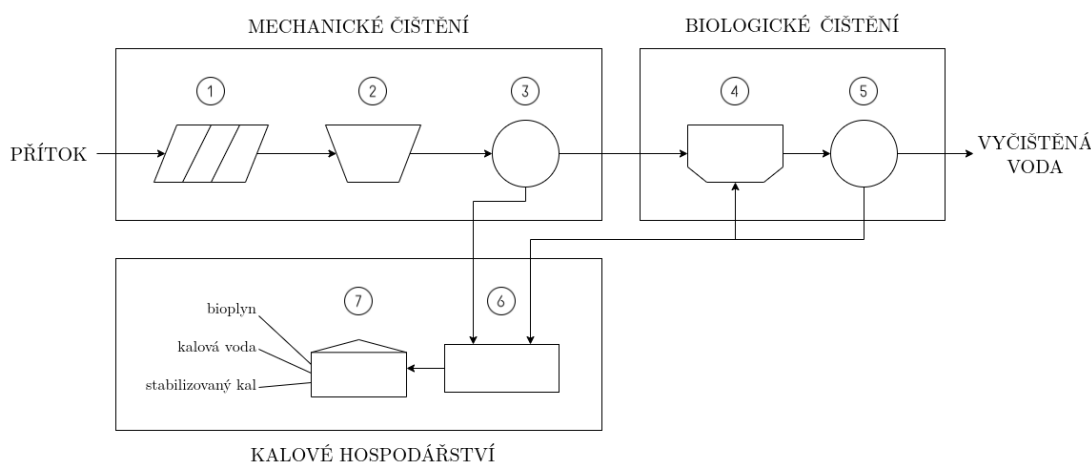
Kategorie ČOV (EO) nebo velikost aglomerace	CHSK _{Cr}		BSK ₅		NL		N-NH ⁴⁺		N _{celk}		P _{celk}	
	p	m	p	m	p	m	pr	m	pr	m	pr	m
<500	150	220	40	80	50	80	-	-	-	-	-	-
500 - 2000	125	180	30	60	40	70	20	40	-	-	-	-
2001 - 10000	120	170	25	50	30	60	15	30	-	-	3	8
10001 - 100000	90	130	20	40	25	50	-	-	15	30	2	6
>100000	75	125	15	30	20	40	-	-	10	20	1	3

2.1 Procesy čištění na ČOV

Proces čištění odpadních vod na ČOV je schématicky znázorněn na Obrázku 1. Probíhá ve většině případů dvojstupňově. Prvním stupněm je víceetapové mechanické čištění, kde dochází k odstranění pevných zbytků a nečistot. Prvním krokem jsou česle (1), které mají podobu mříže a odstraňují větší nečistoty z proudu odpadní vody. Poté následují obvykle lapáky štěrku a písku (2), které odstraňují menší minerální částice na základě jejich sedimentačních vlastností. Posledním krokem mechanického čištění jsou usazovací nádrže (3), ve kterých dochází k odstranění zbylých nerozpuštěných látek. Nesmáčivé částice a částice lehčí než voda

jsou shrnovány z hladiny, těžší částice sedimentují na dno, kde se usazují ve formě **primárního kalu**. Na výstupu z mechanického čištění obsahuje voda organické znečištění a rozpuštěné látky, které jsou odstraňovány v následujícím biologickém stupni čištění.

Druhým stupněm čištění na ČOV je biologické čištění, při kterém dochází především k odstraňování rozpuštěných organických látek a živin pomocí mikroorganismů obsažených v aktivovaném kalu. Aktivovaný kal je směs mnoha aerobních mikroorganismů, zejména bakterií, ale také makroskopických i mikroskopických hub, kvasinek apod. (Sharaf et al., 2019). Aktivovaný kal je přidáván do aktivčních nádrží (4), kde je pomocí aerobních organismů schopen odstranit většinu organického i anorganického znečištění a část živin, které využívají mikroorganismy pro svůj metabolismus. Organické látky jsou mineralizovány díky přeměně uhlíkatých látek na vodu a oxid uhličitý. Dusík je odstraňován díky amonifikaci, nitrifikaci (v aerobních podmínkách) a denitrifikaci (v anaerobních podmínkách) dusíkatých látek pomocí bakterií.



Obrázek 1: Schéma čistírny odpadních vod

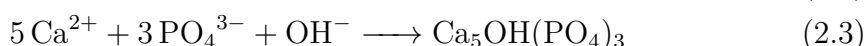
2.1.1 Odstraňování fosforu z OV

Na ČOV dochází k odstraňování většího množství fosforu, který může způsobovat eutrofizaci povrchových vod. Tu lze popsat jako obohacení vod o živiny (zejména dusík a fosfor) a následné zhoršení kvality vody díky nadměrnému růstu řas a sinic. Jejich přemnožením dochází k vzniku vodního květu, který může produkovat různé toxiny. Problémem může být i následné vyčerpání veškerého kyslíku, což může vést například k hromadnému hynutí ryb (Yeoman et al., 1988).

Fosfor v odpadní vodě se může vyskytovat jako organicky vázaný (zejména ve formě fosfolipidů a nukleových kyselin) anebo jako anorganický fosfor ve formě polyfosforečnanů (především z pracích prostředků) a orthofosforečnanů. Organický fosfor i polyfosforečnany jsou schopny se postupně transformovat na orthofosforečnany, které mají vysokou biologickou dostupnost pro přítomné mikroorganismy. Tato část fosforu je v průběhu čištění vstřebávána do těl mikroorganismů přítomných v aktivovaném kalu a spolu s kalem z vody odstraněna. Tento proces bývá

často označován jako primární odstraňování fosforu. Sloučeniny fosforu s nízkou biologickou dostupností je často potřeba odstranit dodatečně.

Sekundární odstranění fosforu je odstranění sloučenin fosforu s nízkou biologickou dostupností, které se nejčastěji provádí sražením pomocí dvojmocných a trojmocných solí železa nebo trojmocných solí hliníku či vápníku (rovnice 2.1, 2.2 a 2.3). Využíván bývá například síran hlinitý, síran železitý, chlorid železitý či hydroxid vápenatý (Pratt et al., 2012). Tyto soli bývají dávkovány nejčastěji do aktivačních nádrží, kde reagují s rozpuštěným fosforem za vzniku málo rozpustných sloučenin (fosforečnanů), které se kumulují v čistírenském kalu.



Dle ČSÚ přiteklo v roce 2018 v součtu na všechny ČOV v ČR asi 6068 tun fosforu a po vyčištění bylo na odtoku naměřeno, že do recipientu odteklo 807 tun celkového fosforu (ČSÚ, 2019). ČOV tedy dokáží efektivně zachytit kolem 90 % z celkového fosforu v čistírenském kalu.

Po chemickém vysrážení fosforu dochází k zvětšování množství kalu v aktivačních nádržích. Množení kalu je podpořeno také dostatkem přítomných živin v aktivačních nádržích, čímž dochází k rozmnožování mikroorganismů. Vzniklý kal následně sedimentuje v dosazovací nádrži (5) a je oddělen od čištěné vody. Část takto vzniklého kalu je opětovně použita k dalšímu čištění vody, zbylá část tvoří tzv. přebytečný **sekundární kal**. Primární a neupravený sekundární kal je souhrnně označován jako **surový kal**. Jedná se o suspenzi tvořenou kapalnou fází, pevnými látkami a agregovanými koloidními částicemi. Surový čistírenský kal obsahuje přibližně 4 – 6 hm. % sušiny (Hartman et al., 2003). Obsahuje také látky, které přitekly na ČOV z kanalizace a jsou silně závislé na zdroji odpadní vody a technologii úpravy.

Další procesy zpracovávání kalů již nejsou považovány za součást čištění odpadních vod, nýbrž bývají označovány jako kalové hospodářství a nenachází se na každé ČOV, ale zpravidla pouze na těch s větší kapacitou. Surový kal bývá zahuštěn v zahušťovacích nádržích (6) a dále zpracován. Nejčastěji používanou metodou následující úpravy zahuštěného přebytečného a primárního kalu je anaerobní digesce (7), při které dochází k efektivnímu odstraňování přítomných patogenů (Li et al., 2019) a jejímž výsledným produktem je bioplyn, kalová voda a digestát – **stabilizovaný kal**. Stabilizovaný kal po odvodnění obsahuje 20 – 25 hm. % sušiny (Hartman et al. 2003).

2.1.2 Formy fosforu v surovém kalu

Fosfor v surovém kalu se vyskytuje jak ve formě organických sloučenin (OP – organic phosphorus), tak i anorganických. Anorganické formy fosforu jsou obvykle děleny na apatitové (AP – apatite phosphorus) a neapatitové (NAIP – non-apatite

phosphorus) (Liu et al., 2019). AP jsou fosforečnany vázány především s vápníkem, ale také s hořčíkem. NAIP označuje fosforečnany vázány zejména s kationty železa a hliníku ze srážecí reakce. Případně bývají také vázány s kationty manganu.

Surový kal po chemickém vysrážení obsahuje poměrně málo organického fosforu. Dominantní formou je fosfor anorganický, který tvoří asi 70 % celkového přítomného fosforu (Li et al., 2019). Forma a speciace anorganického fosforu je závislá na pH kalu (Melia et al., 2017). Převládající anorganickou formou je ve většině případů NAIP, který tvoří maximálně 90 hm. % anorganického fosforu a tedy asi 60 hm. % celkového fosforu (Li et al., 2019). Kaly vzniklé bez chemického srážení fosforu obsahují anorganický fosfor převážně v apatitové formě. Kromě toho obsahuje širokou škálu organických forem fosforu, který je z větší části vázán v buňkách mikroorganismů (Huang et al., 2015).

Koncentrace fosforu (PO_4^{3-}) v odpadní vodě je silně závislá na zdroji této vody a pohybuje se v rozmezí 4 – 14 mg/l (Shu et al., 2006). Surový kal po chemickém vysrážení potom obsahuje 2 – 3 hm. % P v sušině (Li et al., 2018). Oproti tomu byly při použití ryze biologického odstranění zaznamenány 2 – 5 krát vyšší koncentrace fosforu v surovém kalu (Mayer et al., 2016).

To, v jaké formě se bude fosfor nacházet, je důležité zejména proto, že speciace má veliký vliv na mobilitu fosforu, jeho rozpustnost a biodostupnost. Jednotlivé formy fosforu jsou biodostupné v případě, že jsou rozpustné ve vodě či půdním prostředí, protože rostliny přijímají živiny z roztoku. Biodostupný fosfor je hlavně fosfor anorganický. Sloučeniny s vápníkem jsou dobře biodostupné (pokud se nejedná o minerální formu) (Zhao et al., 2018), zatímco NAIP není pro rostliny přímo dostupný a někdy bývá označován jako dlouhodobě biodostupný (Shi et al., 2019).

2.1.3 Změny forem fosforu v průběhu anaerobní digesce

V průběhu anaerobní digesce, která je nejčastěji používanou technologií pro další zpracování kalů, dochází k dekompozici organické hmoty obsahující fosfor a zároveň se složitější polyfosforečnany z velké části degradují na jednodušší orthofosforečnany. Některé studie ukazují, že polyfosforečnany se ve stabilizovaném kalu vůbec nenachází. Podíl fosforu v organické formě klesá, mění se na anorganický, kdy podíl AP a NAIP zůstává přibližně stejný jako před stabilizací (Li et al., 2019; Yang et al., 2019a).

Pokud je fosfor v procesu čištění vody odstraňován chemicky, bývá do vody přidáváno srážecí činidlo v nadbytku, takže vzniklý kal obsahuje značné množství železa či hliníku. Proto, když se v průběhu anaerobní digesce uvolní organicky vázaný fosfor do vodní fáze, dochází okamžitě k reakci s železem či hliníkem a tedy k jeho vysrážení. Proto se u kalů s předchozím chemickým odstraňováním fosforu nachází fosfor v pevné fázi i po anaerobní digesti a nikoliv v kapalně, jako je tomu u kalů s biologickým odstraňováním fosforu (Zhou et al., 2017).

Díky vysokému obsahu organické hmoty a některých nutrientů (zejména dusíku a fosforu) jsou stabilizované kaly hojně aplikovány na zemědělské půdy jako

zdroj živin (Goberna et al., 2018). Některé státy Evropské unie však od tohoto přímého využití kalů postupně ustupují kvůli výskytu dalších – nepříznivých látek. Zastoupeny bývají zejména těžké kovy, organické polutanty či potenciálně nebezpečná mikrobiální společenstva a další patogeny (Adam et al., 2009)

3. RECYKLACE FOSFORU Z ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

3.1 Legislativa a využití kalů v ČR

Současným trendem v evropské politice je přecházení na cirkulární ekonomiku, což se projevuje zejména v oblasti nakládání s odpady. Zákon č. 185/2001 Sb. Zákon o odpadech definuje hierarchii způsobů nakládání s odpady, která musí být v odpadovém hospodářství dodržována. Na prvním místě se nachází předcházení vzniku odpadů, poté opětovné použití, recyklace, dále jiné (například energetické) využití odpadů a až nakonec jejich odstraňování. Kromě toho se do popředí dostávají snahy chránit životní prostředí a předcházet jeho znečišťování, s čímž souvisí výstavba stále více čistíren odpadních vod (a tedy vznik většího množství čistírenských kalů) a zpřísnující se limity pro vnášení kontaminantů do životního prostředí (SOVAK, 2019).

Kromě nutrientů, důležitých pro růst zemědělských plodin, obsahují kaly také řadu kontaminantů, které aplikaci na zemědělskou půdu brání. Z tohoto důvodu a také kvůli principu předběžné opatrnosti byla aplikace kalů na zemědělskou půdu v některých evropských státech zcela zakázána (Václavková et al., 2019). Státní legislativa týkající se aplikace čistírenských kalů vychází z evropské směrnice Rady 86/278/EHS ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Ta však vymezuje pouze základní rámec, který si každý členský stát přizpůsobuje.

Základním právním předpisem v České republice je vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, která byla nahrazena vyhláškou č. 305/2019 Sb. Ta říká, že půda, na kterou má být upravený čistírenský kal aplikován, musí splňovat limity pro obsah rizikových prvků (Tabulka 3).

Tabulka 3: Mezní hodnoty koncentrací prvků v extraktu lučavkou královskou v mg/kg sušiny v půdě

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Be	Co	V	PCB	PAU
Běžné půdy	20	0,5	90	60	0,3	50	60	120	2	30	130	0,02	1,0
Lehké půdy	15	0,4	55	45	0,3	45	55	105	1,5	20	120	0,02	1,0

Tato vyhláška stanovuje rovněž limity pro obsah rizikových prvků v upraveném čistírenském kalu (Tabulka 4) a mikrobiologická kritéria, která musí tento kal splňovat.

Aplikace kalů na půdu totiž nesmí ovlivnit kvalitu půdy ani povrchové a podzemní vody. Použití kalů na půdu je ovlivněno také vyhláškou ministerstva zemědělství č. 237/2017 o stanovení požadavků na hnojiva, která určuje mimo jiné limity pro obsah kovů v hnojivech obsahujících fosfor. I přesto je v ČR aplikace

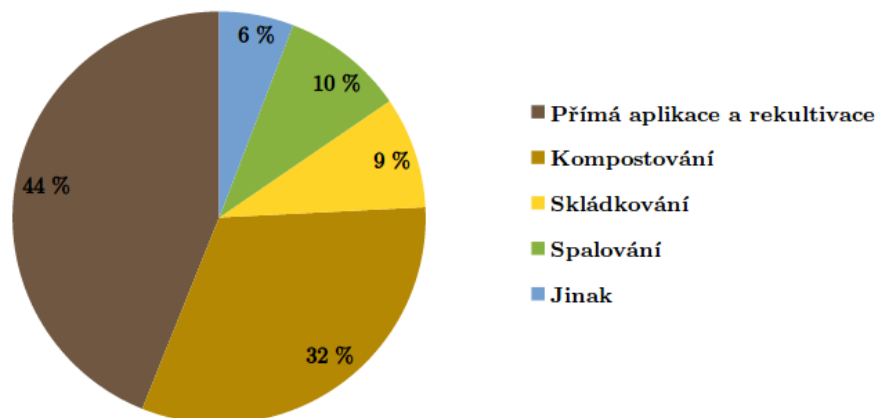
Tabulka 4: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů)

Riziková látka	Maximální hodnoty koncentrací v kalech (mg/kg sušiny)
As - arsen	30
Cd - kadmium	5
Cr - chrom	200
Cu - měď	500
Hg - rtuť	4
Ni - nikl	100
Pb - olovo	200
Zn - zinek	2500
AOX	500
PCB	0,6
PAU	10

kalů na půdu hlavním způsobem jejich odstraňování, kdy přímá aplikace kalů činí 44 % a nepřímá aplikace v podobě kompostu činí 32 %. Dohromady bylo tedy v roce 2018 na půdu uloženo až 76 % vyprodukovaných čistírenských kalů (Obrázek 2) (ČSÚ, 2019).

Aby mohl být kal aplikován na půdu, musí být předem upraven. Upraveným kalem dle zákona č. 185/2001 Sb. se rozumí kal, který „byl podroben biologické, chemické nebo tepelné úpravě, dlouhodobému skladování nebo jakémukoliv jinému vhodnému procesu tak, že se významně sníží obsah patogenních organismů v kalech, a tím zdravotní riziko spojené s jeho aplikací na základě ověření účinnosti technologie úpravy kalů v souladu s požadavky stanovenými prováděcím právním předpisem“. Nejčastějším způsobem úpravy kalů je anaerobní digesce.

Od 1. ledna 2020 mělo dojít ke zpřísnění mikrobiologických kritérií, kdy by bylo možné na půdu ukládat pouze upravené kaly spadající do kategorie I (splňující mikrobiologické limity pro salmonelu, enterokoky a termotolerantní koliformní bakterie). To by podle sdružení SOVAK vedlo k zvýšení podílu kompostování čistírenských kalů u malých ČOV a u velkých ČOV by mělo za následek budování zařízení na sušení stabilizovaných čistírenských kalů a jejich následné termické zpracování (SOVAK, 2019). Tato vyhláška však nenabyla účinnosti a přechodné období bylo prodlouženo do konce roku 2022, tzn., že vyhláška nabude účinnosti až od roku 2023. To mimo jiné znamená, že pravidla pro nakládání s kaly uvedené v původní vyhlášce č. 305/2019 se nevztahují na kaly vyprodukované v současné době.



Obrázek 2: Způsoby zneškodňování čistírenských kalů v ČR v roce 2018, upraveno podle ČSÚ (2019)

Mnohé kaly nesplňují některé z limitů uvedených ve vyhlášce č. 305/2019 Sb. a tudíž jejich uložení není možné. Přesto však obsahují důležité živiny jako fosfor, které by bylo dobré z nich získat. V české legislativě však zatím chybí předpisy, které by stanovovaly podmínky pro využívání produktů vzniklých z čistírenských kalů. Problematice získávání fosforu z čistírenských kalů je nicméně věnováno mnoho pozornosti ve vědecké literatuře.

3.2 Technologie na recyklaci fosforu z kalů

Existuje několik způsobů, jak fosfor obsažený v čistírenském kalu využít. Jedním z nich je již zmíněná přímá aplikace na půdu, která nese riziko vnášení znečišťujících látek do životního prostředí (Ciešlik and Konieczka, 2017). To je důvodem, proč jsou v současné době vyvíjeny nové technologie, které převádí fosfor z kalu do jiné, bezpečnější a často i koncentrovanější formy. Fosfor tak lze získávat z tekuté frakce surového i digestovaného kalu, z popele po spálení kalu, z produktů pyrolýzy nebo z produktů hydrotermální úpravy kalů. V současné době existuje přes třicet technologií pro recyklaci fosforu z kalu a většina z nich je pouze v laboratorním nebo pilotním měřítku. Plný provoz velké části těchto technologií není ekonomicky udržitelný.

3.2.1 Recyklace fosforu z kalové vody

Jednou možností je získávání fosforu z tekuté frakce vzniklé při anaerobní digesce – z kalové vody, ale pouze v případě, že byl fosfor odstraněn biologicky a jeho část se tedy nachází v rozpuštěné formě. Tato rozpustná část může být následně vysrážena přidáním chemických činidel. Nejvyšší účinnost recyklace fosforu v těchto případech dosahuje 40 % (Ciešlik and Konieczka, 2017). Důvodem je samovolné srážení fosforu s vápníkem a hořčíkem v průběhu anaerobní digesce (Yuan et al., 2012).

U kalů vzniklých chemickým odstraňováním fosforu se nachází veškerý fosfor v pevné fázi a pro jeho vysrážení je potřeba ho nejprve převést do rozpuštěné formy. To je zajištěno většinou mokrým chemickým loužením, kdy přidáním silné kyseliny (např. sírové) dojde ke snížení pH. Při hodnotách $\text{pH} < 2$ dojde k rozpuštění až 80 % fosforu vázaného ve sloučeninách, ale dochází také k rozpouštění těžkých kovů. Aby se tomu zabránilo, jsou někdy dosahovány hodnoty pH pouze 3 – 4, kdy je výtěžnost fosforu menší, ale k rozpouštění kovů už nedochází (Quist-Jensen et al., 2018). V případě uvolnění těžkých kovů do kapalně fáze lze po odfiltrování pevné složky kalu tyto interferující ionty kovů odstranit selektivním vysrážením například pomocí Na_2S a sraženinu následně odfiltrovat (Egle et al., 2015). Jinou možností odstranění kovů je použití katexové membrány (Güney et al., 2008). Studie srovnávající rozpustnost fosforu v kyselém prostředí u surových kalů a kalů po anaerobní digesci ukazuje, že u upravených kalů je možné rozpustit až 80 % fosforu, zatímco u surových kalů je to pouze 25 % (Quist-Jensen et al., 2018).

Vysrážení fosforu z kapalně fáze je nejběžnější ve formě struvitu (přidáním hořčíku nebo vápníku) (Rahman et al., 2014; Tünay et al., 1997; Wilsenach et al., 2007), hydroxyapatitu (HAP) (de Bashan and Bashan, 2004) či sloučenin fosforu s vápníkem (Montastruc et al., 2003). Popsány jsou ale také postupy, při kterých se fosfor vysráží ve formě dihydroxid hydrogenfosforečnanu amonného (hydroxydicalcium phosphate – HDP) (Maurer and Boller, 1999) a další. Tyto produkty je často možné použít jako hnojivo. Struvit je málo rozpustný, proto se z něj fosfor uvolňuje postupně a tedy i při aplikaci většího množství nedochází k eutrofizaci půdy (Chrispim et al., 2019). Hydroxyapatit má strukturu podobnou fosfátové hornině a může být použit jako surovina pro další zpracování či také aplikován na půdu (Lee et al., 2018).

3.2.2 Recyklace fosforu z popele

Bylo také vyvinuto mnoho metod na získávání fosforu z popele – produktu spalování čistírenského kalu při teplotách vyšších než $950\text{ }^\circ\text{C}$ (Steckenmesser et al., 2017). Popel je složen zejména z CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a fosfor se nachází ve formě whitlockitu či ve sloučeninách s železem a hliníkem (Egle et al., 2015). Výhodou spalování je především odstranění patogenů a organických látek, redukce objemu o 70 – 90 % a tím pádem i vyšší koncentrace fosforu. Popel obsahuje 5 – 20 % fosforu, koncentrace se pohybují mezi 70 – 135 g/kg (Ciešlik and Konieczka, 2017). Spálením kalu se ale v popelu koncentrují kromě fosforu i těžké kovy, které je potřeba oddělit. V současné době jsou k oddělení těžkých kovů od fosforu využívány dva základní principy: hydrometalurgický a pyrometalurgický. U hydrometalurgických procesů je popel ze spalování loužen v kyselé nebo zásadité kapalině a fosfor je po rozpuštění z roztoku vysrážen. K loužení jsou nejčastěji používány silné zásady jako NaOH , KOH (Egle et al., 2015) či minerální a organické kyseliny, např. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 , kyselina šťavelová či citrónová (Ciešlik and Konieczka, 2017). V průběhu kyselého loužení může být zařazen krok na odstraňování těžkých kovů (jejich vysrážení, kapalinová extrakce či iontová výměna). Ze získaného roztoku je fosfor vysrážen nebo přidáním kyseliny fosforečné převeden na rozpustné sloučeniny s Ca a Mg . Výhodou zásaditého

loužení je, že nedochází k rozpouštění těžkých kovů a fosfor je možné vysrážet pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na CaP (Egle et al., 2015). Výsledný produkt obsahuje zejména P, K, Ca, Mg a S a může být použit nejen pro výrobu hnojiva, ale také např. ve farmacii (Ciešlik and Konieczka, 2017).

Při metodách využívajících pyrometalurgické principy je popel spálen při teplotách obvykle vyšších než $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a oddělen od těžkých kovů na základě jejich rozdílné těkavosti. K odstranění těžkých kovů mohou být do spalovacího procesu přidávány sloučeniny s chlórem (např. NaCl , MgCl_2 , CaCl_2), které tvoří těkavé chloridy kovů a dojde tak k jejich odtékání, avšak některé kovy – např. Cr a Ni takto odstranit nelze (Adam et al., 2009).

Pomocí termo-elektrických procesů, které se používají i pro získávání fosforu z fosfátové rudy, lze z popele získat i čistý bílý fosfor (P_4). Při teplotách vyšších než je bod tání popele (nad $1500\text{ }^\circ\text{C}$) a v redukčních podmínkách dochází k redukcí fosforu na P_4 (Egle et al., 2015).

3.2.3 Pyrolýza čistírenského kalu

Dalším způsobem zpracování kalu, surového i stabilizovaného (Huang and Tang, 2016), je pyrolýza – proces probíhající za zvýšené teploty na $300 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ bez přístupu kyslíku. Výsledným produktem je plyn, olej a pevný zbytek – pyrochar (někdy označován také biochar), obsahující zejména uhlík ($3 - 30\%$), živiny P, N, K a organickou hmotu. V průběhu procesu dochází k imobilizaci těžkých kovů a změně speciace fosforu na minerály vázané zejména s Ca a Mg. Fosfor je tedy v pyrocharu koncentrovanější než v původním kalu, ale i méně biodostupný (Frišták et al., 2018), protože kromě orthofosforečnanů se v něm vyskytují také pyrofosforečnany a polyfosforečnany (Huang and Tang, 2015).

Pyrochar aplikovaný přímo na půdu může zlepšit její strukturu i úrodnost díky obsahu živin a organické hmoty (Frišták et al., 2018). Problém mohou způsobovat těžké kovy. Stejně jako u spalování byl zkoumán vliv chloračních činidel na odstraňování těžkých kovů během pyrolýzy. Nejúčinnější v tomto případě bylo přidání PVC, které účinně odstranilo Zn, Mn, Cu a Pb a chlorace také zvýšila rozpustnost fosforu v citronanu amonném z 40% na 72% (Xia et al., 2020). Kvůli obsahu těžkých kovů jsou zkoumány i metody extrakce fosforu z pyrocharu, například loužením v kyselině sírové. Bylo zjištěno, že z pyrocharu se díky vyššímu obsahu whitlockitu takto uvolní do roztoku více fosforu než z popele a zároveň těžké kovy z pyrocharu jsou rozpustné méně (Kleemann et al., 2017).

4. HYDROTERMÁLNÍ ZPRACOVÁNÍ ČISTÍRENSKÝCH KALŮ A ZÍSKÁVÁNÍ FOSFORU

Hydrotermální zpracování čistírenských kalů je proces, při kterém jsou kaly ohřívány v kapalině při zvýšené teplotě a tomu odpovídajícím zvýšeném tlaku (Huang and Yuan, 2016). Hydrotermální metody nebyly primárně vyvinuty pro recyklaci fosforu, nýbrž pro získávání energie ve formě bioplynu a tuhých paliv.

U ostatních termických úprav čistírenských kalů bývá překážkou vysoký obsah vody a nízký podíl sušiny. Často bývá nutné zařadit určitou předúpravu, při které dochází k odvodňování či sušení kalu, což bývá finančně poměrně náročné. Naproti tomu hydrotermální postupy mají tu výhodu, že využívají vodu jako rozpouštědlo a předúprava vyžadovaná není (Elalami et al., 2019).

Obecně má hydrotermální zpracování kalů dva základní přístupy podle toho, zda jej zařadíme jako předúpravu kalu před anaerobní digesci nebo až jako krok po anaerobní digesci, kdy je zpracován již stabilizovaný kal. V každém případě se pracuje s jiným materiálem a tedy i s jinými formami fosforu. Pokud je proces zařazen před AD, je většinou označován jako termální hydrolýza. Dodatečná úprava po AD se dále dělí podle toho, jakou teplotu a tlak pro zpracování využívá a zda je v procesu přítomen kyslík.

4.1 Termální hydrolýza (Pre-treatment)

Termální hydrolýza je proces, který byl původně určen k zlepšení odvodnitelnosti kalů před anaerobní digescí. Později se ukázalo, že má mnoho pozitivních účinků, které zlepšují průběh AD i vlastnosti výsledných produktů. Termální hydrolýzou může být zpracován primární či sekundární kal, ale nejčastěji využívána je pro zpracování aktivovaného kalu. Optimální teploty se pohybují mezi 150 °C a 180 °C při tlaku 600 – 2500 kPa a délka trvání bývá obvykle 30 – 60 minut (Elalami et al., 2019). Kromě toho, že termální hydrolýza zlepšuje odvodňování kalu, dochází také k snížení jeho viskozity a odstranění patogenů – tedy k sterilizaci. Důvod, proč bývá často používána, je také vyšší produkce bioplynu v následné AD až o 50 % (Barber, 2016; Bougrier et al., 2008). Vyšší produkce bioplynu je vysvětlována tím, že vyšší teplota v průběhu termální hydrolýzy způsobuje lepší degradabilitu komplexních organických molekul na jednodušší molekuly, které jsou tím pádem dostupnější pro rozkládající mikroorganismy (Gonzalez et al., 2018). Nevýhodou termální hydrolýzy je zejména vyšší produkce amoniaku a velká spotřeba energie. Další nevýhodou je to, že před AD musí být takto zpracovaný kal chlazen (Barber, 2016).

U čistírenských kalů vzniklých na ČOV s biologickým odstraňováním fosforu

dochází v průběhu AD kalu k uvolňování fosforu vázaného v polyfosfátech a části organicky vázaného fosforu do roztoku. Uvolnění chemicky vysráženého fosforu je problematičtější. Jeho okamžité opětovné vysrážení z důvodu nadbytku koagulačních činidel může být potlačeno změnou pH na více kyselé či zásadité (Kim et al., 2015).

4.2 Ostatní hydrotermální procesy (Post-treatment)

Při hydrotermálních procesech vznikají vždy všechny tři fáze – tuhá, plynná i kapalná. Změnou výchozích podmínek, zejména teploty a tím i příslušného tlaku, je možné dosáhnout toho, že jedna z fází výrazně převažuje. Podle toho jsou hydrotermální metody rozděleny na tři základní skupiny: hydrotermální karbonizaci (HTC), kdy hlavním produktem je pevný hydrochar, hydrotermální zkapalňování (HTL), při kterém jde o získávání paliva v podobě bio-oleje a hydrotermální gasifikaci (HTG), která produkuje zejména plyn bohatý na vodík (tabulka 5). Teplota ovlivňuje nejen převládající produkt, ale i distribuci, formy a biodostupnost fosforu, rozdělení a toxicitu těžkých kovů, výskyt patogenů atd. (Huang and Yuan, 2016). Se vzrůstající teplotou roste mimo jiné i energetická a finanční náročnost celého procesu.

Tabulka 5: Rozmezí teplot a hlavní produkt různých typů hydrotermálních procesů

proces	karbonizace	zkapalnění	gasifikace
teplota [°C]	180 - 250	250 - 400	>400
produkt	hydrochar	bio-olej	plyn

Kromě HTC, HTL a HTG jsou za hydrotermální procesy považovány také WAO (wet air oxidation – mokrá oxidace) a SCWO (supercritical water oxidation – superkritická vodní oxidace) (Munir et al., 2019). WAO je proces probíhající při teplotách 160 – 325 °C a zvýšeném tlaku na 50 – 170 barů. Podstatou tohoto procesu je oxidace přítomných organických i anorganických sloučenin pomocí kyslíku, který je dodáván do vodní fáze (Egle et al., 2015). Dochází k rozbíjení organických polutantů (Blöcher et al., 2012) a složitých organických molekul na molekuly jednodušší a v ideálním případě k jejich přeměně až na vodu a oxid uhličitý. Obdobným procesem je SCWO, který probíhá při teplotách 400 – 600 °C a tlaku kolem 275 barů a voda se nachází v superkritickém stavu (Stark et al., 2006). Superkritická voda má na rozdíl od normální vody řadu jedinečných vlastností, například vyšší difúzní koeficient, nižší viskozitu a významně vyšší rozpustnost pro organické látky a plyny (Yang et al., 2019b) a ještě účinněji rozbíjí organické molekuly (Egle et al., 2015). Výslednými produkty WAO a SCWO jsou plynná fáze bohatá na vodík, kapalná fáze a popel, obsahující většinu fosforu v anorganické formě (Weijin et al., 2019). Fosfor z pevného zbytku lze získat jeho kyselým loužením (Acelas et al., 2014; Barca et al., 2019), zásaditým loužením (Stark

et al., 2006) a následným vysrážením či nanofiltrací, která dokáže oddělit P od těžkých kovů (Blöcher et al., 2012).

Park et al. ve své studii rozdělují hydrotermální proces na tři teplotní oblasti. Při teplotách do 180°C dochází k mírnému odpařování vody a snížení hmotnosti kalu asi o 10 %. V této oblasti se také odpařují některé lehké těkavé sloučeniny. K intenzivnějšímu rozkladu dochází až v oblasti mezi 180 – 360 °C, kdy se hmotnost kalu snižuje až o 30 % (zejména při teplotě kolem 240 °C). Degradují se snadno tepelně rozložitelné látky jako tuky, některé uhlovodíky a karboxylové skupiny. V oblasti nad 360 °C dochází postupně se zvyšováním teploty k destrukci organických i anorganických sloučenin a hmotnost může poklesnout až o 75 % (Park et al., 2019).

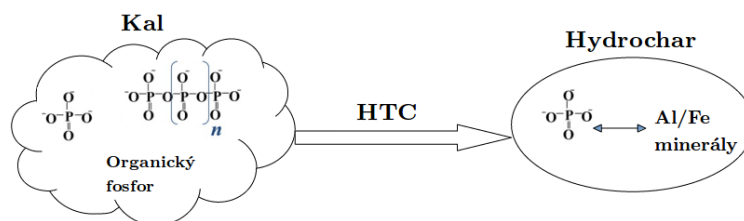
4.2.1 Hydrotermální karbonizace

Hydrotermální karbonizace je energeticky méně náročný proces, při kterém vzniká zejména pevný produkt, označovaný obvykle jako hydrochar. Dochází ale i ke vzniku kapalné fáze – hydrolyzátu a plynné fáze obsahující H₂, CO₂ a CH₄ (De la Rubia et al., 2018). Poměr H/C a O/C v hydrocharu a stejně tak jeho výhřevnost jsou srovnatelné s méně kvalitním hnědým uhlím (Danso-Boateng et al., 2015). Nejvíce zmiňované je jeho využití jako palivo, ale také jako uhlíkový filtr či hnojivo (Lee et al., 2019; Tasca et al., 2019; Wang et al., 2019). Používané teploty se pohybují v rozmezí 180 – 250 °C (Shi et al., 2019) a vzniklý tlak při HTC mezi 2 – 10 MPa (Kim et al., 2014). Výhodou HTC je, že během tohoto procesu dochází k významnému rozkladu organických polutantů, snížení objemu kalu a získání cenného vedlejšího produktu – hydrocharu (Huang and Tang, 2015).

Změny forem fosforu v průběhu hydrotermální karbonizace

Během HTC dochází k distribuci fosforu mezi pevným hydrocharem a tekutým hydrolyzátem. Většina fosforu je obsažena v hydrocharu, kde je potom koncentrace fosforu 100 – 130 kg fosforu na tunu sušiny kalu (Yu et al., 2018). Do hydrolyzátu se za běžných podmínek (bez aditivace či úpravy pH) uvolní z kalu z ČOV s biologickým odstraňováním fosforu maximálně 30 % P (Huang and Tang, 2015), u kalů s chemicky vysráženým fosforem se fosfor do hydrolyzátu téměř neuvolňuje (Yu et al., 2018). Veškerý fosfor v hydrocharu je anorganický, díky vysokým teplotám během procesu dochází k dekompozici organické hmoty a úplné přeměně organických forem fosforu na anorganické (Xu et al., 2018). Dochází také k rozkladu složitějších polyfosforečnanů a ve výsledném hydrocharu jsou zastoupeny již pouze orthofosforečnany vázány s přítomnými ionty kovů, zejména s ionty železa, hliníku, vápníku a hořčíku (viz Obrázek 3) (Shi et al., 2019).

Při HTC (u kalů s biologickým odstraňováním P) dochází také k částečné transformaci NAIP na AP, kdy s rostoucí teplotou roste i podíl AP. Rozhodující ale není pouze teplota, nýbrž i pH. V kyseljším pH dochází k rozpuštění obou forem a jejich migraci do hydrolyzátu, jejich obsah v hydrocharu tedy klesá. V alkalických podmínkách dochází pouze k rozpouštění NAIP a v hydrocharu se tedy



Obrázek 3: Změny forem fosforu v průběhu HTC, upraveno podle Huang and Tang (2015)

začíná zvyšovat podíl AP. Ve většině případů potom ve výsledném hydrocharu dominuje AP (Xu et al., 2018). Jiná studie tvrdí, že kyselé podmínky v průběhu HTC způsobují transformaci AP na NAIP a také proměnu organického fosforu na anorganický, zatímco v alkalických podmínkách je to přesně naopak – NAIP se mění na AP (Wang et al., 2017b). U chemicky srážených kalů bude dominovat NAIP – tedy sloučeniny s přítomným kationty železa a hliníku (Yu et al., 2019b). Pro uvolnění většího množství fosforu do supernatantu jsou proto ke kalu někdy přidávána aditiva, která snižují pH (například HCl (Shi et al., 2019)), tím se obě formy rozpustí a může dojít k jejich selektivnímu vysrážení.

4.2.2 Aditiva v hydrotermálních procesech

Většina prací, která pojednává o aditivech hydrotermální úpravy kalů, zkoumá aditiva (například $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a H_2O_2) jako katalyzátory či oxidační činidla (Wang et al., 2017a). Ty mají za následek narušení intracelulární i extracelulární hmoty buněk, což má za následek mimo jiné odvodnění kalu a inaktivaci koliformních organismů (Yu et al., 2019a). Dále také větší produkci vodíku a inhibici PAU (polycyklických aromatických uhlovodíků) při hydrotermální gasifikaci (Wang et al., 2017a). Jiná studie se zabývá přidáváním hydroxylapatitu do čistírenského kalu v průběhu hydrotermálního procesu. Výsledky ukazují, že veškerý fosfor byl v průběhu procesu přeměněn na apatit, ale zejména došlo k imobilizaci kadmia, které je v některých kontaminovaných kálech přítomné a při aplikaci kalů na půdu nežádoucí (Shi et al., 2014).

Jak již bylo zmíněno, fosfor po HTC se nachází v hydrocharu ve formě AP i NAIP. Bylo ale zjištěno, že po přidání CaO do procesu HTC dochází k transformaci NAIP na AP a téměř 100 % fosforu se ve výsledku nachází pouze ve formě AP (Xu et al., 2018). Byl zkoumán také vliv aditivace H_2O_2 a HCl na uvolnění fosforu z digestovaného prasečího hnoje do hydrolyzátu v průběhu HTC. Kromě toho byly zkoumány také kombinace těchto aditiv s O_2 a NaCl. Bylo zjištěno, že díky rozrušení buněk bylo uvolněno více fosforu a při optimální dávce bylo až 88,2 % fosforu obsaženo v rozpuštěné formě v hydrolyzátu. Dále byl vysrážen ve formě struvitu a bylo prokázáno, že hnojení tímto struvitem má vliv na růst primárního kořene u semen kukuřice (Zhang et al., 2020). Podobných výsledků bylo dosaženo i v jiné studii, kdy přidáním HCl do procesu HTC došlo k uvolnění 80 % veškerého fosforu do vodní fáze (Shi et al., 2019).

Nejčastěji zmiňovanými aditivami bývají silné i slabé kyseliny (například HCl či EDTA) a silná oxidační činidla (například H_2O_2).

4.2.3 Distribuce těžkých kovů při hydrotermálních procesech

V průběhu hydrotermálního procesu dochází k distribuci kovů mezi jednotlivé fáze, k transformaci sloučenin a změně jejich speciace, což má vliv na jejich mobilitu v životním prostředí a výslednou toxicitu. To vše je určeno teplotou, délkou trvání procesu, rozpouštědlem, ve kterém proces probíhá případně přidanými aditivami. Ve většině publikací je zkoumána zejména distribuce mezi pevnou a kapalnou fází (Liu et al., 2018b; Tasca et al., 2019; Huang et al., 2018), protože díky poměrně nízkým teplotám (do 550 °C) během hydrotermálních procesů dochází jen k minimální transformaci kovů do plynné fáze a analýzou plynných produktů se tyto studie nezabývají (Huang and Yuan, 2016). Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou roste i podíl těžkých kovů zachycených v pevné fázi – tedy hydrocharu a klesá podíl ve vodní fázi (Wang et al., 2016), což je způsobeno zejména zvyšujícím se pH (Shi et al., 2019). Zachycením těžkých kovů v hydrocharu dochází k jejich imobilizaci (Yu et al., 2017). I přes to, že jejich koncentrace oproti hydrolyzátu jsou mnohem vyšší, jejich nízká biodostupnost způsobuje malé riziko při aplikaci na půdu. Naproti tomu i nízké koncentrace ve vodní fázi mohou být více rizikové, což je způsobeno jejich vysokou biodostupností.

Těžké kovy s nejvyšší koncentrací v hydrocharu jsou zejména Pb, Cd, Hg, Cu, Zn a Cr. To, jak by působily po aplikaci na zemědělskou půdu je ale podmíněno nejen jejich biodostupností či toxicitou, ale významnou roli hraje také typ půdy a zatížení půdy, na kterou se aplikuje (Wang et al., 2016). Velké riziko hrozí zejména u písčitéch půd, kde hrozí sekundární kontaminace podzemních vod a šíření různých látek do širšího okolí.

5. CÍLE A HYPOTÉZY

Cíle:

Cílem této diplomové práce je zjistit možnosti získávání fosforu z čistírenských kalů. Dále potom porovnat vliv neutrální, kyselé a alkalické hydrotermální úpravy čistírenského kalu na distribuci fosforu mezi pevnou a kapalnou fází.

Jelikož v poslední době dochází k odstupování od přímé aplikace čistírenských kalů na půdu z důvodu výskytu nechtěných látek, je potřeba najít jiný způsob pro recyklaci přítomných živin. Jednou z možností je hydrotermální úprava. Převedení fosforu do rozpustné formy je základním předpokladem pro jeho následné vysrážení. Rozpustnost fosforu při různě kyselých podmínkách nebyla zatím dostatečně prozkoumaná a nebyla nalezena žádná práce zabývající se rozpouštěním fosforu ze stabilizovaného kalu.

Hypotézy:

1. Po hydrotermální úpravě v kyselých podmínkách se bude nacházet fosfor převážně v rozpuštěné formě.
2. V kyselých podmínkách dojde k efektivnější destrukci organických sloučenin než v neutrálních a alkalických podmínkách.
3. Při kyselé hydrotermální úpravě dojde k největšímu rozpouštění kovů.
4. Po hydrotermální úpravě v alkalických podmínkách bude fosfor přítomen převážně v pevném produktu.
5. Kovy se budou po alkalické hydrotermální úpravě kalu nacházet převážně v pevném produktu.

6. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použitý materiál a přístroje

6.1.1 Použitý čistírenský kal

Použitý kal pochází z ČOV s kapacitou 65 000 EO (ekvivalentních obyvatel) nacházející se na západě České republiky. Odpadní voda je přiváděna stokovou sítí ze dvou měst, ale čistěna je zde také voda ze septiků, žump a dešťová voda. Průměrná koncentrace fosforu na přítoku je 9 mg/l. Na ČOV je zařazena mechanicko-biologická linka s biologickým odstraňováním dusíku a fosforu a sekundární odstraňování fosforu pomocí koagulačních činidel. Ke koagulaci je využívána směs síranu železitého a síranu hlinitého, která je dávkována do procesu denitrifikace. Přebytečný kal z mechanicko-biologického čištění je zahuštěn v zahušťovací nádrži a následně stabilizován pomocí anaerobní digesce. Ta probíhá v termofilní oblasti teplot, účelem čehož je dosažení hlubšího rozkladu organických látek a vyšší hygienizace kalu. Stabilizovaný kal po AD je zhomogenizován a odvodněn.

Pro experimentální část byl odebrán reprezentativní vzorek odvodněného stabilizovaného kalu z této ČOV v množství 40 kg. Vzorek byl odebrán 2. 3. 2020 a převezen v uzavřené nádobě, ve které byl před prováděním experimentů uchovávan.

6.1.2 Chemikálie a materiál

kyselina chlorovodíková 35 %, p.a.	Lach-Ner, ČR
kyselina dusičná 65 %, p.a.	Lach-Ner, ČR
kyselina sírová 96 %, p.a.	Lach-Ner, ČR
hydroxid sodný p.a.	Lach-Ner, ČR
papírové filtry 5 – 13 μm	VWR, USA
stříkačkový filtr 0,45 μm	VWR, USA
laboratorní nádoby	

6.1.3 Přístroje

autokláv s mag. mícháním, objem 2,5 l	SONP Kladno, ČR
analytické váhy, Explorer Pro, EP 214C	VWR, USA
sušárna, Clare 4.0	Clasic, ČR
muflová pec Elektro bad Frankenhause	VEB MLW, Německo
mlýnek, IKA yellowline A10	IKA®-Werke, Německo
ICP-OES, Avio 500	PerkinElmer, UK
mikrovlnný rozkladný systém, Multiwave 3000	Anton Paar, Rakousko
pH metr pH/Cond 340i	WTW, Německo

6.2 Základní charakterizace kalu

Cílem základní charakterizace kalu je určení obsahu sušiny, obsahu popelovin a organické hmoty, množství přítomného fosforu a těžkých kovů. Před provedením základní charakterizace byl kal nejprve řádně homogenizován.

6.2.1 Obsah sušiny

Prvním krokem bylo stanovení podílu sušiny ve vzorcích, protože veškeré další stanovení obsahu jednotlivých prvků je vždy přepočteno na sušinu. Stanovení proběhlo ve čtyřech opakováních. Vzorky byly vloženy do žíhacích kelímků o předem známé hmotnosti a zváženy. Kelímky byly následně vloženy do sušárny a vysušeny při 105 °C do konstantní hmotnosti. Po dosažení konstantní hmotnosti byly vzorky opět zváženy a z rozdílu hmotnosti byl vypočten podíl sušiny ve stabilizovaném kalu.

6.2.2 Obsah organických látek

Orientační obsah organických látek byl stanoven pomocí ztráty žíháním. Tuto metodu popisuje norma a ČSN EN 15169 určena pro všechny druhy odpadů, kalů a sedimentů. Vysušené vzorky byly vloženy do muflové pece, kde byly při teplotě 550 °C žíhány po dobu 2 hodin. Následně byly z pece přeloženy do exsikátoru a po vychladnutí na okolní teplotu byly zváženy. Z rozdílu hmotností před a po žíhání byl vypočten obsah organických látek v sušině stabilizovaného kalu.

6.2.3 Obsah popelovin

Obsah popelovin byl stanoven spálením žíhaného kalu při 815 °C. Během tohoto procesu dochází k spálení organických zbytků a termální přeměně některých

anorganických látek. Výsledkem je úplný anorganický zbytek – popel. I po tomto spálení ve zbytku zůstává křemík, fosfor a těžké kovy. Kelímky s vyžíhaným kallem byly opět vloženy do muflové pece, kde byly ponechány po dobu dvou hodin při teplotě 815 °C. Po této době byly ponechány v exsikátoru a zváženy. Následně byl vypočten obsah anorganických látek v sušině kalu. Takto spálený kal byl rozemletý na elektrickém mlýnku a stanoven obsah prvků v popelu kalu.

6.2.4 Obsah prvků

U vzorků sušiny kalu a popele byl stanoven obsah vybraných chemických prvků – zejména fosforu a těžkých kovů. Nejprve byl proveden mikrovlnný rozklad vzorků v mikrovlnném systému. Rozložené vzorky byly následně analyzovány na ICP-OES.

Mikrovlnný rozklad

Mikrovlnný rozklad vzorků je metoda používaná k přípravě vzorků pro následnou stopovou analýzu. Cílem je odstranit organický podíl ve vzorku, který by mohl poškodit analytické přístroje. Dalším důvodem tohoto rozkladu je převedení pevné matrice na kapalný vzorek, protože mnoho analytických metod (např. v této práci použité ICP-OES) vyžaduje vstupní vzorek v kapalně fázi.

Efektivním způsobem rozkladu je použití mikrovlnného rozkladného systému. Jedná se o uzavřený systém, kdy jsou vzorky vloženy do nádob z odolných materiálů – teflonu či křemene. Ke vzorkům jsou přidány koncentrované minerální kyseliny (kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková), další látky (peroxid vodíku) a jejich směsi, sloužící jako oxidační činidla. Mikrovlnné záření slouží jako zdroj energie, která je přeměněna na teplo, čímž dochází k ohřátí vzorku a následnému zvýšení tlaku. Za těchto podmínek dochází k rozkladu složitějších vazeb a forem či sloučenin, které mohou interferovat. V prvním kroku pomocí kyselé hydrolyzy dochází k rozrušení struktury matrice, ve druhém kroku jsou oxidovány vzniklé meziproducty. Metoda mikrovlnného rozkladu vzorků má mnoho výhod. Jedná se o jednoduchý postup, časově nenáročný s využitím malého množství chemických činidel. Díky uzavřenosti systému navíc nedochází k úniku těkavých látek či kontaminaci vzorků vnějšími zdroji (Mader and Čurdová, 1997).

V této práci byl použitý mikrovlnný rozkladný systém Multiwave 3000 s teflonovými karusely na osmi pozicích. Použita byla standardizovaná metoda určená výrobcem rozkladného systému. Pro rozklad pevných vzorků byla navážka 0,2 g vzorku rozložena v 12 ml lučavky královské. U kapalných vzorků byly odměřeny 4 ml vzorku a 5 ml lučavky královské. Byl nastavený výkon 600 W, maximální teplota 260 °C a maximální tlak 60 bar. Mikrovlnný rozklad probíhal ve třech krocích s celkovou dobou trvání 59 minut.

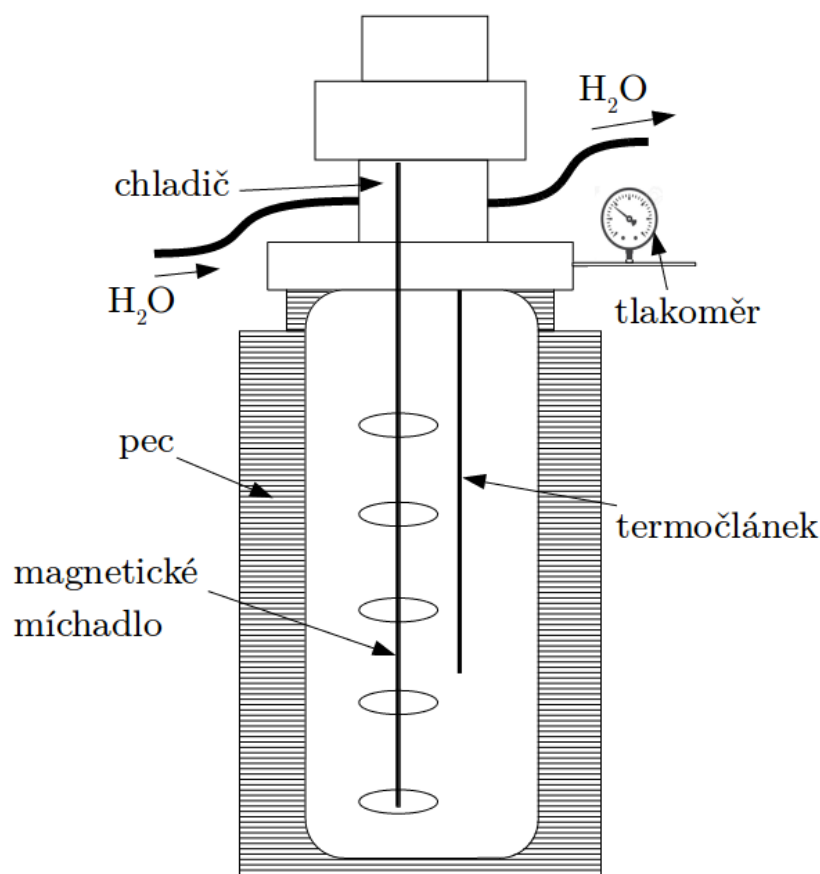
Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) je velmi citlivá analytická metoda sloužící k stanovení stopových prvků ve vzorku. Pod-

mínkou je jejich převedení do kapalné fáze. Kapalný vzorek je zmlžen a veden proudem argonu do argonového plazmatu o teplotě až 10 000 K. Dochází k odpaření rozpouštědla, atomizaci látek a excitaci jednotlivých elektronů do vyšších energetických hladin. Díky nestabilitě excitovaného stavu se tyto elektrony vrací do původních energetických hladin. Tím dochází k vyzáření energie o určité vlnové délce, která je jiná pro každý chemický prvek. Charakteristická vlnová délka pro fosfor je 177,495 nm (Mesko et al., 2020). Jdnotlivé vlnové délky a jejich intenzita jsou následně zaznamenány v detektoru.

6.3 Hydrotermální zpracování kalu

Stabilizovaný čistírenský kal byl zpracován pomocí hydrotermální úpravy v tlakové nádobě – autoklávu. Schéma autoklávu je zobrazeno na Obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma autoklávu

Autokláv je uzavřený reaktor určený pro reakce probíhající při zvýšených teplotách a tomu odpovídajících tlacích. Po uzavření autoklávu a zapnutí vyhřívací pece dochází k ohřívání směsi kalu a rozpouštědla. S rostoucí teplotou dochází k zvětšování objemu vložené směsi a může také docházet k rozkladu látek a tvorbě plynu, což vede k zvyšování tlaku v reaktoru. Ten je měřen pomocí tlakoměru. Do reaktoru je taktéž zavedeno míchadlo, zajišťující nepřetržitou homogenizaci hyd-

rolyzované směsi a termočlánek měřící vnitřní teplotu. V horní části se nachází průtokový chladič, který zabraňuje kontaktu horkých par s elektromagnetem, aby nedošlo k jeho poškození.

Pro tuto diplomovou práci byl použitý tlakový autokláv s objemu 2,5 l s elektrickým topením a magnetickým míchadlem. Hydrotermální úprava byla provedena ve třech variantách – v neutrálním, kyselém a alkalickém prostředí. Pro hydrotermální zpracování kalu v neutrálních podmínkách bylo naváženo 500 g stabilizovaného kalu a odměřeno 1000 ml destilované vody. Obě složky byly dány do autoklávu, pevně uzavřeny a zahřívány. Po dosažení teploty 200 °C byl střídavě zapínán a vypínán ohřev tak, aby se tato teplota udržela po dobu jedné hodiny. Během celého procesu byla směs homogenizovaná magnetickým míchadlem a byly zaznamenávány hodnoty teploty a tlaku. Při hydrotermálním zpracování v kyselých podmínkách byla destilovaná voda nahrazena roztokem 1M H₂SO₄. Ten byl připraven z 55,93 ml 96 % H₂SO₄ doplněné destilovanou vodou do 1l odměrného válce. Zpracování probíhalo při 200 °C po dobu 1 hodiny. Alkalická hydrotermální úprava byla provedena v prostředí hydroxidu sodného. Byl připraven 1M roztoku NaOH (40 g granulovaného NaOH rozpuštěno v destilované vodě doplněné na 1 l objemu). Zpracování probíhalo opět při 200 °C po dobu 1 hodiny. Hodnoty teploty a tlaku byly po celou dobu experimentu zaznamenávány.

6.3.1 Zpracování produktů hydrotermální úpravy

Po vychladnutí autoklávu byl zpracovaný kal vyjmut a přefiltrován přes jemný filtr s velikostí ok 5 – 13 μm. Tím došlo k oddělení pevného produktu – hydrocharu od kapalného hydrolyzátu. U hydrolyzátu byl změřen jeho výtěžek. Část hydrolyzátu byla rozložena v mikrovlnném systému. Rozložený vzorek byl přefiltrován přes filtr s velikostí pórů 0,45 μm, čímž došlo k oddělení všech nerozpuštěných látek. Kapalným vzorkem byl následně analyzován na ICP-OES. Hydrochar byl vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C a zvážen jeho výtěžek. Kvůli další analýze byly vzorky hydrocharu v pěti opakováních žíhány při 550 °C a následně spáleny při 815 °C. Tím byl zjištěn obsah organických látek a popelovin. Vysušený hydrochar i získaný popel byl rozložen mikrovlnným systémem v lučavce královské a analyzován na ICP-OES.

6.4 Statistické zpracování dat

Pro statistické zpracování dat (v kapitole 7) byl použit program LibreOffice Calc (verze 6.4) a program pdfTeX (verze 1.40.20) obsažený v TeX distribuci TeX Live (verze 2019).

7. VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Základní charakterizace kalu

7.1.1 Obsah sušiny, organických látek a popelovin

Výsledné hodnoty ze základní charakterizace kalu, který byl zpracováván v této diplomové práci, jsou uvedeny v Tabulce 6.

Tabulka 6: Základní charakterizace stabilizovaného čistírenského kalu

Charakteristika	[hm. %]
Obsah sušiny	17,38 ± 0,01
Ztráta žháním	56,40 ± 0,10
Obsah popele	42,44 ± 0,10

Obsah sušiny ve stabilizovaném kalu po odvodnění činil $17,37 \pm 0,01$ hm. %. Odborná literatura uvádí, že podíl sušiny v stabilizovaném a odvodněném kalu bývá obvykle vyšší než 20 hm. % (Hartman et al., 2003; Singh et al., 2020). Tyto hodnoty jsou však závislé na technologii ČOV a efektivitě odvodnění.

Po žhání vzorků při 550 °C byl stanoven spalitelný podíl, který udává orientační podíl organických sloučenin ve vzorku kalu. Bylo zjištěno, že po anaerobní stabilizaci obsahuje kal $56,40 \pm 0,10$ hm. % organického podílu.

Z výsledků po spalování žíhaného vzorku při 815 °C bylo také zjištěno, že obsah popelovin činí $42,44 \pm 0,10$ hm. %. Jedná se o úplný anorganický zbytek, neobsahující organické sloučeniny. Výjimku mohou tvořit perzistentní organické látky (POP's), například PCB, organochlorované pesticidy či dioxiny, které jsou stabilní i při vysokých teplotách. Pro jejich destrukci se používají teploty vyšší než 1200 °C (Filip and Zolal, 2017). Lze tedy předpokládat, že budou v popelu přítomny, což potvrzuje i několik studií. Obsah antropogenních organických sloučenin (mikropolutantů) může být významný z hlediska toxikologického, avšak jeho procentuální podíl je malý. Jejich obsah se pohybuje v řádu nanogramů na gram sušiny (Sadeh et al., 2014; Gao et al., 2019). Schnell et al. uvádí koncentraci PCB v sušině stabilizovaného kalu 0,01 – 0,02 g/kg (Schnell et al., 2020).

7.1.2 Obsah fosforu

Po mikrovlnném rozkladu a ICP-OES analýze bylo změřeno, že obsah fosforu v sušině stabilizovaného kalu je $32,35 \pm 0,39$ g/kg (viz Tabulka 7). Obsah fosforu v popelu byl $72,75 \pm 0,51$ g/kg. Po přepočtení množství P v popelu na sušinu stabilizovaného kalu bylo zjištěno, že z původních $32,35 \pm 0,39$ g fosforu v 1 kg vzorku zůstalo v popelu $30,97 \pm 0,22$ g fosforu. 95,75 hm. % fosforu tedy zůstalo v pevném nespalitelném zbytku. Je ale vidět, že většina fosforu se nachází

v termostabilních formách a při spalování netvoří těkavé sloučeniny.

Tabulka 7: Koncentrace fosforu v sušině stabilizovaného kalu, v popelu spáleného stabilizovaného kalu při 815 °C a přepočít množství fosforu v popelu na sušinu stabilizovaného kalu.

Koncentrace P v sušině [g/kg]	Koncentrace P v popelu [g/kg]	Obsah P v popelu po přepočtu na sušinu stab. kalu [g/kg]
32,35 ± 0,39	72,75 ± 0,51	30,97 ± 0,22

Srovnatelné koncentrace fosforu v popelu (82,2 g/kg fosforu) byly naměřeny u kalu z ČOV, kde byl fosfor odstraňován pomocí solí železa (Jeon and Kim, 2018). Obdobné hodnoty (79 – 110 g/kg fosforu v popelu) ukazují i studie, pracující s kalem, kde byl fosfor odstraněn přidáním solí hliníku (Petzet et al., 2012). Y. Yu et al. při podobné analýze zjistili, že obsah fosforu v popelu byl 122,09 ± 0,89 mg/g, tedy asi dvakrát vyšší (Yu et al., 2018). To může být způsobeno tím, že byl použitý kal po biologickém odstranění P, ve kterém bývají koncentrace 2 – 5 krát vyšší (Mayer et al., 2016). Způsob odstranění P však v publikaci uveden není, což bývá častým problémem u mnoha odborných článků.

7.1.3 Obsah těžkých kovů

V tabulce 8 jsou zobrazeny naměřené hodnoty těžkých kovů, které sleduje vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Tabulka rovněž ukazuje limitní hodnoty, které dle vyhlášky nesmí být překročeny u kalů, které mají být aplikovány na půdu.

Tabulka 8: Koncentrace těžkých kovů ve stabilizovaném kalu a limitní hodnoty těchto prvků stanoveny vyhláškou č. 437/2016 Sb.

Kov	Koncentrace v sušině [mg/kg]	Limit [mg/kg sušiny]
As	46,07	30
Cd	3,83	5
Cr	63,34	200
Cu	224,98	500
Hg	-	4
Ni	57,20	100
Pb	89,70	200
Zn	1107,05	2500

Koncentrace arsenu, kadmia, chromu a niklu byla nízká. U arsenu byla limitní koncentrace překročena, jedná se tedy o kal nesplňující podmínky pro jeho

aplikaci na půdu podle vyhlášky č. 437/2016 Sb. Ve vyšších koncentracích se vyskytovala pouze měď a zinek, obě hodnoty však byly nižší než jejich limitní hodnota.

Tabulka 9 ukazuje koncentraci těžkých kovů v nespalitelném zbytku stabilizovaného kalu. Zároveň ukazuje koncentrace těchto prvků v popelu jiných autorů.

Tabulka 9: Naměřená koncentrace těžkých kovů v popelu čistírenského kalu a její srovnání s jinými autory

[mg/kg]	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Koncentrace v popelu	38,61	3,00	94,48	442,86	123,59	75,03	2073,45
Jeon and Kim (2018)	29,8	12,5	86,8	837,0	86,9	823,8	429,7
Benassi et al. (2019) kal 1	20	7	130	1175	57	285	2372
Benassi et al. (2019) kal 2	12	5	91	1021	50	137	2260

Při porovnání naměřených hodnot s jinými autory je vidět, že jsou řádově srovnatelné (arsen, kadmium, chrom a zinek) nebo nižší (měď, olovo). Vyšší koncentrace oproti jiným studiím dosahoval nikl. Odlišnosti budou způsobeny pravděpodobně kvalitou přitékající odpadní vody, která se u každé ČOV liší a může se měnit i v průběhu roku.

7.1.4 Ostatní prvky

V Tabulce 10 jsou zobrazeny ostatní prvky, které již vyhláškou č. 437/2016 Sb. sledovány nejsou, ale byly stanoveny v analyzovaném kalu. Obsah prvků v popelu byl opět přepočten na původní sušinu – tedy sušinu stabilizovaného kalu před spálením.

Tabulka 10: Naměřené koncentrace vybraných prvků v sušině čistírenského kalu a obsah těchto prvků v popelu kalu spáleného při 815 °C. Koncentrace prvků v popelu jsou přepočteny na sušinu nespáleného kalu.

[g/kg]	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na
Kal (sušina)	26,04 ± 0,21	33,56 ± 0,20	41,11 ± 0,04	6,77 ± 0,12	0,71 ± 0,01	2,05 ± 0,13
Popel	26,21 ± 0,38	33,19 ± 0,34	39,83 ± 0,17	6,44 ± 0,07	0,69 ± 0,00	1,89 ± 0,05
Rozdíl %	0,66	-1,11	-3,11	-4,86	-2,91	-7,87

Nejvíce zastoupeny jsou hliník, vápník a železo. Železo a hliník jsou do vody přidávány jako koagulační činidlo pro odstraňování fosforu. Jejich množství a poměr závisí od množství a typu koagulačního činidla. Z tabulky je vidět, že obsah prvků se spálením změnil jen minimálně. Tyto změny jsou zahrnuty v rámci nepřesnosti měření.

Skutečné koncentrace těchto prvků v popelu zobrazuje Tabulka 11. Zobrazeny jsou také koncentrace těchto prvků v popelu jiných autorů.

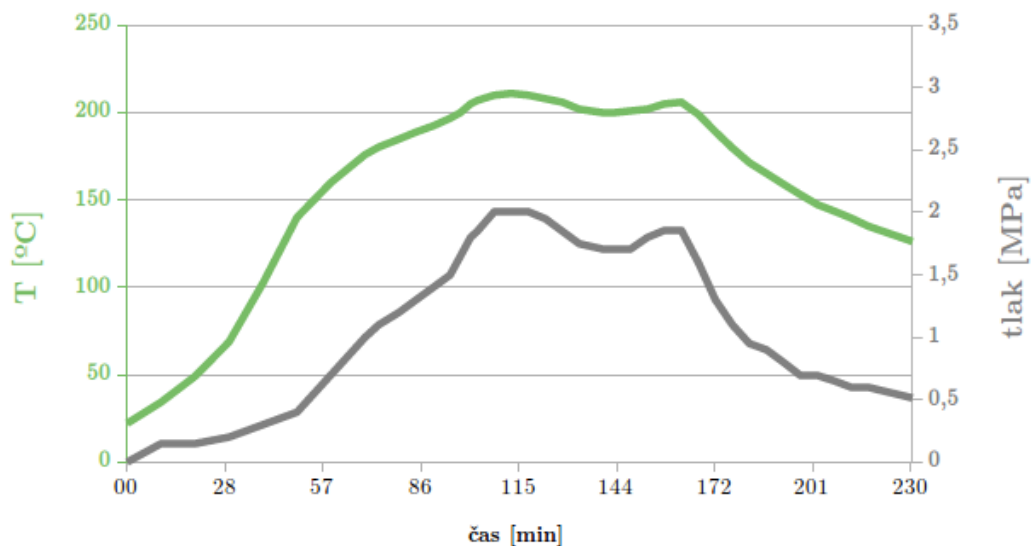
Tabulka 11: Naměřené koncentrace vybraných prvků v popelu stabilizovaného čistírenského kalu a jejich srovnání s jinými autory

[g/kg]	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na
Popel	61,58	77,98	93,58	15,14	1,63	4,43
Benassi et al. (2019) kal 1	60	150	100	20	-	4
Benassi et al. (2019) kal 2	150	130	20	10	-	4
Jeon and Kim (2018)	86,2	91,5	58,7	15,2	-	0,4
Feng et al. (2020)	86,2	25,2	55,6	11,9	-	4,7

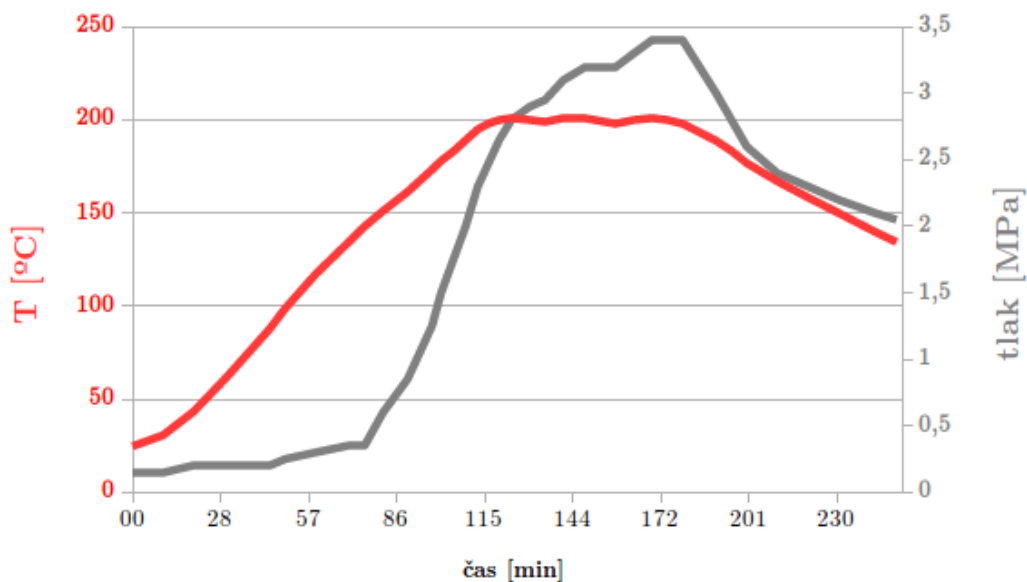
Koncentrace zobrazených prvků jsou řádově srovnatelné s ostatními autory. Odchytky jsou viditelné u koncentrací železa a hliníku, které závisí na množství a poměru jejich solí přidávaných jako srážecí činidlo. Kolísá i koncentrace vápníku.

7.2 Hydrotermální zpracování kalu

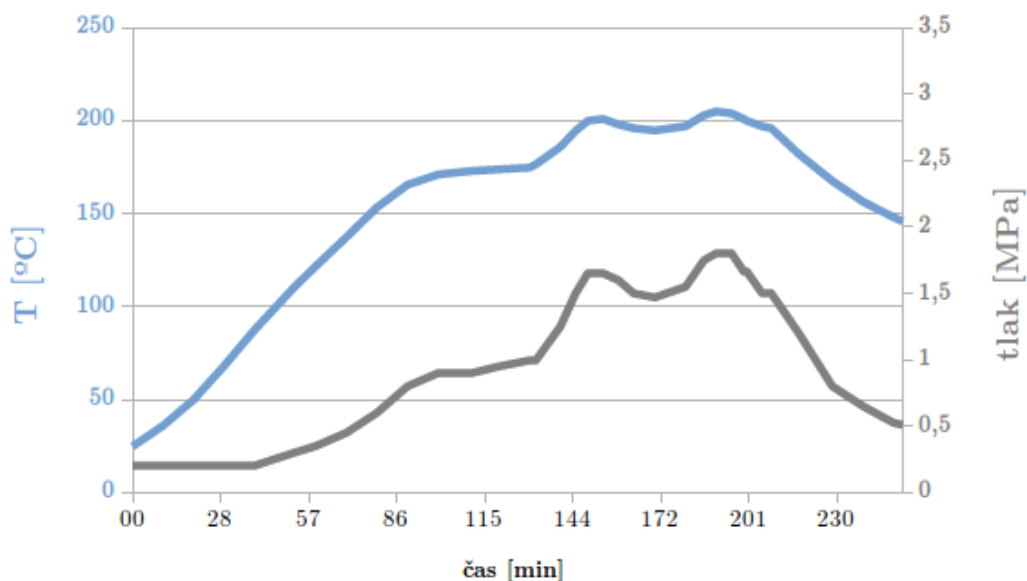
Byla provedena hydrotermální karbonizace stabilizovaného kalu při 200 °C a zvýšeném tlaku. Růst tlaku v závislosti na teplotě při neutrální, kyselé a alkalické hydrotermální úpravě je zobrazen v grafech na Obrázcích 5, 6 a 7.



Obrázek 5: Vývoj teploty a tlaku v průběhu neutrální hydrotermální karbonizace



Obrázek 6: Vývoj teploty a tlaku v průběhu kyselé hydrotermální karbonizace



Obrázek 7: Vývoj teploty a tlaku v průběhu alkalické hydrotermální karbonizace

Při neutrální HTC byla průměrná hodnota přetlaku 1,8 MPa, nejvyšší dosažená hodnota činila 1,96 MPa. V kyselém prostředí vznikl v autoklávu vyšší přetlak. Průměrná hodnota v průběhu 1 hodiny byla 3,1 MPa, nejvyšší dosažená hodnota byla až 3,4 MPa. I následující den po skončení procesu a vychladnutí reaktoru zůstal v nádobě přetlak 1,4 MPa. Kyselina sírová pravděpodobně reaguje s přítomnými látkami za vzniku vodíku, oxidu uhličitého a sulfanu. Například reakcí kationtů kovů s kyselinou sírovou vznikají sírany kovů a vodík. Rozkladem uhličitánů dochází k vývoji CO_2 . Nejnižší přetlak v uzavřeném reaktoru vznikl při alkalické hydrotermální úpravě. Průměrná hodnota činila 1,6 MPa a nejvyšší dosažená hodnota byla 1,8 MPa. Po vychladnutí reaktoru po skončení procesu klesla hodnota na počáteční hodnotu atmosférického tlaku.

7.2.1 Výtěžek po hydrotermálním procesu

Pro hydrotermální karbonizaci stabilizovaného kalu bylo do autoklávu vloženo 500 g kalu. Obsahu sušiny byl $17,38 \pm 0,01$ hm. %, vloženo tedy bylo celkem 86,9 g sušiny. Ke kalu bylo přidáno 1000 ml rozpouštědla. Získaný produkt byl zfiltrován, čímž došlo k oddělení pevné fáze (hydrochar) od kapalné fáze (hydrolyzát). Výtěžek pevné a kapalné fáze po neutrální kyselé a alkalické HTC zobrazuje Tabulka 12.

Tabulka 12: Výtěžek pevného a kapalného produktu po hydrotermální karbonizaci v neutrálních, kyselých a alkalických podmínkách

HTC	hydrochar - sušina [g]	hydrolyzát [ml]
Neutrální	61,39	1177
Kyselá	55,39	1209
Alkalická	48,81	1230

U neutrální hydrotermální úpravy byl získán největší výtěžek pevné fáze (61,39 g) a nejmenší výtěžek kapalné fáze (1177 ml). To naznačuje, že v neutrálních podmínkách došlo k menšímu rozpouštění látek než tomu bylo v kyselých a alkalických podmínkách. V kyselých podmínkách byl výtěžek hydrocharu menší a bylo získáno více hydrolyzátu. Došlo tedy k rozpuštění většího množství látek. Nejvíce látek bylo rozpuštěno při hydrotermální úpravě v alkalických podmínkách, kde byl výtěžek pevné fáze nejmenší (48,81 g) a výtěžek kapalné fáze největší (1230 ml). Zda došlo k rozpouštění organického podílu či anorganických látek bylo zjištěno žiháním hydrocharu.

7.2.2 Ztráta žiháním

Tabulka 13 zobrazuje ztrátu hmotnosti pevného produktu hydrotermální karbonizace po žihání při 550 °C.

Tabulka 13: Ztráta žiháním stabilizovaného kalu a hydrocharu při 550 °C

Materiál	Ztráta žiháním [%]
Stabilizovaný kal	56,40 ± 0,10
Hydrochar po neutrální HTC	42,05 ± 1,57
Hydrochar po kyselém HTC	50,23 ± 0,04
Hydrochar po alkalické HTC	25,15 ± 0,18

Největší ztráta žiháním a tedy nejvyšší obsah organických látek byl obsažen ve stabilizovaném kalu bez hydrotermální úpravy. Vlivem vysoké teploty a tlaku ve všech podmínkách HTC došlo k destrukci části organické hmoty.

U koláče získaného po neutrální HTC došlo k menším ztrátám a tedy obsahoval méně organické hmoty. Když se podíváme na výtěžek hydrocharu (61,39 g), vidíme, že došlo ke ztrátám 29,36 hm. % sušiny oproti vloženému množství. Koláč po neutrální HTC obsahoval o 25,44 % méně organických látek než žiháný stabilizovaný kal. V neutrálních podmínkách tedy došlo k destrukci zejména organické hmoty a v hydrolyzátu lze očekávat nízké koncentrace rozpuštěných anorganických látek.

Koláč po kyselém hydrotermální úpravě obsahoval nejvyšší podíl organických látek. Vypadá to tedy, že v kyselých podmínkách se organické látky příliš neroz-

pouští a ztráta hmotnosti sušiny bude způsobena spíše rozpuštěním anorganických látek. To je v rozporu s druhou hypotézou, která předpokládá, že v kyselých podmínkách bude destrukce organické hmoty nejefektivnější.

Po alkalické hydrotermální úpravě byl nejmenší výtěžek hydrocharu, který zároveň obsahoval nejmenší podíl organických látek – pouze $25,15 \pm 0,18$ hm. %. Na rozdíl od úpravy v kyselých podmínkách tedy došlo pravděpodobně k rozpouštění organické hmoty, zatímco anorganický podíl se kumuloval v hydrocharu. Tyto předpoklady budou potvrzeny v následujících kapitolách.

7.2.3 Fosfor

Koncentrace fosforu v produktech hydrotermální úpravy

V Tabulce 14 je zobrazena koncentrace fosforu v kapalném a pevném produktu neutrální, kyselá a alkalické hydrotermální úpravy.

Tabulka 14: Koncentrace fosforu v pevném a kapalném produktu neutrální, kyselá a alkalické hydrotermální úpravy

HTC	Koncentrace P v hydrocharu [g/kg]	Koncentrace P v hydrolyzátu [g/l]
Neutrální	$41,41 \pm 0,66$	$0,11 \pm 0,00$
Kyselá	$16,17 \pm 0,26$	$1,42 \pm 0,02$
Alkalická	$29,53 \pm 0,32$	$0,97 \pm 0,01$

Koncentrace fosforu v hydrocharu byla nejvyšší u neutrální HTC a činila $41,41$ g P/kg. Koncentrace v kapalně fázi byla $0,11$ g/l. To souhlasí s předchozím tvrzením, že po neutrální HTC se anorganické látky kumulují v pevném produktu. U hydrocharů vzniklých po karbonizaci kalů bez předchozího chemického odstranění fosforu bývají koncentrace fosforu vyšší. Y.Yu et al například uvádí $100 - 130$ g fosforu na 1 kilogram sušiny v hydrocharu z kalu, který pocházel ze septiku (Yu et al., 2018). To opět potvrzuje, že kaly s biologickým odstraňováním fosforu obsahují fosforu $2 - 5$ krát více (Mayer et al., 2016).

Koncentrace P v hydrocharu po kyselá HTC byla výrazně nižší než po neutrální a alkalické úpravě. Jak bylo očekáváno podle první hypotézy, došlo k jeho výraznému rozpouštění a koncentrace v hydrolyzátu ($1,42$ g/l) byla více než 12 krát vyšší oproti koncentraci v hydrolyzátu z neutrální HTC a asi 1,5 krát vyšší než v hydrolyzátu z alkalické úpravy.

Koncentrace P v hydrocharu vzniklém alkalickou HTC byla o $28,7$ % nižší než po neutrálním zpracování. Došlo tedy k rozpouštění fosforu, avšak ne tak intenzivnímu jako v kyselých podmínkách.

Ztráty fosforu spálením

Hmotnostní ztrátu fosforu po spálení stabilizovaného kalu hydrocharu zobrazuje Tabulka 15.

Tabulka 15: Bilance fosforu - ztráty fosforu po HTC a spálení hydrocharu

Fosfor	Ve vložené sušině [g]	V koláči [g]	V popelu [g]	Ztráta [%]
Přímé spalování	3,24 ± 0,04	-	3,10 ± 0,02	4.26
Neutrální HTC	2,81 ± 0,04	2,54 ± 0,04	2,47 ± 0,01	2.98
Kyselá HTC	2,78 ± 0,04	0,90 ± 0,01	0,89 ± 0,01	1.2
Alkalická HTC	2,78 ± 0,04	1,41 ± 0,02	1,38 ± 0,01	3.04

Jak již bylo zmíněno výše, přímým spálením vysušeného stabilizovaného kalu došlo k ztrátám 4,26 % fosforu. To značí, že stabilizovaný kal bez hydrotermální úpravy obsahoval největší podíl fosforu v organické formě ve srovnání s filtračními koláči získanými hydrotermální úpravou.

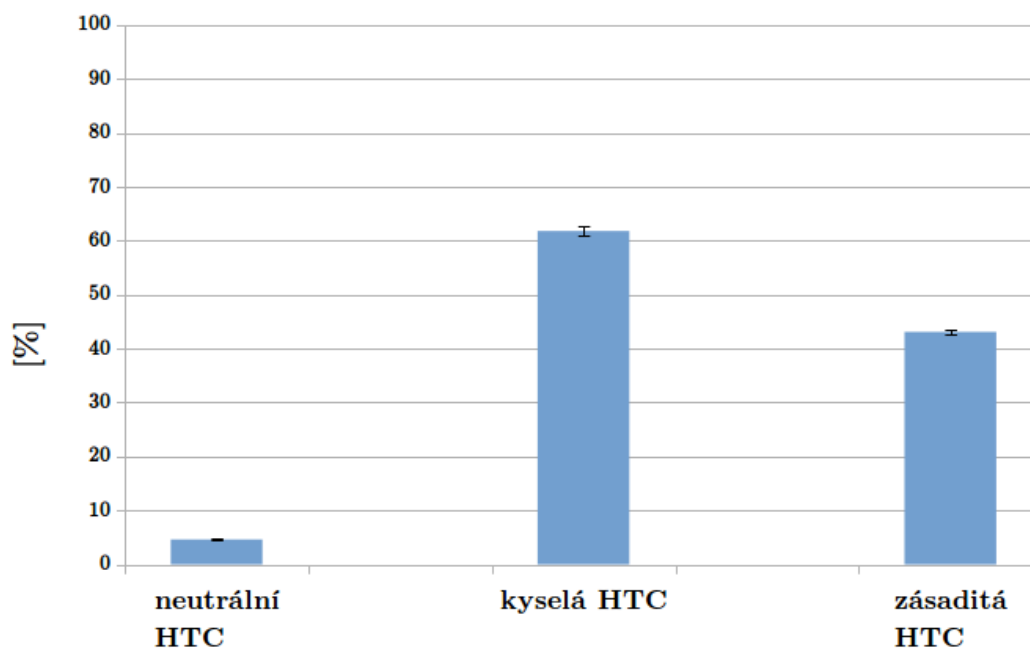
Ztráta fosforu po spálení hydrocharu vzniklého neutrální a alkalickou HTC byla srovnatelná a činila asi 3 %. Když ale tuto hodnotu srovnáme se ztrátou fosforu při spálení hydrocharu z kyselého HTC (1,20 %), vidíme, že při spálení kyselého hydrocharu byly ztráty menší. To naznačuje, že v neutrálním a alkalickém hydrocharu se nacházelo více fosforu v organické formě. Naproti tomu fosfor v kyselém hydrocharu byl spíše anorganický, což je ve shodě s Wang et al. Ten tvrdí, že v kyselých podmínkách se organický fosfor uvolňuje a proměňuje na NAIP, zatímco v alkalických podmínkách poměr OP k IP roste (Wang et al., 2017b).

7.2.4 Distribuce fosforu mezi pevnou a kapalnou fází

Graf na Obrázku 8 zobrazuje množství fosforu uvolněného do hydrolyzátu po hydrotermálním zpracování čistírenského kalu.

Z grafu je jasně patrné, že většina fosforu (90,51 %) po hydrotermální karbonizaci v neutrálních podmínkách zůstala v hydrocharu. Pouze 4,62 % fosforu bylo převedeno do rozpustné formy a nacházelo se tedy v kapalně fázi. Tato skutečnost se shoduje s výsledky popsány v odborné literatuře. Y. Shi et al. uvádí, že 81.40% – 95.96% fosforu se po HTC při teplotách 170 – 320 °C nacházelo v hydrocharu (Shi et al., 2019). Jiná studie ukazuje, že při HTC v neutrálních podmínkách při teplotách 160 – 240 °C se do kapalně fáze uvolnilo 2,5 – 4,9 % fosforu (Yu et al., 2018).

V kyselých podmínkách bylo 32,23 % fosforu obsaženo v koláči a 61,77 % rozpuštěno v hydrolyzátu. To je ve shodě s první hypotézou. V jiných studiích bývá pro kyselou hydrotermální úpravu využívána nejčastěji HCl. Y. Shi ukazuje, že po přidání HCl (koncentrace vyšší než 6.13 mmol HCl na 1 g sušiny kalu) do hydrotermální úpravy aktivovaného kalu při 170 °C bylo do roztoku uvolněno



Obrázek 8: Množství fosforu v hydrolyzátu po hydrotermální karbonizaci v neutrálním, kyselém a alkalickém prostředí

až 83.11 % fosforu. Při uvolnění tohoto množství fosforu do roztoku bylo dosaženo hodnoty pH 1,52. Při zvyšování koncentrace HCl a snižování hodnoty pH už nedocházelo ke zvýšení podílu rozpuštěného fosforu. Podobných výsledků bylo dosaženo při karbonizaci prasečího hnoje, kdy bylo po přidání 0,1 M H_2SO_4 rozpuštěno do roztoku 80 % fosforu (Ekpo et al., 2016). V žádném z těchto případů se ale nejednalo o stabilizovaný kal a lze předpokládat, že se jednalo o materiály s vyšším množstvím organicky vázaného fosforu a nižším množstvím železa a hliníku.

V kyselých podmínkách dochází k rozpouštění zejména anorganického fosforu. Apatitový fosfor (AP) se proměňuje na neapatitový (NAIP) (Wang et al., 2017b). NAIP se z velké části rozpouští díky rozpustnosti kovů i fosforu v kyselém prostředí (Shi et al., 2019). Dle Wang et al. dochází také k destrukci organické hmoty a organicky vázaného fosforu (Wang et al., 2017b). To souhlasí se zjištěním, že v hydrocharu z kyselého HTC bylo organického fosforu méně než v hydrocharu z neutrální a alkalického HTC.

V alkalických podmínkách došlo k rozpouštění 43,11 % z vloženého fosforu a v koláči zůstalo 50,81 % fosforu. Výsledek potvrzuje první hypotézu, která tvrdí, že fosforu po alkalickém HTC bude přítomen především v pevné formě. Avšak oproti neutrální HTC bylo rozpuštěno fosforu podstatně více.

Výsledky hydrotermální úpravy diskutované v odborné literatuře se liší. V případě, že fosfor nebyl odstraněn chemicky a kal tedy obsahuje jen malé množství Fe a Al, dochází k uvolňování fosforu zejména z organických sloučenin (Xu et al., 2015). Uvolněný P následně reaguje s vápníkem, pokud je přítomen, a zůstává imobilizovaný v hydrocharu. Při mírných podmínkách může v hydrocharu zůstat i část organického fosforu. To ukazuje například Wang et al. (2017b), který ve své studii použil stabilizovaný čistírenský kal. Podobné závěry ukazuje i výše zmíněná

studie upravující prasečí hnůj, který obsahuje fosfor zejména ve formě OP. V jejich případě bylo po karbonizaci v prostředí 0,1 M NaOH rozpuštěno do roztoku ještě méně fosforu než při hydrolyze neutrální (Ekpo et al., 2016).

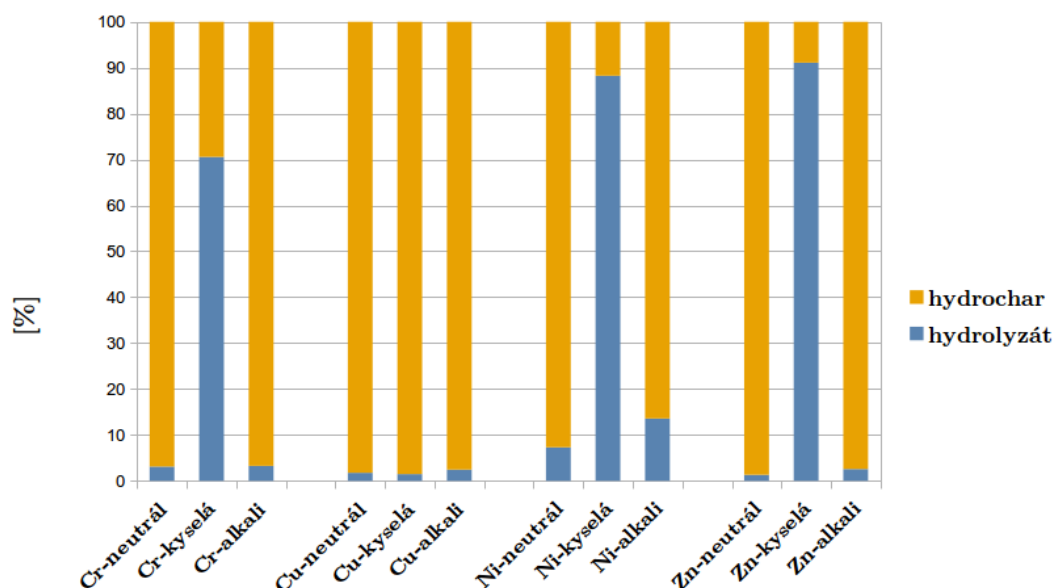
Existují ale i studie, kdy se po alkalické hydrolyze uvolnilo do roztoku mírně více P než při hydrolyze v neutrálních podmínkách (Xu et al., 2015). A to v případě, že se jednalo o kal s vysokým podílem NAIP, který se v alkalických podmínkách dobře rozpouští. To je způsobeno přítomností OH^- iontů, které reagují s ionty Fe a Al (Xu et al., 2018). V přítomnosti vápníku dochází k proměně NAIP na AP, který se kumuluje v hydrocharu (Wang et al., 2017b), proto pravděpodobně došlo pouze k mírnému zvýšení koncentrace P v kapalné fázi.

Srážení fosforu s vápníkem při alkalických podmínkách dokazuje několik studií, kdy přidáním CaO do hydrolyzy došlo díky nadměrnému výskytu iontů vápníku k zadržení veškerého fosforu v pevné fázi ve formě apatitového fosforu (Zheng et al., 2020; Liu et al., 2018a; Xu et al., 2018). Nebyla ale nalezena žádná publikace, ve které by došlo k rozpuštění tak výrazného množství fosforu při alkalické hydrotermální úpravě. Je pravděpodobné, že v alkalických podmínkách došlo k uvolnění fosforu z organických sloučenin a NAIP díky tomu, že v zásaditém prostředí se železo a hliník mění na aniontovou formu hydroxokomplexy a nemůže tak reagovat s fosforem. Část fosforu byla vysrážena s přítomným vápníkem a hořčíkem. Když došlo k reakci s veškerým vápníkem, neměl se fosfor s čím srážet a zůstal rozpuštěn v hydrolyzátu. Tuto teorii potvrzuje i fakt, že v hydrolyzátu byla koncentrace vápníku a hořčíku velmi nízká, jak bude ukázáno v kapitole 7.2.7. Podobné závěry uvádí i Petzet et al., který zkoumal loužení popela získaného spálením kalu v alkalických podmínkách. Srovnávány byly popely s vysokým a nízkým obsahem vápníku (Petzet et al., 2012).

7.2.5 Těžké kovy v hydrolyzátu

Ve výsledných produktech vzniklých neutrální HTC došlo k nárůstu množství zinku (o 30,11 %). Při kyselé HTC došlo k nárůstu množství všech prvků. Měď o 31,91 % a zinek o 30,11 %. Pravděpodobně došlo k jejich uvolnění z míchadla, jelikož jsou to prvky obsažené v mosazi. Chrom a nikl byly původně na hranici meze stanovitelnosti, ve výsledku patřily mezi nejzastoupenější prvky. Vzrostly asi 460 krát (Cr) a 520 krát (Ni). S největší pravděpodobností došlo v průběhu HTC k jejich rozpuštění z autoklávy. Jedná se totiž o prvky, které bývají částou součástí ocelových materiálů. Chrom s kyselinou sírovou ve vodě reaguje za vzniku rozpustného kationtu. Množství Cr a Ni stoupl i v produktech alkalické hydrotermální úpravy, tentokrát ale v pevném produktu. Ostatní (As, Cd, Pb) byly pod mezí stanovitelnosti. V alkalickém prostředí se zdvojnásobilo i množství mědi, která se vyskytovala také převážně v pevném produktu (viz graf na Obrázku 9).

V grafu na Obrázku 9 je znázorněno procentuální rozdělení analyzovaných těžkých kovů mezi kapalný a pevný produkt termálního zpracování kalu.



Obrázek 9: Distribuce těžkých kovů mezi pevný a kapalný produkt hydrotermální karbonizace stabilizovaného čistírenského kalu

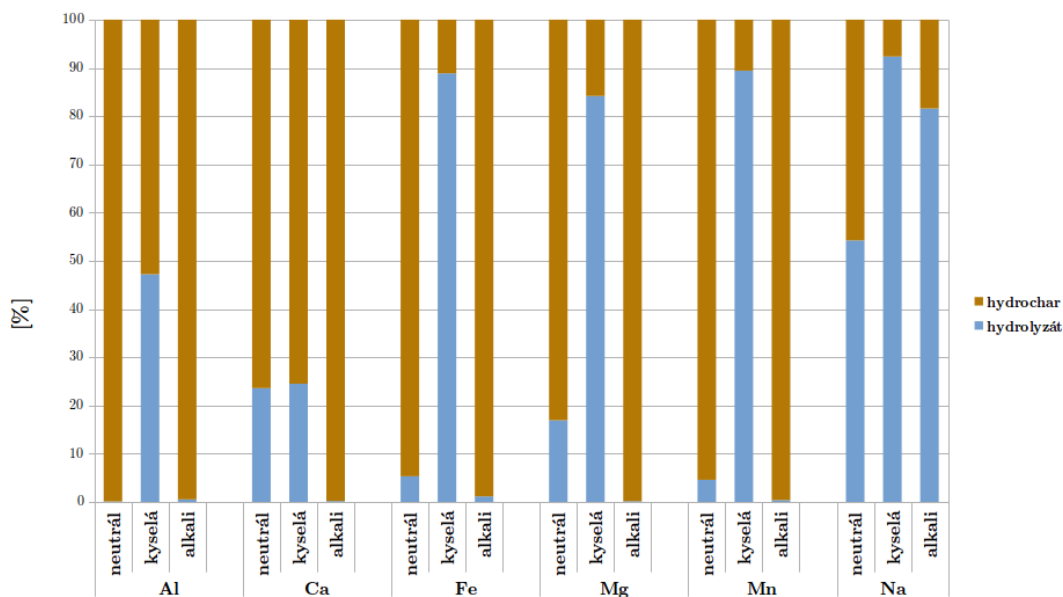
Je vidět, že při neutrálních podmínkách se nacházela většina těžkých kovů v hydrocharu. Rozpuštěný byl jen malý podíl, maximálně 7,3 % u niklu. Po kyselé hydrotermální karbonizaci byla většina prvků v rozpuštěné formě. U chromu bylo rozpuštěno 70,6 %, u niklu 88,2 % a u zinku 91 %. Výjimkou byla měď, která tvoří se síranem málo rozpustný CuSO_4 . V alkalických podmínkách se kovy rozdělily v podobném poměru jako v neutrálních podmínkách. Největší podíl byl v pevné fázi, nejvíce rozpuštěný ze všech prvků byl nikl (13,6 %).

7.2.6 Ostatní prvky v hydrolyzátu

Po neutrální hydrotermální karbonizaci došlo ve výsledných produktech ke ztrátám vápníku (o 28,13 %). Jelikož Ca tvoří sloučeniny s oxidem uhličitým za vzniku uhličitanu vápenatého (vodní kámen), mohlo dojít k jeho vysrážení na stěnách autoklávu, což by vysvětlovalo jeho pokles ve výsledných produktech. Při kyselé HTC došlo k prudkému nárůstu některých prvků – zejména železa a manganu. Hmotnost železa vzrostla 6,6 krát, manganu 5,5 krát. Železo a mangan jsou také častou složkou oceli, čili je pravděpodobné, že v kyselých podmínkách došlo k jejich uvolňování z ocelového autoklávu. Při alkalických podmínkách došlo k nárůstu koncentrací sodíku (121 krát), který byl přidán do procesu jako aditivum – NaOH.

Procentuální rozdělení dalších sledovaných prvků mezi kapalnou a pevnou fází ukazuje graf na Obrázku 10.

Po neutrálním hydrotermálním procesu převažoval u většiny znázorněných prvků jejich výskyt v pevné fázi. Podobně se chovaly i výše uvedené prvky – fosfor a těžké kovy. Výjimku tvořil sodík (54,2 % v kapalně fázi). K mírnému rozpuštění došlo i u vápníku (23,6 %), hořčíku (16,9 %), železa (5,3 %) a manganu (4,6 %).



Obrázek 10: Distribuce prvků mezi pevný a kapalný produkt hydrotermální karbonizace čistírenského kalu

K nejvýraznějšímu rozpouštění kovů došlo během hydrotermální karbonizace v kyselém prostředí, jak bylo předpokládáno ve třetí hypotéze. Rozpustila se značná část kovů (Al – 47,2 %, Fe – 88,9 %, Mn – 89,4 %), i alkalických kovů (Mg – 84,2 %). Výjimkou byl vápník (24,5 %), který tvoří v přítomnosti síry sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ten je retrográdně rozpustný, což znamená, že při vysokých teplotách se rozpouští hůře. To je pravděpodobně důvodem, proč se vyskytuje zejména v hydrocharu. Sodík se rozpustil až z 92,4 %. Naproti tomu v alkalických podmínkách byla naprostá většina prvků zachycena v hydrocharu. To bylo předpokládáno v páté hypotéze. Výjimku tvořil sodík. Některé kovy (Fe, Mg, Mn) byly dokonce méně rozpustné než při alkalických podmínkách.

Ca a Mg tvoří v alkalických podmínkách nerozpustné sloučeniny s fosforem, čímž vzniká AP (apatitový fosfor). Hmotnostní poměr Ca:P v hydrocharu je stejný jako stechiometrický poměr Ca:P v apatitu. V koláči se nacházelo 2,69 g Ca a 1,41 g P (poměr Ca:P = 1,91). Poměr Ca:P v apatitu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ je 120,23 : 61,97, tedy 1,94. V hydrolyzátu se nacházelo už jen 0,001 g vápníku. To potvrzuje, že P se srážel především s vápníkem a částečně s jiným prvkem, pravděpodobně s hořčíkem. Zbytek fosforu se rozpustil. Fe a Al v zásaditém prostředí hydrolyzují, stávají se z nich hydroxokomplexy – anionty, které tím pádem s fosforem reagovat nemohou.

7.2.7 Výsledná koncentrace všech sledovaných prvků v hydrolyzátu

Tabulka 16 ukazuje koncentraci všech sledovaných prvků v hydrolyzátu po neutrální, kyselá a alkalické hydrotermální úpravě.

Tabulka 16: Naměřená koncentrace všech sledovaných prvků v hydrolyzátu po neutrální, kyselé a alkalické HTC

[mg/l]	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg
Neutrální	2,25 ± 0,02	419,80 ± 5,88	0,22 ± 0,01	0,32 ± 0,00	161,20 ± 0,64	83,54 ± 0,75
Kyselá	838,19 ± 10,89	549,87 ± 19,24	2662,44 ± 37,27	0,32 ± 0,00	17060,16 ± 170,11	390,55 ± 5,86
Alkalická	10,15 ± 0,22	4,27 ± 0,09	5,86 ± 0,12	0,44 ± 0,01	31,72 ± 0,57	0,66 ± 0,01

[mg/l]	Mn	Na	Ni	P	Zn
Neutrální	2,42 ± 0,00	90,62 ± 1,09	0,33 ± 0,00	110,19 ± 1,98	1,54 ± 0,07
Kyselá	249,75 ± 3,75	163,36 ± 5,55	1867,39 ± 28,01	1420,50 ± 21,31	93,22 ± 3,36
Alkalická	0,18 ± 0,03	14142,85 ± 111,14	17,82 ± 0,69	973,75 ± 11,69	1,54 ± 0,09

Po neutrální karbonizaci je koncentrace fosforu v hydrolyzátu nízká. Hydrolyzát po kyselé HTC obsahuje nejvyšší koncentrace fosforu, ale obsahuje i vysoké koncentrace všech ostatních sledovaných prvků. Pro srovnání můžeme uvést koncentrace prvků po kyselé HTC odvodněného čistírenského kalu, které dosáhli Shi et al. (2019) v prostředí HCl při pH 0,24 (Tabulka 17).

Tabulka 17: Koncentrace prvků v hydrolyzátu po neutrálním a kyselém hydrotermálním zpracování čistírenského kalu (Shi et al., 2019)

Koncentrace [mg/l]	Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn
Neutrální (200 °C)	12.60	27.72	0.06	55.30	104.08	0.80	107.72	1.84
Kyselá (pH 0,24)	1420.4	2589.2	3760.8	10996.0	936.4	295.88	116.12	159.36

Výsledky dosažené při neutrálních podmínkách jsou srovnatelné, výrazně vyšší je pouze koncentrace vápníku.

Po kyselé HTC jsou koncentrace železa výrazně vyšší, což je způsobeno jeho rozpuštěním z autoklávu, zatímco koncentrace hliníku je nižší. Pravděpodobně se jedná o ČOV, kde bylo přidáváno jako koagulant zejména železo. Významně vyšší jsou i koncentrace vápníku, mědi a hořčíku. Koncentrace manganu a zinku jsou srovnatelné.

Po alkalickém procesu se do kapalné fáze uvolnilo 43 % fosforu, jeho koncentrace byla 973,75 mg/l. Zároveň koncentrace ostatních prvků jsou nízké – často nižší než při neutrální HTC. Vysoké koncentrace jsou jen u sodíku (14142,85 mg/l), který byl do procesu přidán jako NaOH. V hydrolyzátu se dále nachází hliník (10,15 mg/l), železo (31,72 mg/l) a nikl (17,82 mg/l), ve srovnání s kyselým hydrolyzátem jsou ale jejich koncentrace nízké. Nepřítomnost jiných prvků v hydrolyzátu může být výhodou při recyklaci fosforu z hydrolyzátu i přesto, že nedošlo k tak velkému rozpuštění fosforu jako v kyselých podmínkách.

Závěr

V této diplomové práci bylo diskutováno hydrotermální zpracování stabilizovaného čistírenského kalu a transport látek mezi kapalným produktem (hydrolyzát) a pevným produktem (hydrochar). Pozornost byla věnována především fosforu a těžkým kovům.

Použitý stabilizovaný kal pocházel z ČOV s kapacitou 65 000 EO nacházející se na území ČR. Fosfor byl v procesu čištění odstraněn přidáním solí železa a hliníku, což je nejčastější způsob jeho odstraňování. Vlastnosti kalu byly srovnatelné s kaly použitými v jiných odborných článcích a bylo tedy možné porovnání získaných výsledků s jinými autory.

Byla provedena hydrotermální karbonizace stabilizovaného čistírenského kalu při teplotě 200 °C a zvýšeném tlaku po dobu 1 hodiny. Proces probíhal ve třech rozpouštědlech: destilované vodě, roztoku 1 M kyseliny sírové a roztoku 1 M hydroxidu sodného.

Ve všech třech případech došlo k redukcí hmotnosti čistírenského kalu. V neutrálních podmínkách o 29 %, v kyselých podmínkách o 36 % a největší ztráta hmotnosti byla zjištěna v průběhu alkalické hydrotermální karbonizace až 44 %. Dále bylo zjištěno, že zatímco v neutrálních a alkalických podmínkách dochází k rozpouštění zejména organické hmoty a anorganické látky se kumulují v hydrocharu, v kyselých podmínkách se rozpustily zejména anorganické látky. Organická hmota zůstala v pevném zbytku, což je v rozporu s druhou hypotézou.

Po HTC v neutrálních podmínkách se fosfor nacházel převážně v pevném zbytku a rozpuštěno bylo pouze 4,62 %. V procesu s roztokem kyseliny sírové bylo rozpuštěno 61,77 % ze vstupního fosforu, čili více než polovina, což potvrzuje první hypotézu. Jak předpokládá třetí hypotéza, došlo i k výraznému rozpuštění těžkých kovů (Cr, Ni a Zn) a dalších sledovaných prvků (zejména Fe, Mg, Mn, Al a Na). Navíc došlo k skokovému nárůstu některých kovů (zejména Fe, Cr a Ni), které byly pravděpodobně rozpuštěny z ocelového autoklávu. V alkalických podmínkách bylo rozpuštěno až 43,11 % fosforu. Tento výsledek byl sice ve shodě se čtvrtou hypotézou, nicméně v žádné jiné publikaci nebyly dosaženy tak vysoké hodnoty. Rozpuštěnost P v alkalických podmínkách je závislá pravděpodobně na obsahu vápníku v kalu. V případě výskytu vápníku dochází k jeho srážení s fosforem. Po vyčerpání vápníku zůstává fosfor v kapalné fázi. Kovy v alkalických podmínkách se nachází převážně v nerozpuštěné formě.

Koncentrace fosforu v kyselém hydrolyzátu byla 1420,50 mg/l. V alkalických podmínkách činila koncentrace fosforu 973,75 mg/l, ale koncentrace ostatních látek byly v porovnání s fosforem nízké - nejvyšší konc. byla u železa (31,71 mg/l). To může být výhodou při recyklaci fosforu i přesto, že nedošlo k tak velkému rozpuštění P jako v kyselých podmínkách. Zároveň nedošlo k uvolňování kovů z autoklávu, což může být překážkou při procesech probíhajících v silně kyselých podmínkách.

Seznam použité literatury

- ACELAS, N. Y., LÓPEZ, D. P., BRILMAN, D. W., KERSTEN, S. R. and KOOTSTRA, A. M. J. (2014). Supercritical water gasification of sewage sludge: Gas production and phosphorus recovery. *Bioresource Technology*, **174**, 167–175. ISSN 0960-8524.
- ADAM, C., PEPLINSKI, B., MICHAELIS, M., KLEY, G. and SIMON, F.-G. (2009). Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management*, **29**(3), 1122–1128. ISSN 0956-053X.
- AMANN, A., ZOBOLI, O., KRAMPE, J., RECHBERGER, H., ZESSNER, M. and EGLE, L. (2018). Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, **130**, 127–139. ISSN 0921-3449.
- ATIENZA–MARTÍNEZ, M., GEA, G., ARAUZO, J., KERSTEN, S. R. and KOOTSTRA, A. M. J. (2014). Phosphorus recovery from sewage sludge char ash. *Biomass and Bioenergy*, **65**, 42–50. ISSN 0961-9534.
- BARBER, W. (2016). Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review. *Water Research*, **104**, 53–71. ISSN 0043-1354.
- BARCA, C., MARTINO, M., HENNEBERT, P. and ROCHE, N. (2019). Kinetics and capacity of phosphorus extraction from solid residues obtained from wet air oxidation of sewage sludge. *Waste Management*, **89**, 275–283. ISSN 0956-053X.
- BENASSI, L., ZANOLETTI, A., DEPERO, L. E. and BONTEMPI, E. (2019). Sewage sludge ash recovery as valuable raw material for chemical stabilization of leachable heavy metals. *Journal of Environmental Management*, **245**, 464–470. ISSN 10958630.
- BLÖCHER, C., NIEWERSCH, C. and MELIN, T. (2012). Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water Research*, **46**(6), 2009–2019. ISSN 0043-1354.
- BOUGRIER, C., DELGENÈS, J. P. and CARRÈRE, H. (2008). Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, **139** (2), 236–244. ISSN 1385-8947.
- CHRISPIM, M. C., SCHOLZ, M. and NOLASCO, M. A. (2019). Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of Environmental Management*, **248**, 109268. ISSN 0301-4797.
- CIEŚLIK, B. and KONIECZKA, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, **142**, 1728–1740. ISSN 0959-6526.

- CORDELL, D., DRANGERT, J.-O. and WHITE, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, **19**(2), 292–305. ISSN 0959-3780.
- COUTAND, M., CYR, M., DEYDIER, E., GUILLET, R. and CLASTRES, P. (2008). Characteristics of industrial and laboratory meat and bone meal ashes and their potential applications. *Journal of Hazardous Materials*, **150**(3), 522–532. ISSN 0304-3894.
- DANESHGAR, S., BUTTAFAVA, A., CALLEGARI, A. and CAPODAGLIO, A. G. (2019). Economic and energetic assessment of different phosphorus recovery options from aerobic sludge. *Journal of Cleaner Production*. ISSN 0959-6526.
- DANSO-BOATENG, E., SHAMA, G., WHEATLEY, A., MARTIN, S. and HOLDICH, R. (2015). Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology*, **177**, 318–327. ISSN 0960-8524.
- DE BASHAN, L. E. and BASHAN, Y. (2004). Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research*, **38**(19), 4222–4246. ISSN 0043-1354.
- DE LA RUBIA, M. A., VILLAMIL, J. A., RODRIGUEZ, J. J. and MOHEDANO, A. F. (2018). Effect of inoculum source and initial concentration on the anaerobic digestion of the liquid fraction from hydrothermal carbonisation of sewage sludge. *Renewable Energy*, **127**, 697–704. ISSN 0960-1481.
- DE VRIES, J., GROENESTEIN, C. and DE BOER, I. (2012). Environmental consequences of processing manure to produce mineral fertilizer and bio-energy. *Journal of Environmental Management*, **102**, 173–183. ISSN 0301-4797.
- EGLE, L., RECHBERGER, H. and ZESSNER, M. (2015). Overview and description of technologies for recovering phosphorus from municipal wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, **105**, 325–346. ISSN 0921-3449.
- EKPO, U., ROSS, A. B., CAMARGO-VALERO, M. A. and FLETCHER, L. A. (2016). Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresource Technology*, **214**, 637–644. ISSN 18732976.
- ELALAMI, D., CARRERE, H., MONLAU, F., ABDELOUAHDI, K., OUKARROUM, A. and BARAKAT, A. (2019). Pretreatment and co-digestion of wastewater sludge for biogas production: Recent research advances and trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **114**, 109287. ISSN 1364-0321.
- EVROPSKÁ KOMISE (2017). *SDĚLENÍ KOMISE EVROPSKÉMU PARLAMENTU, RADĚ, EVROPSKÉMU HOSPODÁŘSKÉMU A SOCIÁLNÍMU VÝBORU A VÝBORU REGIONŮ o seznamu kritických surovin pro EU z roku 2017*. Brussel. ISBN 9789279680519.

- FAROOQ, I., ALI, S., AL-KHALIFA, K. S. and ALHOOSHANI, K. (2018). Total and soluble fluoride concentration present in various commercial brands of children toothpastes available in Saudi Arabia – A pilot study. *The Saudi Dental Journal*, **30**(2), 161–165. ISSN 1013-9052.
- FENG, C., CHENG, M., GAO, X. and QIAO, Y. (2020). Occurrence forms and leachability of inorganic species in ash residues from self-sustaining smouldering combustion of sewage sludge. *Proceedings of the Combustion Institute*, **000**, 1–8. ISSN 1540-7489.
- FILIP, L. and ZOLAL, A. (2017). Perzistentní organické látky v životním prostředí a technologie pro jejich odstranění. *Chemické Listy*, **111**, 782 – 788.
- FRANZ, M. (2008). Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, **28**(10), 1809–1818. ISSN 0956-053X.
- FRIŠTÁK, V., PIPÍŠKA, M. and SOJA, G. (2018). Pyrolysis treatment of sewage sludge: A promising way to produce phosphorus fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, **172**, 1772–1778. ISSN 0959-6526.
- GAO, N., LI, Z., QUAN, C., MISKOLCZI, N. and EGEDY, A. (2019). A new method combining hydrothermal carbonization and mechanical compression in-situ for sewage sludge dewatering: Bench-scale verification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **139**, 187–195. ISSN 0165-2370.
- GOBERNA, M., SIMÓN, P., HERNÁNDEZ, M. T. and GARCÍA, C. (2018). Prokaryotic communities and potential pathogens in sewage sludge: Response to wastewater origin, loading rate and treatment technology. *Science of The Total Environment*, **615**, 360–368. ISSN 0048-9697.
- GONZALEZ, A., HENDRIKS, A., VAN LIER, J. and DE KREUK, M. (2018). Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: Elucidating the rate limiting step. *Biotechnology Advances*, **36**(5), 1434–1469. ISSN 0734-9750.
- GROBELAK, A., GROSSER, A., KACPRZAK, M. and KAMIZELA, T. (2019). Sewage sludge processing and management in small and medium-sized municipal wastewater treatment plant-new technical solution. *Journal of Environmental Management*, **234**, 90–96. ISSN 0301-4797.
- GÜNEY, K., WEIDELNER, A. and KRAMPE, J. (2008). Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation. *Water Research*, **42**(18), 4692–4698. ISSN 0043-1354.
- HARTMAN, M., SVOBODA, K., VESELÝ, V., TRNKA, O. and CHOUR, J. (2003). Tepelné zpracování čistírenských kalů. *Chemické Listy*, **97**, 976–982.
- HUANG, H.-J. and YUAN, X.-Z. (2016). The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresource Technology*, **200**, 991–998. ISSN 0960-8524.

- HUANG, R. and TANG, Y. (2015). Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge. *Environmental Science Technology*, **49**, 14466–14474.
- HUANG, R. and TANG, Y. (2016). Evolution of phosphorus complexation and mineralogy during (hydro)thermal treatments of activated and anaerobically digested sludge: Insights from sequential extraction and P K-edge XANES. *Water Research*, **100**, 439–447. ISSN 0043-1354.
- HUANG, R., ZHANG, B., SAAD, E. M., INGALL, E. D. and TANG, Y. (2018). Speciation evolution of zinc and copper during pyrolysis and hydrothermal carbonization treatments of sewage sludges. *Water Research*, **132**, 260–269. ISSN 0043-1354.
- HUANG, W., CAI, W., HUANG, H., LEI, Z., ZHANG, Z., TAY, J. H. and LEE, D.-J. (2015). Identification of inorganic and organic species of phosphorus and its bio-availability in nitrifying aerobic granular sludge. *Water Research*, **68**, 423–431. ISSN 0043-1354.
- IFA (2019). Executive Summary Fertilizer Outlook 2019 – 2023. Technical report, Montreal.
- JEON, S. and KIM, D.-J. (2018). Enhanced phosphorus bioavailability and heavy metal removal from sewage sludge ash through thermochemical treatment with chlorine donors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **58**, 216–221. ISSN 1226-086X.
- JIN, Y., HU, Z. and WEN, Z. (2009). Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research*, **43**(14), 3493–3502. ISSN 0043-1354.
- KAIKAKE, K., SEKITO, T. and DOTE, Y. (2009). Phosphate recovery from phosphorus-rich solution obtained from chicken manure incineration ash. *Waste Management*, **29**(3), 1084–1088. ISSN 0956-053X.
- KIM, D., LEE, K. and PARK, K. Y. (2014). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, **130**, 120–125. ISSN 0016-2361.
- KIM, M., HAN, D.-W. and KIM, D.-J. (2015). Selective release of phosphorus and nitrogen from waste activated sludge with combined thermal and alkali treatment. *Bioresource Technology*, **190**, 522–528. ISSN 0960-8524.
- KLEEMANN, R., CHENOWETH, J., CLIFT, R., MORSE, S., PEARCE, P. and SAROJ, D. (2017). Comparison of phosphorus recovery from incinerated sewage sludge ash (ISSA) and pyrolysed sewage sludge char (PSSC). *Waste Management*, **60**, 201–210. ISSN 0956-053X.
- LAW, K. P. and PAGILLA, K. R. (2019). Reclaimed phosphorus commodity reserve from water resource recovery facilities—A strategic regional concept towards phosphorus recovery. *Resources, Conservation and Recycling*, **150**, 104429. ISSN 0921-3449.

- LEE, C.-G., ALVAREZ, P. J. J., KIM, H.-G., JEONG, S., LEE, S., LEE, K. B., LEE, S.-H. and CHOI, J.-W. (2018). Phosphorous recovery from sewage sludge using calcium silicate hydrates. *Chemosphere*, **193**, 1087–1093. ISSN 0045-6535.
- LEE, J., HONG, J., JANG, D. and PARK, K. Y. (2019). Hydrothermal carbonization of waste from leather processing and feasibility of produced hydrochar as an alternative solid fuel. *Journal of Environmental Management*, **247**, 115–120. ISSN 0301-4797.
- LI, L., PANG, H., HE, J. and ZHANG, J. (2019). Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe³⁺ and Mg²⁺. *Chemical Engineering Journal*, **373**, 1279–1285. ISSN 1385-8947.
- LI, M., TANG, Y., LU, X.-Y., ZHANG, Z. and CAO, Y. (2018). Phosphorus speciation in sewage sludge and the sludge-derived biochar by a combination of experimental methods and theoretical simulation. *Water Research*, **140**, 90–99. ISSN 0043-1354.
- LIU, Q., FANG, Z., LIU, Y., LIU, Y., XU, Y., RUAN, X., ZHANG, X. and CAO, W. (2019). Phosphorus speciation and bioavailability of sewage sludge derived biochar amended with CaO. *Waste Management*, **87**, 71–77. ISSN 0956-053X.
- LIU, T., CHEN, X., WANG, X., ZHENG, S. and YANG, L. (2018a). Highly effective wastewater phosphorus removal by phosphorus accumulating organism combined with magnetic sorbent MFC@La(OH)₃. *Chemical Engineering Journal*, **335**, 443–449. ISSN 1385-8947.
- LIU, T., LIU, Z., ZHENG, Q., LANG, Q., XIA, Y., PENG, N. and GAI, C. (2018b). Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis. *Bioresource Technology*, **247**, 282–290.
- MADER, P. and ČURDOVÁ, E. (1997). Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. Technical report.
- MAURER, M. and BOLLER, M. (1999). Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. *Water Science and Technology*, **39**(1), 147–163. ISSN 0273-1223.
- MAYER, B. K., BAKER, L. A., BOYER, T. H., DRECHSEL, P., GIFFORD, M., HANJRA, M. A., PARAMESWARAN, P., STOLTZFUS, J., WESTERHOFF, P. and RITTMANN, B. E. (2016). Total Value of Phosphorus Recovery. *Environmental and Science Technology*, **50**, 6606–6620.
- MELIA, P. M., CUNDY, A. B., SOHI, S. P., HOODA, P. S. and BUSQUETS, R. (2017). Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. *Chemosphere*, **186**, 381–395. ISSN 0045-6535.

- MESKO, M. F., CRIZEL, M. G., NOVO, D. L. R., HARTWIG, C. A., RONDAN, F. S. and BIZZI, C. A. (2020). New and feasible method for total phosphorus and sulfur determination in dietary supplements by ion chromatography. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**(1), 2076–2083. ISSN 1878-5352.
- MONTASTRUC, L., AZZARO-PANTEL, C., BISCANS, B., CABASSUD, M. and DOMENECH, S. (2003). A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor. *Chemical Engineering Journal*, **94**(1), 41–50. ISSN 1385-8947.
- MUNIR, M., LI, B., MARDON, I., YOUNG, B. and BAROUTIAN, S. (2019). Integrating wet oxidation and struvite precipitation for sewage sludge treatment and phosphorus recovery. *Journal of Cleaner Production*, **232**, 1043–1052. ISSN 0959-6526.
- PARK, M., KIM, N., LEE, S., YEON, S., SEO, J. H. and PARK, D. (2019). A study of solubilization of sewage sludge by hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Management*, **250**, 109490. ISSN 0301-4797.
- PETZET, S., PEPLINSKI, B. and CORNEL, P. (2012). On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both. *Water Research*, **46**(12), 3769–3780. ISSN 18792448.
- PRATT, C., PARSONS, S. A., SOARES, A. and MARTIN, B. D. (2012). Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. *Current Opinion in Biotechnology*, **23**(6), 890–896. ISSN 0958-1669.
- QUIST-JENSEN, C. A., WYBRANDT, L., LØKKEGAARD, H., ANTONSEN, S. B., JENSEN, H. C., NIELSEN, A. H. and CHRISTENSEN, M. L. (2018). Acidification and recovery of phosphorus from digested and non-digested sludge. *Water Research*, **146**, 307–317. ISSN 18792448.
- RAHMAN, M. M., SALLEH, M. A. M., RASHID, U., AHSAN, A., HOSSAIN, M. M. and RA, C. S. (2014). Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*, **7**(1), 139–155. ISSN 1878-5352.
- SADEF, Y., POULSEN, T. G. and BESTER, K. (2014). Modeling organic micro pollutant degradation kinetics during sewage sludge composting. *Waste Management*, **34**(11), 2007–2013. ISSN 18792456.
- SCHNELL, M., HORST, T. and QUICKER, P. (2020). Thermal treatment of sewage sludge in Germany: A review. ISSN 10958630.
- ŠEDO, O., VORÁČ, Z., ALBERTI, M. and HAVEL, J. (2004). Laser ablation synthesis of new phosphorus and phosphorus-sulfur clusters and their TOF mass spectrometric identification. *Polyhedron*, **23**(7), 1199–1206. ISSN 0277-5387.

- SHARAF, A., GUO, B. and LIU, Y. (2019). Impact of the filamentous fungi overgrowth on the aerobic granular sludge process. *Bioresource Technology Reports*, **7**, 100272. ISSN 2589-014X.
- SHI, W., FENG, C., HUANG, W., LEI, Z. and ZHANG, Z. (2014). Study on interaction between phosphorus and cadmium in sewage sludge during hydrothermal treatment by adding hydroxyapatite. *Bioresource Technology*, **159**, 176–181. ISSN 0960-8524.
- SHI, Y., LUO, G., RAO, Y., CHEN, H. and ZHANG, S. (2019). Hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge: Focusing on the transformation mechanism and recovery of phosphorus. *Chemosphere*, **228**, 619–628. ISSN 0045-6535.
- SHU, L., SCHNEIDER, P., JEGATHEESAN, V. and JOHNSON, J. (2006). An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, **97**(17), 2211–2216. ISSN 0960-8524.
- SINGH, V., PHULERIA, H. C. and CHANDEL, M. K. (2020). Estimation of Energy Recovery Potential of Sewage Sludge in India: Waste to Watt Approach. *Journal of Cleaner Production*, page 122538. ISSN 0959-6526.
- SOVAK (2019). Nakládání s čistírenskými kaly v české republice. Technical report, Praha.
- STARK, K., PLAZA, E. and HULTMAN, B. (2006). Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere*, **62**(5), 827–832. ISSN 0045-6535.
- STECKENMESSER, D., VOGEL, C., ADAM, C. and STEFFENS, D. (2017). Effect of various types of thermochemical processing of sewage sludges on phosphorus speciation, solubility, and fertilization performance. *Waste Management*, **62**, 194–203. ISSN 0956-053X.
- TAN, Z. and LAGERKVIST, A. (2011). Phosphorus recovery from the biomass ash: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**(8), 3588–3602. ISSN 1364-0321.
- TASCA, A. L., PUCCINI, M., GORI, R., CORSI, I., GALLETTI, A. M. R. and VITOLO, S. (2019). Hydrothermal carbonization of sewage sludge: A critical analysis of process severity, hydrochar properties and environmental implications. *Waste Management*, **93**, 1–13. ISSN 0956-053X.
- TÜNAY, O., KABDASLI, I., ORHON, D. and KOLÇAK, S. (1997). Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, **36**(2-3), 225–228. ISSN 0273-1223.
- U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR and U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2019). Mineral Commodity Summaries 2019. Technical report. URL <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2019/mcs2019.pdf>.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (1999). Fertilizers—Sustaining Global Food Supplies. page 4.

- VÁCLAVKOVÁ, S., KERBEROVÁ, V., KREJČÍ, T., KRŇÁVEK, M., MALÉŘ, P. and ŠYC, M. (2019). Čistírenské kaly – legislativa a praxe v EU. *Slovak*, **9**, 7.
- VAN DIJK, K. C., LESSCHEN, J. P. and OENEMA, O. (2016). Phosphorus flows and balances of the European Union Member States. *Science of the Total Environment*, **542**. ISSN 18791026.
- VAN PUIJENBROEK, P., BEUSEN, A. and BOUWMAN, A. (2018). Datasets of the phosphorus content in laundry and dishwasher detergents. *Data in Brief*, **21**, 2284–2289. ISSN 2352-3409.
- ČSÚ (2019). Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2018 | ČSÚ. URL <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2018#>.
- WANG, C., ZHU, W., GONG, M., SU, Y. and FAN, Y. (2017a). Influence of H₂O₂ and Ni catalysts on hydrogen production and PAHs inhibition from the supercritical water gasification of dewatered sewage sludge. *The Journal of Supercritical Fluids*, **130**, 183–188. ISSN 0896-8446.
- WANG, L., LI, A. and CHANG, Y. (2016). Hydrothermal treatment coupled with mechanical expression at increased temperature for excess sludge dewatering: Heavy metals, volatile organic compounds and combustion characteristics of hydrochar. *Chemical Engineering Journal*, **297**, 1–10. ISSN 1385-8947.
- WANG, L., CHANG, Y. and LIU, Q. (2019). Fate and distribution of nutrients and heavy metals during hydrothermal carbonization of sewage sludge with implication to land application. *Journal of Cleaner Production*, **225**, 972–983. ISSN 0959-6526.
- WANG, T., ZHAI, Y., ZHU, Y., PENG, C., WANG, T., XU, B., LI, C. and ZENG, G. (2017b). Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Bioresource Technology*, **245**, 182–187. ISSN 0960-8524.
- WEIJIN, G., ZIZHENG, Z., YUE, L., QINGYU, W. and LINA, G. (2019). Hydrogen production and phosphorus recovery via supercritical water gasification of sewage sludge in a batch reactor. *Waste Management*, **96**, 198–205. ISSN 0956-053X.
- WHO (2005). *Nutrients in drinking water*. Water, Sanitation, and Health Protection and the Human Environment, World Health Organization, Geneva. ISBN 9241593989.
- WILSENACH, J., SCHUURBIERS, C. and VAN LOOSDRECHT, M. (2007). Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, **41**(2), 458–466. ISSN 0043-1354.
- XIA, Y., TANG, Y., SHIH, K. and LI, B. (2020). Enhanced phosphorus availability and heavy metal removal by chlorination during sewage sludge pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **382**, 121110. ISSN 0304-3894.

- XU, Y., HU, H., LIU, J., LUO, J., QIAN, G. and WANG, A. (2015). PH dependent phosphorus release from waste activated sludge: Contributions of phosphorus speciation. *Chemical Engineering Journal*, **267**, 260–265. ISSN 13858947.
- XU, Y., YANG, F., ZHANG, L., WANG, X., SUN, Y., LIU, Q. and QIAN, G. (2018). Migration and transformation of phosphorus in municipal sludge by the hydrothermal treatment and its directional adjustment. *Waste Management*, **81**, 196–201.
- YANG, F., ZHAO, G.-P., REN, F.-Z., PANG, G.-F. and LI, Y.-X. (2020). Assessment of the endocrine-disrupting effects of diethyl phosphate, a nonspecific metabolite of organophosphorus pesticides, by in vivo and in silico approaches. *Environment International*, **135**, 105383.
- YANG, H., LIU, J., HU, P., ZOU, L. and LI, Y.-Y. (2019a). Carbon source and phosphorus recovery from iron-enhanced primary sludge via anaerobic fermentation and sulfate reduction: Performance and future application. *Bioresource Technology*, **294**, 122174. ISSN 0960-8524.
- YANG, J., WANG, S., LI, Y., ZHANG, Y. and XU, D. (2019b). Novel design concept for a commercial-scale plant for supercritical water oxidation of industrial and sewage sludge. *Journal of Environmental Management*, **233**, 131–140. ISSN 0301-4797.
- YEOMAN, S., STEPHENSON, T., LESTER, J. and PERRY, R. (1988). The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. *Environmental Pollution*, **49**(3), 183–233. ISSN 0269-7491.
- YI, Y., YU, X.-F., ZHOU, W., WANG, J. and CHU, P. K. (2017). Two-dimensional black phosphorus: Synthesis, modification, properties, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **120**, 1–33. ISSN 0927-796X.
- YU, W., WEN, Q., YANG, J., XIAO, K., ZHU, Y., TAO, S., LV, Y., LIANG, S., FAN, W., ZHU, S., LIU, B., HOU, H. and HU, J. (2019a). Unraveling oxidation behaviors for intracellular and extracellular from different oxidants (HOCl vs. H₂O₂) catalyzed by ferrous iron in waste activated sludge dewatering. *Water Research*, **148**, 60–69. ISSN 0043-1354.
- YU, Y., LEI, Z., YUAN, T., JIANG, Y., CHEN, N., FENG, C., SHIMIZU, K. and ZHANG, Z. (2017). Simultaneous phosphorus and nitrogen recovery from anaerobically digested sludge using a hybrid system coupling hydrothermal pretreatment with MAP precipitation. *Bioresource Technology*, **243**, 634–640. ISSN 0960-8524.
- YU, Y., LEI, Z., YANG, X., YANG, X., HUANG, W., SHIMIZU, K. and ZHANG, Z. (2018). Hydrothermal carbonization of anaerobic granular sludge: Effect of process temperature on nutrients availability and energy gain from produced hydrochar. *Applied Energy*, **229**, 88–95. ISSN 0306-2619.

- YU, Y., YANG, X., LEI, Z., YU, R., SHIMIZU, K., CHEN, N., FENG, C. and ZHANG, Z. (2019b). Effects of three macroelement cations on P mobility and speciation in sewage sludge derived hydrochar by using hydrothermal treatment. *Bioresource Technology Reports*, **7**, 100231. ISSN 2589-014X.
- YUAN, Z., PRATT, S. and BATSTONE, D. J. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, **23** (6), 878–883. ISSN 0958-1669.
- ZHANG, Q., HU, J., LEE, D.-J., CHANG, Y. and LEE, Y.-J. (2017). Sludge treatment: Current research trends. *Bioresource Technology*, **243**, 1159–1172. ISSN 0960-8524.
- ZHANG, T., HE, X., DENG, Y., TSANG, D. C., JIANG, R., BECKER, G. C. and KRUSE, A. (2020). Phosphorus recovered from digestate by hydrothermal processes with struvite crystallization and its potential as a fertilizer. *Science of The Total Environment*, **698**, 134240. ISSN 0048-9697.
- ZHAO, Y., REN, Q. and NA, Y. (2018). Promotion of cotton stalk on bioavailability of phosphorus in municipal sewage sludge incineration ash. *Fuel*, **214**, 351–355. ISSN 0016-2361.
- ZHENG, X., YE, Y., JIANG, Z., YING, Z., JI, S., CHEN, W., WANG, B. and DOU, B. (2020). Enhanced transformation of phosphorus (P) in sewage sludge to hydroxyapatite via hydrothermal carbonization and calcium-based additive. *Science of the Total Environment*, **738**, 139786. ISSN 18791026.
- ZHOU, K., BARJENBRUCH, M., KABBE, C., INIAL, G. and REMY, C. (2017). Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. *Journal of Environmental Sciences*, **52**, 151–159. ISSN 1001-0742.