

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO–TECHNOLOGICKÁ

Katedra anorganické technologie

Fosforečná hnojiva na bázi obnovitelných zdrojů

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

AUTOR PRÁCE: Marek Rudolf Havlík

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Petr Bělina, Ph.D.

2011

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2010/2011

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marek Rudolf HAVLÍK**  
Osobní číslo: **C08108**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Fosforečná hnojiva na bázi obnovitelných zdrojů**  
Zadávající katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


Fosfor nachází důležité využití při hnojení rostlin, v potravinářském průmyslu a čisticích prostředcích a podobně. Důležitým zdrojem fosforečných surovin jsou přírodní apatity a fosfority, jejichž cena neustále stoupá. Výrobci tak uvažují o využití fosforečných surovin z obnovitelných zdrojů. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na zdroje fosforu.

1. Zpracujte přehled současných zdrojů fosforu a popište technologie jejich zpracování.
2. Popište možné obnovitelné zdroje fosforu a technologie, jakými lze tento fosfor z obnovitelných zdrojů získat.


Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Bělina, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2011**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **24. června 2011**

  
prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.

  
doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2011

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 24. 06. 2011

Marek Rudolf Havlík

### Poděkování:

Na tomto místě bych rád poděkoval pracovníkům Katedry anorganické technologie za ochotu a pomoc při realizaci mé bakalářské práce. Zvláště děkuji Ing. Petru Bělinovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a pomoc při vypracování této práce. Zároveň děkuji rodičům, sestře i přítelkyni za podporu v průběhu studia.

## **ANOTACE**

### **Fosforečná hnojiva na bázi obnovitelných zdrojů**

Moje bakalářská práce se zabývá fosforečnými hnojivy. Aktuálním tématem současnosti jsou obnovitelné zdroje. V práci je zpracován přehled současných zdrojů fosforu a dále jsou popsány možné obnovitelné zdroje. Hlavní složkou fosforečných hnojiv je fosfor. Fosfor je základní živina všech rostlin a zásobárna energie. Fosfor je důležitým makrobiogenním prvkem. Recyklace zpomaluje vyčerpání neobnovitelných zdrojů. Obnovitelné zdroje fosforu jsou důležité. Obnovitelné zdroje jsou zdroje, které se postupně obnovují. Možnostmi, které snižují spotřebu fosfátů, jsou: větší využívání organických a statkových hnojiv, využívání fosforu z kostí a odpadních vod, kalů a živočišných odpadů. V práci je komplexní pohled na surovinový základ pro výrobu fosforečných hnojiv a jiných fosforečných produktů.

### **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Fosfor, hnojivo, fosforečná hnojiva, obnovitelné zdroje, recyklace, fosfáty, kyselina fosforečná

## **ANNOTATION**

### **Phosphate fertilizers based on renewable resources**

My bachelor work deals with phosphate fertilizers. Current topic is renewable resources. There is processed by an overview of current sources of phosphorus on this work and The possible sources of renewable energy are described below. Phosphorus is major component of phosphate fertilizers. Phosphorus is an essential nutrient for all plants and a reservoir of energy. Phosphorus is an important macrobiogenic element. Recycling slows the depletion of nonrenewable resources. Renewable sources of phosphorus are important. Renewable sources are sources which are gradually restored. Options, that reduce consumption of phosphate are: greater using of organic and livestock manures, phosphorus from bones and wastewater, sludges and animal wastes. There is complex view at the raw material base for production of phosphate fertilizers and other phosphate products in this work.

### **KEYWORDS:**

Phosphorus, fertilizer, phosphate fertilizer, renewable resources, recycling, phosphates, phosphoric acid

# OBSAH:

1. ÚVOD .....	- 10 -
2. SOUČASNÉ ZDROJE FOSFORU, JEJICH TECHNOLOGIE A ZPRACOVÁNÍ - 11 -	
2.1. Fosfor jako živina.....	- 11 -
2.1.1. Koloběh fosforu .....	- 11 -
2.1.2. Fosfor v půdě.....	- 12 -
2.1.3. Důsledky nedostatečného přísunu fosforu .....	- 13 -
2.1.3.1. Příznaky nedostatku P u polních plodin.....	- 13 -
2.1.3.2. Příznaky nedostatku P u ovocných stromů .....	- 13 -
2.2. Současné zdroje fosforu .....	- 14 -
2.2.1. Apatit.....	- 15 -
2.2.2. Fosforit .....	- 16 -
2.2.3. Guáno .....	- 16 -
2.3. Těžba a úprava fosfátů .....	- 17 -
2.3.1. Mletí fosfátů .....	- 17 -
2.3.2. Flotace .....	- 17 -
2.3.3. Kalcinace.....	- 18 -
2.3.4. Odstranění kadmia .....	- 18 -
2.4. Fosforečné produkty.....	- 19 -
2.4.1. Fosfor a jeho modifikace.....	- 19 -
2.4.2. Kyselina fosforečná.....	- 20 -
2.4.2.1. Výroba kyseliny fosforečné .....	- 21 -
2.5. Fosforečná hnojiva .....	- 24 -
2.5.1. Jednosložková fosforečná hnojiva .....	- 25 -
2.5.1.1. Thomasova moučka .....	- 25 -
2.5.1.2. Jemně mletý fosforit a granulovaný mikromletý fosforit .....	- 26 -
2.5.1.3. Hyperfosfáty.....	- 26 -
2.5.1.4. Termofosfáty a tavné fosfáty.....	- 26 -
2.5.1.5. Superfosfáty .....	- 27 -
2.5.1.6. Další jednosložková hnojiva .....	- 28 -
2.5.2. Vícesložková fosforečná hnojiva .....	- 29 -
2.5.2.1. Dvousložková hnojiva.....	- 30 -



2.5.2.2. Třísložková hnojiva.....	- 33 -
2.5.3. Efektivní využívání fosforečných hnojiv .....	- 34 -
3. OBNOVITELNÉ ZDROJE FOSFORU A JEJICH ZPRACOVÁNÍ.....	- 36 -
3.1. Organická a statková hnojiva .....	- 36 -
3.1.1. Chlévský hnůj.....	- 37 -
3.1.1.1. Výroba chlévského hnoje .....	- 38 -
3.1.1.2. Použití hnoje.....	- 39 -
3.1.2. Kejda .....	- 39 -
3.1.2.1. Skladování kejdy .....	- 40 -
3.1.2.2. Použití kejdy.....	- 40 -
3.1.3. Močůvka.....	- 41 -
3.1.4. Zaorávání slámy .....	- 41 -
3.1.5. Zelené hnojení .....	- 42 -
3.1.6. Kompostování .....	- 42 -
3.2. Kostní moučka a technologie zpracování kostního kalu.....	- 44 -
3.3. Zpracování odpadních vod a kalů .....	- 45 -
3.3.1. Vhodné technologie recyklace fosforu.....	- 47 -
3.3.1.1. Technologie separace a recyklace fosforu .....	- 47 -
3.3.1.2. Odstraňování fosforu z odpadní vody srážením.....	- 47 -
3.3.1.3. Zvýšené biologické odstraňování fosforu .....	- 47 -
3.3.1.4. Krystalizace fosforu .....	- 48 -
3.3.1.5. Ostatní technologie.....	- 48 -
3.3.1.6. Identifikace vhodných zdrojů pro recyklaci fosforu .....	- 49 -
3.3.1.7. Separace fosforu u zdroje odpadních vod .....	- 50 -
3.3.1.8. Recyklace ve formě struvitu.....	- 50 -
3.3.2. Kaly z čističek odpadních vod .....	- 50 -
3.3.3. Krystalátor DHV .....	- 51 -
3.3.4. Recyklace fosforu v různých zemích světa.....	- 51 -
3.3.5. Projekt SUSAN .....	- 52 -
3.3.6. Procesy odstraňování fosforu z kalů .....	- 53 -
4. ZÁVĚR .....	- 55 -
5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	- 57 -

# 1. ÚVOD

Téma mé bakalářské práce jsem si zvolil proto, že mne zajímá vývoj výroby fosforečných hnojiv a jejich použití v zemědělské výrobě. Také jsem chtěl zjistit v jaké míře a jakými způsoby je možno fosfor recyklovat.

Práce vznikla z důvodu zhoršení kvality a snížení zásob fosfátových rud v přírodě. Důsledkem je nutnost získávání fosforu z obnovitelných zdrojů.

Mezi hlavní cíle mé práce patří zpracování přehledu o současných zdrojích fosforu a následné popsání technologií jejich zpracování. Dále popsání možných obnovitelných zdrojů fosforu a technologií, pomocí kterých lze získat fosfor z obnovitelných zdrojů.

Pod pojmem fosforečná hnojiva si představuji hnojiva, kde jednou z hlavních složek je fosfor. Fosfor je makrobiogenním prvkem, který je součástí základních surovin pro vytváření velkého množství organických látek v rostlinách. Fosforečná hnojiva jsou důležitá a mají velký význam na velikost a kvalitu zemědělské produkce. Jejich důležitost spočívá v jejich nenahraditelnosti.

Obnovitelný zdroj je takový zdroj, který má schopnost se při postupném spotřebovávání částečně nebo úplně obnovovat, a to sám nebo za přispění člověka.

K možnostem, které snižují spotřebu fosfátů, patří větší využívání organických a statkových hnojiv, recyklace fosforu z kostí, z odpadních vod, kalů a živočišných odpadů.

Moji práci by bylo možno využít při získávání komplexního pohledu na surovinový základ pro výrobu fosforečných hnojiv a jiných fosforečných produktů. A také při získávání přehledu způsobů recyklace fosforu. A to jak pomocí statkových hnojiv, tak pomocí zpracování odpadních vod a kalů z měst a zemědělské výroby.

## 2. SOUČASNÉ ZDROJE FOSFORU, JEJICH TECHNOLOGIE A ZPRACOVÁNÍ

### 2.1. Fosfor jako živina

Fosfor (chemická značka P) je jeden ze základních biogenních prvků, je důležitou složkou protoplazmy, zvláště buněčného jádra. Z hlediska agrochemického je fosfor označován jako „faktor plodnosti“, protože urychluje zrání, podporuje nasazení květů a přispívá k tvorbě pevných pletiv. Je využíván především pro tvorbu nukleových kyselin a sloučeniny ATP. Rostliny ani jiné organismy nejsou schopné přijmout anorganickou podobu prvku. Fosfor je ze všech biogenních prvků nejméně hojný. Jeho zásoba je především v horninách a oceánských sedimentech <sup>(30)</sup>.

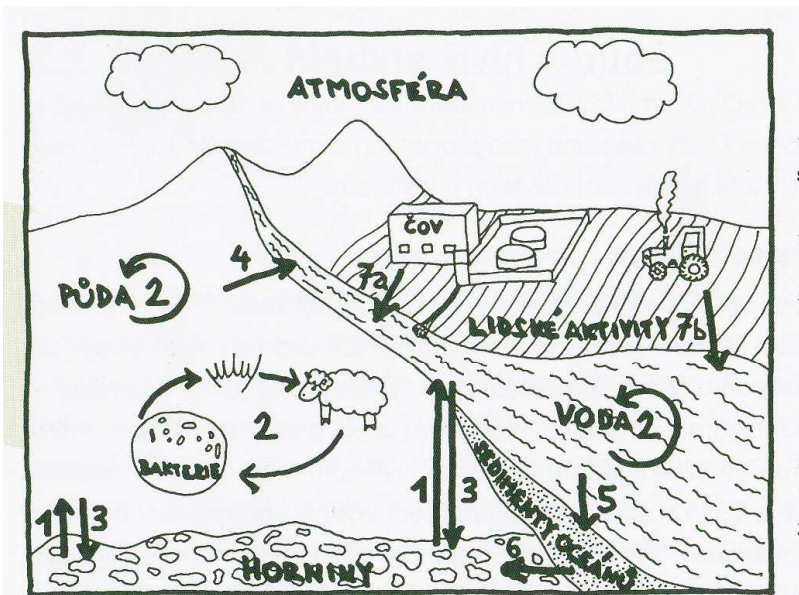
Fosfor je přijímán ve formě fosfátové ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) a v rostlině je převáděn na organickou formu. Rezervou a výchozí látkou pro další sloučeniny je kyselina fytinová. Dále je přítomen ve fosfatidech, tj. látkách tukové povahy (podílí se na tvorbě povrchu protoplazmy a ovlivňuje příjem živin). Fosfor má význam na generativní vývin rostlin (vysoký obsah  $\text{P}_2\text{O}_5$  v semenech a plodech) <sup>(1)</sup>.

#### 2.1.1. Koloběh fosforu

Asi 50 % fosforu uvádí do koloběhu činnost člověka. Veškerý anorganický fosfor se postupně dostává do oceánů, kde sedimentuje. Do ekosystému se dostává v podobě rozpuštěných fosforečnanů při erozi hornin <sup>(30)</sup>.

Na konci řetězce se po rozložení část fosforu dostává do nerozpustných sedimentů. Největší část fosforu koluje v metabolickém cyklu, kdy se do přírody vrací ve formě přijatelné pro rostliny <sup>(30)</sup>.

Fosfor se ze suchozemského systému odplavuje a ukládá se v oceánských sedimentech, odkud se může za několik desítek tisíc let opět vrátit vyzvednutím mořského dna a opětovným zvětráváním <sup>(30)</sup>.



Obrázek č. 1: Ekosystémový cyklus fosforu ;

Zdroj: Šafarčíková, Kouřil<sup>(30)</sup>

výstup fosforu z jednoho prostředí do druhého; ↻ – vnitřní koloběh fosforu v ekosystému\*; ČOV – čistírna odpadních vod; 1 – uvolňování fosforu z hornin (zvětrávání); 2 – vnitřní koloběh; 3 – ukládání fosforu do hornin; 4 – vyplavení fosforu ze suchozemského do vodního prostředí; 5 – včleňování fosforu do oceánských sedimentů\*; 6 – nadzvižení oceánských sedimentů; 7 – lidské aktivity: 7a vypouštění splašků znečištěných fosfáty\*, 7b hnojení fosforečnými hnojivy a vyplavování fosforu ze zemědělských půd.

## 2.1.2. Fosfor v půdě

Průměrný celkový obsah fosforu v půdě kolísá v rozmezí 0,02 - 0,15 %  $P_2O_5$  na podzolových půdách a černozemních půdách od 0,10 – 0,30 %  $P_2O_5$ <sup>(1)</sup>. Fosfor se v půdě nachází buď v anorganické či organické podobě. Podíl určité formy záleží na hloubce, typu půdy a kyselosti. V obdělávané půdě tvoří anorganická forma více než 50 %, ale v zatravněných půdách je to asi 20 - 30 %<sup>(24)</sup>.

Převážná část minerálních sloučenin fosforu v půdě je ve formách ve vodě nerozpustných, a proto je tento fosfor pro rostliny málo přístupný. Z těchto primárních minerálů se vytvářejí zvětráváním sekundární minerály, a to převážně chemickou reakcí (srážení volných fosfátových iontů v půdním roztoku vápníkem, hliníkem a železem)<sup>(24)</sup>.

V zásaditých a neutrálních půdách se fosfátové ionty vážou především na vápník, v kyselých půdách především na hliník a železo. Fosfát vázaný na hliník a železo je pro rostliny dobře přijatelný, ale postupně ztrácí vodu a jeho rozpustnost v půdním roztoku klesá, toto nazýváme zvrhávání fosfátu v půdách. Na zásaditých půdách probíhá vyvázání vodorozpustného fosforu do méně rozpustného hydrogen fosforečnanu vápenatého, popřípadě až na trikalciium fosfát<sup>(24)</sup>.

Pro zamezení přestupu přístupných forem v nepřístupné se doporučuje zařazovat do osevního sledu bobovité rostliny a přidávat organickou hmotu. Organický fosfor je

v půdě především jako zbytky rostlin, živočichů a půdních mikrobusů nebo z metabolické činnosti živočichů <sup>(24)</sup>.

Fosfor je z půdy vyplavován s malými ztrátami 2 - 4 kg P/ha za rok (lehké až těžké půdy). Avšak při prudkých deštích se dostává do povrchových vod a může způsobit eutrofizaci vod a jezer (zarůstání řasami), ta je však většinou způsobena lidskou činností, především vypouštěním odpadních vod. Odběr fosforu z půdy je velmi různý, záleží na typu rostlin od 0,5 kg P (okopaniny) – 11 kg P (obiloviny, luskoviny) na tunu produktu <sup>(24)</sup>.

### **2.1.3. Důsledky nedostatečného přísunu fosforu**

Na zhoršení kvality přísunu fosforu může mít vliv stav půdy přesněji půdní reakce a fyzikální složení půdy. S klesajícím pH a stoupajícím podílem jílu se snižuje přístupnost fosforu. Je inhibována syntéza bílkovin, škrobu a celulózy, takže rostliny zůstávají malé a zakrslé. Extrémní případ je u obilovin, které mají velkou spotřebu fosforu, zde je pak vidět i malé odnožování, a také jak se zpomaluje generativní vývoj, redukuje tvorba plodů a semen <sup>(6)</sup>. Naopak Rodriguez et al. <sup>(28; sec. in 6)</sup> v pokusech s pšenicí zjistili, že vyšší obsah fosforu zvyšoval toleranci rostlin ke stresu ze sucha.

#### **2.1.3.1. Příznaky nedostatku P u polních plodin**

Charakteristické je to, že rostliny jsou nízké, listy užší a menší a vzpřímené stonky slabší a u obilovin je omezeno odnožování. Rostliny mají nápadně tmavě zelenou až namodralou barvu. Na starších listech obilnin se projevuje od špičky červenavé zbarvení, stonky bývají též červeně zbarveny. Je snížen obsah bílkovin a zvýšen obsah rozpustných dusíkatých látek <sup>(1)</sup>.

#### **2.1.3.2. Příznaky nedostatku P u ovocných stromů**

Květy se špatně oplodní, plody špatně dozrávají a tvoří se v nich nadměrné množství kyselin <sup>(1)</sup>.

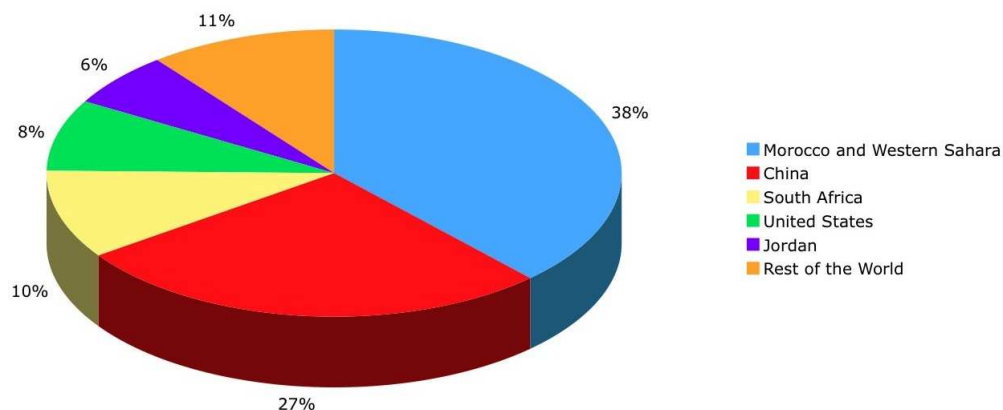
## 2.2. Současné zdroje fosforu

Fosfor se získává z přírodních nerostů (fosfátů). Nerost (minerál) je anorganická homogenní sloučenina, jejíž složení lze popsat chemickým vzorcem. Stejnorodost nerostů je dána jejich chemickým složením – jsou to prvky a chemické sloučeniny. Nerosty se v přírodě vyskytují v přirozených společenstvech jako součásti hornin a nerostných surovin. Vznik nerostných společenstev a hornin je zákonitý proces a závisí na fyzikálně chemických podmínkách, které působí při jejich vzniku. Za horniny považujeme nehomogenní minerální asociace, které se jako samostatné jednotky účastní na skladbě zemské kůry a přinejmenším určité části zemského pláště. Nerosty jsou skupenství pevného, vzácně kapalného. V obecné rovině je za minerál pokládán prvek nebo chemická sloučenina, která je krystalická a vzniká jako produkt geologických procesů. V současnosti je známo kolem 4 000 minerálů <sup>(13)</sup>.

Všechny minerály, které vznikají účinkem geologických procesů lze rozdělit do 2 hlavních skupin <sup>(13)</sup>:

1. Endogenní (vznikají uvnitř geoidu)
2. Exogenní (vznikají na povrchu geoidu)

Základní surovinou (minerálem) pro výrobu fosforečných hnojiv jsou fosfáty (apatity a fosfority). Ložiska nerud <sup>(41)</sup> uvádí zásoby přírodních fosfátů na 16 miliard tun, jsou však rozděleny velmi nerovnoměrně a velká část je v místech, kde je člověk není schopen vytěžit. V současné době, by světová těžba fosfátů vycházela asi na 170 milionů tun ročně. Z toho plyne, že zásoby fosforu máme asi na 100 let. Nejstarší surovinou pro výrobu fosforečných hnojiv byly kosti, fosfátová guána a železné rudy. Dnes jsou to především přírodní fosfáty.



Graf č. 1: Procentuální rezervy fosfátu ve světě; Zdroj: Global Distribution of Phosphate Reserves <sup>(8)</sup>

Tabulka č. 1: Průmyslové typy ložisek fosfátů

typ	tvar	užitkový nerost	obsah suroviny	příklady svět
sedimentární biochemický	vrstvy v mořských mělkovodních pánvích	fosfáty	> 4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	souvrství Phosphoria (západ USA), Daoui (Maroko), Gafsa (Tunisko)
magmatický	vrstvy v nefelinických syenitech a ijolitech	apatit	> 4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chibinský masív (Kola, Rusko)
karbonatity	pně a žíly	apatit	> 4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Palabora (JAR), Jacupiranga (Brazílie)
reziduálně infiltrační	zvětrané slabě fosfatizované karbonáty redeponované do podloží vápenců	fosfáty	> 4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Florida (USA)
biogenní	vrstvy guána v bezsrážkových oblastech a jeskyních	fosfáty (guáno)	20 – 40 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chile, ostrovy Nauru, Ocean (Tichý oceán)
metamorfogenní	kontaktně i regionálně metamorfované sedimentární ložiska fosfátů	apatit	> 4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pohoří Katarau (Kazachsán)

Zdroj: upraveno podle Ložiska nerud [online] <sup>(41)</sup>

Přírodní fosfáty vznikají při geologických, v případě guány biologických, procesech.

Rozlišujeme tedy dva základní typy fosfátů s obecným vzorcem vystihujícím jejich základní chemické složení Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>X. Kde „X“ může být iont F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> a hlavně CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> <sup>(39)</sup>.

### 2.2.1. Apatit

Apatit je hornina magmatického (vulkanického) původu s krystalickou strukturou <sup>(43)</sup>, nízkou reaktivitou a velkou tvrdostí. Největší naleziště apatitu je poloostrov Kola. Menší naleziště jsou ve Švédsku, Norsku, Kanadě, Číně, Brazílii. Apatity kryjí asi 10 % potřeby surovin k výrobě fosforečných hnojiv <sup>(43)</sup>.

Apatit se řadí mezi nekovy. Jedná se o fosforečnan vápenatý s příměsí nejčastěji fluóru, chlóru a vody. Apatit je druh fosfátového minerálu, který se může v přírodě vyskytovat v celé škále barev v závislosti na jeho chemické příměsi (Mn, Sr, Y, Ce, La, Na, Mg a další) a to přes zelenou, žlutou, fialovou, bezbarvou, hnědou, šedou, k růžové až modré. Apatit se používá pro výrobu fosforu v chemickém průmyslu, kde se z něho

získává surovina pro výrobu umělých hnojiv, kyseliny fosforečné a dalších sloučenin fosforu. Jeho další použití spočívá ve zdroji prvků vzácných zemin. Zajímavostí je, že se mikroskopické krystalky apatitu vyskytují v kostech a zubech všech obratlovců včetně člověka <sup>(35)</sup>.

### 2.2.2. Fosforit

Fosforit je hornina sekundárního (sedimentárního) původu <sup>(14)</sup>. Vzniká zvětráváním apatitu nebo sedimentací tělesných schránek drobných živočichů a jejich následnou geologickou přeměnou. Při geologických přeměnách došlo u těchto materiálů k změnám, při nichž byl v krystalové mřížce vápník částečně nahrazen hořčíkem, sodíkem nebo též stronciem a fluor chloridovým, hydroxylovým či karbonátovým aniontem. V látce tak klesá koncentrace fosforu, zároveň však se snižuje i její tvrdost a roste reaktivita. Po obohacení se získávají suroviny obsahující obvykle 28 - 35 % P<sub>2</sub>O. Jeho významná ložiska se nacházejí v býv. SSSR, severní Africe a v USA <sup>(14)</sup>.

Naleziště fosforitů jsou mnohem více rozšířena a rozdělují se do následujících oblastí <sup>(43)</sup>:

1. Africká ložiska – Maroko, Alžírsko, Tunisko, Egypt, Togo, Senegal atd.
2. Evropská ložiska – býv. SSSR, Belgie, Francie, Španělsko, Polsko, Anglie
3. Americká ložiska – USA, Kanada – patří k největším na světě
4. Asijská ložiska – býv. SSSR, Čína, Vietnam, Korea
5. Ložiska v Tichém a Indickém oceánu – (vulkanický původ a guáno mořských ptáků)

### 2.2.3. Guáno

Posledním významným zdrojem fosforu je guáno. Guáno jsou exkrementy mořských ptáků a netopýřů. Guáno bylo a je používáno jako hnojivo, díky vysokému obsahu fosforu a dusíku (chemická značka N). Dříve bylo používáno i pro výrobu střelného prachu. Guáno se skládá ze šťavelanu amonného, urátů a fosfátů. V guánu je též poměrně vysoký obsah dusičnanů. Podle analýzy se v guánu nachází 11 - 16 % N, 8 - 12 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 2 - 3 % K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. V některém guánu je obsah fosforu až 40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Guáno se nachází především na pobřeží Chile a Peru <sup>(38)</sup>.



## 2.3. Těžba a úprava fosfátů

Apatity se těží v Rusku a JARu povrchově i hlubině. Mají vysoký obsah fosfátů a jsou bez organických nečistot. Hlušina těžená současně s rudou se odděluje flotací<sup>(3)</sup>.

Fosforečnany v USA se těží povrchově, v severní Africe se těží povrchově i hlubině. Těží se až do 5 %ního obsahu  $P_2O_5$ , prodejný materiál se získává následnou úpravou<sup>(3)</sup>.

Jednotlivými kroky úpravy jsou: mletí, promývání, síťování, magnetické oddělení oxidů železa, flotace pro oddělení křemene a kalcinace pro oddělení organických nečistot<sup>(3)</sup>.

### 2.3.1. Mletí fosfátů

Mletí je rozpojování suroviny na zrno menší než 1mm. V úpravnictví se používají nejčastěji mlýny kulové, řidčeji tyčové, kolové a kotoučové. Kulový mlýn je tlustostěnný buben uzavřený dvěma čely a otočný kolem podélné osy. Vnitřek válce je z 30 – 40 % vyplněn ocelovými koulemi. Po přivedení materiálu vstupním hrdlem jsou při otáčení materiál i koule vyneseny do určité výše, odkud padají zpět, přičemž se materiál rozmělnuje nárazem a drčením. Rozemletý materiál je ze mlýna vynášen výpustí umístěnou v čele proti podávacímu otvoru. Na jemnost mletí má vliv mlecí doba, množství a velikost koulí a tvrdost materiálu<sup>(22)</sup>.

### 2.3.2. Flotace

Během úprav minerálních surovin často jiné operace nepostačují nebo jsou zcela neúčinné. Zejména pro zvýšení koncentrace žádaných minerálů v surovině určené k průmyslovému zpracování je nutno použít flotaci. Principem flotace (vzplavování) jsou rozdílné smáčivosti povrchu minerálů vodou (flotovatelnosti). Zrnka jaloviny jsou smáčena lépe než zrnka rudy. Rozdíly ve smáčivosti lze zvýraznit přidáním flotačních činidel<sup>(42)</sup>.

Flotace je prováděna ve flotátoru (flotačním žlabu), což je komora obdélníkového půdorysu o délce až několika desítek metrů. Flotace je prováděna v jednom i více stupních, zařazených za sebou. Z jedné strany je do flotátoru přiváděna voda a rozemletá rubanina nebo přímo její vodní suspenze a flotační činidlo. Mechanické flotátory jsou míchaný

míchadly, pneumatické flotátory jsou míchány míchadly a proudem stlačeného vzduchu, který je přiveden k trysce u dna, pneumatické flotátory jsou míchané pouze vzduchem. Vodou dobře smáčitelné minerály zůstávají suspendovány v objemu flotačního žlabu. Naopak špatně vodou smáčitelné minerály jsou flotačními činidly se vzduchovými bublinkami vynášeny ve formě pěny k hladině flotátoru. Odtud je pěna nepřetržitě shrnována k okraji žlabu, odváděna k odvodnění (sušení) a dalšímu zpracování. Tímto způsobem se jedna skupina minerálů zkoncentruje v pění u hladiny a jiná skupina minerálů v kalu v objemu flotačního žlabu. Nezpracovatelný kal je čerpán na kalové pole, kde jsou nerozpustné minerály odděleny sedimentací, voda se recirkuluje zpět do úpravnického procesu. Pokud jsou v kalu využitelné minerály, je odvodněn a dále zpracováván samostatně. Z popisu je patrné, že koncentrát žádaných minerálů lze získat z flotačního koncentrátu - pěny nebo obou proudů vystupujících z flotačního žlabu <sup>(42)</sup>.

### **2.3.3. Kalcinace**

Kalcinace neboli žíhání se používá k vyvázání krystalické vody a rozkladů jednoduchých sloučenin (např. uhličitánů při úpravě fosfátů). Při kalcinaci zároveň proběhne oxidace přítomných organických látek na oxid uhličitý a vodu. Kalcinace probíhá v kalcinátorech (žíhacích pecích) komorových, rotačních nebo pásových, věžových výměnných aparátech. Kalcinátory jsou vyhřívány zpravidla spaliny fosilních paliv (zemního plynu nebo topných olejů), v laboratorních podmínkách elektrickými topnými spirálami. Teplota během kalcinace dosahuje cca 150 – 1 000 °C, závisle na požadovaném chemickém složení a kvalitě produktu <sup>(42)</sup>.

### **2.3.4. Odstranění kadmia**

Jelikož fosforečná hnojiva obsahují stopy kadmia (chemická značka Cd), které může být akumulováno v půdě při opakovaném použití, musí se kadmium z fosfátů odstraňovat. Kadmium může být nepříznivé pro zvířata a lidské zdraví. Aby se zabránilo kontaminaci půd kadmiiem, jsou navrženy dva způsoby odstranění a to loužením a kalcinací. Louhování je ekonomicky lepší než kalcinace. Několik studií se zaměřuje na odstranění kadmia pomocí různých činidel. K odstranění kadmia se také používal způsob, který se používá

při kontaminaci půdy těžkými kovy. Jedním z nejpravděpodobnějších činidel je Na<sub>2</sub>EDTA (sodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové), protože tvoří s těžkými kovy pevné komplexy. Na<sub>2</sub>EDTA je velmi výhodná, protože má pouze malý dopad na fyzikální a chemické vlastnosti materiálu. Množství získaného kadmia, při extrakci probíhající při mikrovlnném záření, záleží na koncentraci Na<sub>2</sub>EDTA, době extrakce a jejím opakování. Relativně vysoký obsah kadmia je odstraněn v prvním kroku, v následných extrakcích již klesá. Při první extrakci se odstraní asi 46 % kadmia. Koncentrace získaná po dvou hodinách na 96 % odpovídá rovnovážnému stavu. Účinnost extrakce se zvedá s koncentrací Na<sub>2</sub>EDTA. Při aplikaci optimálních extrakčních podmínek, dosahuje konečná koncentrace norem EU. Zvýšení výkonu mikrovlnné trouby, způsobuje zvýšení účinnosti extrakce kadmia a výrazně zkracuje dobu trvání <sup>(2)</sup>.

Způsob kalcinace pro odstranění kadmia vychází z toho, že kadmium je ve fosfátu vázáno s uhličitánem jako náhrada za vápník, nebo jako oxid kademnatý. Vhodným činidlem můžeme kadmium přeměnit na elementární formu. Bod varu kadmia je 765 °C, takže se odpařuje přímo z fosfátů. Experimenty ukázaly, že při vhodných podmínkách jsou dostačujícím činidlem organické látky ve fosfátech. Odstraněním kadmia touto metodou můžeme odstranit přibližně 75 % tohoto kovu <sup>(12)</sup>.

## **2.4. Fosforečné produkty**

Průmyslová chemie fosforu je poměrně jednoduchá, protože většina produktů vychází z jediné prvotní sloučeniny a to apatitu, a ke všem koncovým produktům vede buďto přímo, nebo přes kyselinu fosforečnou nebo přes elementární fosfor. Při tom hlavním koncovým produktem je fosforečné hnojivo <sup>(34)</sup>.

### **2.4.1. Fosfor a jeho modifikace**

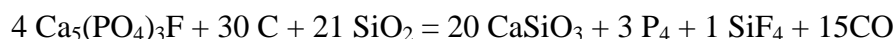
Fosfor je znám ve třech modifikacích: bílý, červený a černý <sup>(16)</sup>.

### ➤ Bílý fosfor

Bílý fosfor je měkká látka nažloutlé barvy, kterou lze krájet nožem. Je značně jedovatý a na vzduchu samovznětlivý<sup>(36)</sup>.

Chemie a technologie sloučenin fosforu<sup>(39)</sup> uvádí, že bílý fosfor je vyráběn elektrotermicky v odporové obloukové kleci při teplotě 1400 °C. V peci probíhá redukce fosfátů koksem za přítomnosti oxidu křemičitého.

Rovnice č. 1<sup>(39)</sup>:



Vedlejšími produkty z nečistot v surovinách je ferofosfor přibližného složení  $\text{Fe}_2\text{P}$ , který vzniká redukcí kysličníků železa obsažených v surovině fosforem. Dále vzniká malé množství fosforovodíku a fluoridu křemičitého<sup>(11)</sup>.

Páry fosforu jsou z pece odváděny společně se vzduchem. Horký plyn je poté ochlazen a fosfor z něj zkondenzuje. Arzén, který doprovází jak fosfor, tak koks je také redukován na elementární arzén a kondenzuje společně s fosforem, čímž ho znečišťuje<sup>(39)</sup>.

### ➤ Červený fosfor

Jde o temně červený prášek, který je chemicky méně aktivní a zcela nejedovatý<sup>(11)</sup>. Vzniká zahřátím bílého fosforu v inertním prostředí na 250 °C bez přítomnosti vzduchu<sup>(36)</sup>. Je nanášen na škrtačka zápalkových krabiček, má význam pro pyrotechnické účely a jako ochranný prostředek proti hořlavosti<sup>(3)</sup>.

### ➤ Černý fosfor

Je kovově šedý a kovově lesklý. Svým chemickým chováním se velmi podobá červenému fosforu<sup>(11)</sup>. Vzniká zahříváním červeného fosforu pod tlakem za teploty přes 400 °C nebo zahříváním bílého fosforu za teploty 200 °C a tlaku 12 000 atmosfér nebo pohodlněji zahříváním bílého fosforu za teploty 380 °C a přítomnosti jemně rozptýlené kovové rtuti. Ze všech tří modifikací je černý fosfor do teploty 550 °C termodynamicky nejstabilnější modifikací<sup>(36)</sup>.

## 2.4.2. Kyselina fosforečná

Nejdůležitější sloučeninou fosforu je kyselina fosforečná. Je to druhá nejdůležitější minerální kyselina, její výroba ročně dosahuje 40 mil. tun<sup>(39)</sup>.

Kyselina fosforečná je bezbarvá krystalická látka s bodem tání 42 °C. Je neomezeně mísitelná s vodou. Od kyseliny fosforečné jsou odvozeny tři druhy solí dihydrogenfosforečnany, hydrogenfosforečnany a fosforečnany. Dihydrogenfosforečnany jsou mírně kyselé (např.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), hydrogenfosforečnany jsou mírně alkalické (např.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), fosforečnany jsou silně alkalické (např.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Kyselina fosforečná je netoxická, avšak dráždí oči a dýchací trakt. Kyselina se občas v malém množství přidává do alkoholických nápojů k dosažení kyselé chuti. Stejně jako kyselina, tak i její soli, nejsou toxické, pokud neobsahují toxický kationt, výjimku tvoří hexametafosfát sodný, který může být i smrtelný<sup>(39)</sup>.

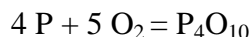
#### 2.4.2.1. Výroba kyseliny fosforečné

Podle Chemie a technologie sloučenin fosforu<sup>(39)</sup> máme dva způsoby výroby kyseliny fosforečné, termický a extrakční.

Termický proces<sup>(39)</sup>:

Vycházíme s elementárního fosforu. Výsledkem je velmi čistá kyselina fosforečná. Postup je založen na dvou krocích. Prvním je spálení fosforu na oxid fosforečný.

Rovnice č. 2<sup>(39)</sup>:



Tato reakce je silně exotermní a probíhá samovolně. Dalším krokem je mírně exotermní reakce oxidů s vodou.

Rovnice č. 3<sup>(39)</sup>:



Ve výrobě je možné provést oba kroky současně v jednom zařízení anebo zvlášť ve dvou zařízeních.

- *Proces IG* (2 kroky v jednom zařízení)<sup>(39)</sup>:

V kuželovité spalovací věži je tryska, do níž je pod tlakem vháněn roztavený fosfor. Ten je rozstříkovaný po věži, kde hoří při teplotě 2 000 °C. Po straně věže stéká kyselina fosforečná, která věž ochlazuje a zároveň rozpouští vznikající  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Do spodní části je vstříkována kyselina fosforečná k ochlazení odplynů. Kyselina na dně spalovací věže o teplotě 85 °C se odvádí jako produkt a část se ochladí na 65 °C a vrací se jako recykl. Odplyny mají 100 °C a unášejí 25 – 35 % vzniklého  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Odplyn je odveden do ejektorových Venturiho praček, zde se  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpouští ve zředěné kyselině fosforečné.

Kyselina je poté shromažďována a vrací se zpět do praček anebo do spalovací věže. V zařízení je po celou dobu reakce podtlak. Odplyn je po průchodu separátoru kapek vyveden do komína.

- *Proces TVA* <sup>(39)</sup>:

V tomto procesu se fosfor spaluje ve věži, která je z vnějšku chlazena vodou. Vzniklé plyny jsou odváděny do absorpční věže, která je z vnitřní strany chlazena zředěnou kyselinou stékající po stěnách a z vnějšku vodou. V kyselině se rozpouští oxid fosforečný a kyselina se koncentruje až na hodnotu 75 %. Zbytek oxidu (40 – 70 %) je unášen proudem do odplynu, kde je zachycen ve Venturiho pračkách a následném separátoru kapek.

Oba tyto procesy nevyužívají vznikajícího tepla při reakci <sup>(39)</sup>.

- *Proces Hoechst* <sup>(39)</sup>:

Fosfor je spalován ve spalovací věži, která má stěny tvořeny stočenou trubkou, ve které proudí voda. Voda je vznikajícím teplem ohřívána a vzniká směs vody a páry, která je udržována pod tlakem 15 MPa. Poté je voda odseparována a vrací se zpět do trubek po obvodu reaktoru. Pára je umístěna ve výměníku ve spalovací věži, kde se ohřeje na 400 °C a je poté odvedena na místo určení.

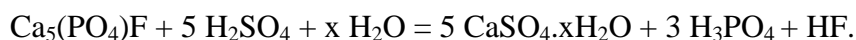
Termická výroba kyseliny fosforečné zaručuje její vysokou čistotu, v kyselině se nachází jen velmi malé množství jiných prvků přítomných ve spalovaném fosforu. Ve fosforu se nejvíce nachází arzén, který fosfor vždy doprovází. Jeho koncentrace v kyselině se pohybuje od 5 - 30 ppm. Pro potravinářství je kyselinu nutno dearzenizovat <sup>(39)</sup>.

Extrakční proces <sup>(39)</sup>:

Tento způsob výroby je znám už od roku 1880, ale jeho masivní využití začalo až po 2. světové válce pro výrobu hnojiv. V tomto procesu jsou přírodní fosfáty rozkládány minerální kyselinou, nejčastěji kyselinou sírovou.

Postup je založen na rozkladu přírodních fosforečnanů podle rovnice, kde může být  $x$  0; 0,5 nebo 2 <sup>(39)</sup>.

Rovnice č. 4 <sup>(39)</sup>:



Kyselina je znečištěná prvky přítomnými ve fosfátech. Obsah vody v síranu vápenatém je závislý na teplotě rozkladu fosfátu. Při teplotě 80 °C vzniká  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , při teplotě 90 - 110 °C vzniká  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  a nad teplotu 110 °C vzniká bezvodý síran vápenatý. Procesy výroby kyseliny označujeme podle vzniklého síranu a to dihydrátový, hemihydrátový a anhydritový proces <sup>(39)</sup>.

- *Anhydritový proces* <sup>(39)</sup>:

V průmyslové praxi se nepoužívá, jelikož kyselina fosforečná je při teplotě 110 °C velmi korozivní a je zde problém s konstrukčním materiálem.

- *Dihydrátový způsob* <sup>(31)</sup>:

Nejstarším a dodnes nejvíce používaným postupem výroby extrakční kyseliny fosforečné je dihydrátový postup. Rozklad fosfátů se vede při teplotách pouze 65 – 80 °C. Koncentrace získané kyseliny je však jen 28 až 32 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Kyselina sírová se bere k rozkladu v koncentraci 93 – 94 %. Rozkladná směs je však neustále zředována recyklující promývací vodou z filtrace síranu vápenatého. Zředěnou kyselinu fosforečnou je třeba koncentrovat na 52 – 54 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

- *Hemihydrátový způsob* <sup>(31)</sup>:

Postup je velmi podobný, rozdíl je, že při tomto způsobu je teplota udržována v rozmezí 95 - 100 °C. Koncentrace kyseliny je 45 – 55 %, takže odpadá její koncentrování. Vzhledem k vyšší pracovní teplotě, vyšší koncentraci kyseliny a metastabilnímu stavu metahydrátu, je tento postup technologicky náročnější.

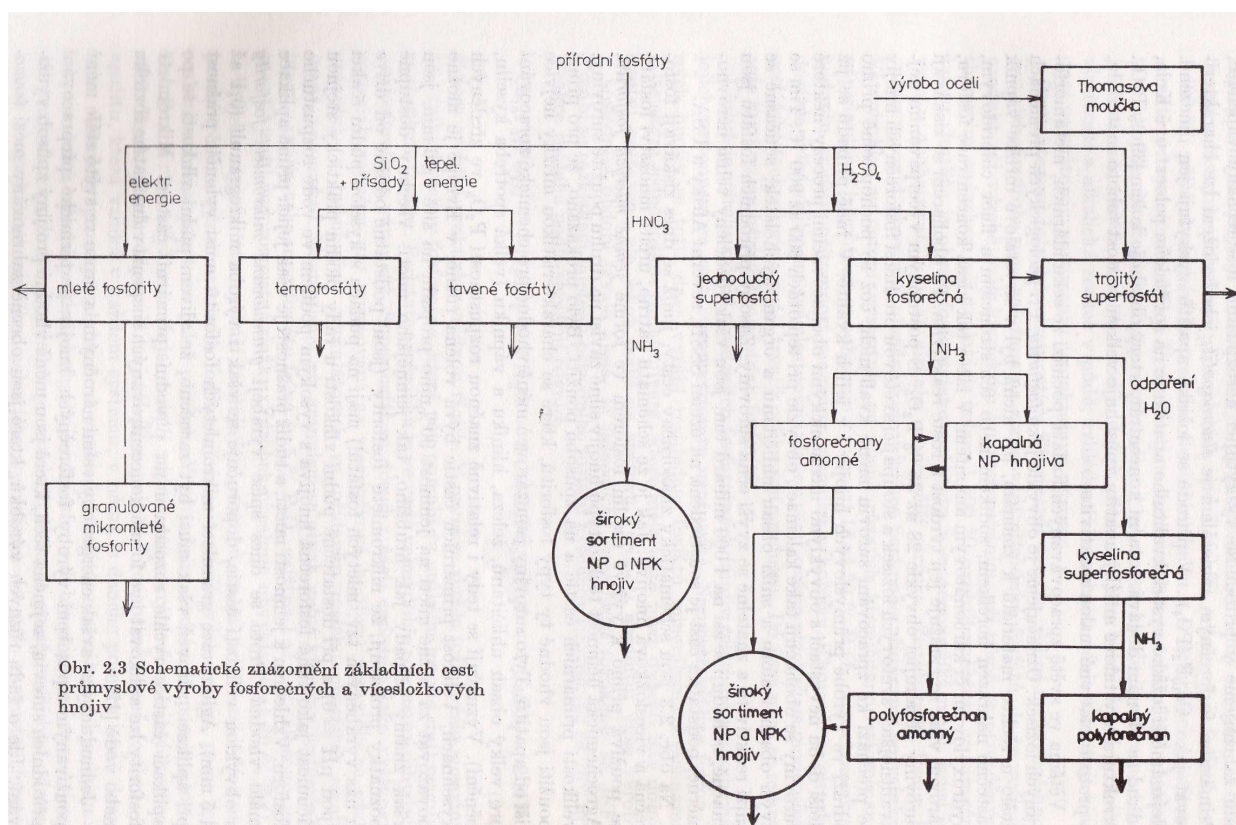
- *Hemi - dihydrátový (kombinovaný) způsob* <sup>(39)</sup>:

Při tomto postupu se apatit rozkládá postupně při teplotách 90 - 110 °C. Výhodou tohoto procesu je, že na konci je koncentrovaná kyselina a výtěžek se pohybuje kolem 99 %. Další výhodou je, že ve výsledku máme čistou sádku, která se dá zpracovat ve stavebnictví.

$H_3PO_4$  připravená extrakčním procesem často obsahuje další kovy, které musí být odstraněny, především arzén. Arzén odstraňujeme srážením pomocí roztoku  $Na_2S$  přimíchaného do kyseliny, obdobně se dá odstranit kadmium pomocí alkylesteru alkyldithiofosforečné kyseliny. Vyloučená tuhá fáze se odstraní filtrací. Druhý způsob je založen na extrakci kyseliny do organické fáze (izopropylalkohol, butanol, amylalkohol). Většina nečistot, zejména kationty kovů, zůstanou ve vodné fázi. Organická fáze je poté odstraněna destilací<sup>(39)</sup>.

## 2.5. Fosforečná hnojiva

Fosforečná hnojiva se vyrábí, už od druhé poloviny 18. století. V té době patřily mezi hlavní zdroje fosforu mleté kosti a popel z kostí.



Obrázek č. 2: Dnešní průmyslová hnojiva jsou až na výjimku založena na zpracování přírodních fosfátů; Zdroj: Jäger, Hegner<sup>(14)</sup>



Fosforečná hnojiva se dělí do 4 tříd <sup>(43)</sup>:

1. Hnojiva rozpustná ve vodě (superfosfáty)
2. Hnojiva rozpustná v citrátu amonném (termofosfáty)
3. Hnojiva rozpustné ve 2 % kyselině citronové (Thomasova moučka)
4. Hnojiva rozpustná v silných minerálních kyselinách

Základním problémem výroby všech fosforečných hnojiv včetně kombinovaných je nutnost změny molárního poměru 5 : 3 mezi vápníkem a fosforem ve výchozích, ve vodě téměř nerozpustných fosfátech. Změna na poměr 1 : 1 je dobrá, ideální je 1 : 2, tyto fosfáty jsou ve vodě dobře rozpustné, resp. rozpustné i v slabých kyselinách působících v půdním roztoku. Teprve poté jsou pro kořenový systém rostliny přijatelné <sup>(39)</sup>.

Z hlediska zastoupení biogeních prvků dělíme hnojiva na:

1. Jednosložková – obsahují pouze jeden ze základních biogeních prvků  
(dusík - N, fosfor – P nebo draslík - K).
2. Vícesložková – 2.1 Dvojitá – obsahují dva z biogeních prvků  
2.2 Plná – obsahují všechny tři základní prvky

## **2.5.1. Jednosložková fosforečná hnojiva**

### **2.5.1.1. Thomasova moučka**

Thomasova moučka je jediné hnojivo, které není vyráběno na základě zpracování přírodních fosfátů. Je to mletá odpadní struska, která vzniká při výrobě oceli z železa získaného z hornin obsahujících fosfor. Struska vzniká při výrobě oceli klasickým konvertorováním, při němž se vzduchem při teplotě 1 500 °C oxidují nečistoty v železe. Fosfor se váže na oxid vápenatý, který je přidáván do vsázky. V moučce se potom vyskytuje ve formách křemičitano-fosforečnanů vápenatých. Moučka obsahuje 15 – 20 %  $P_2O_5$  <sup>(14)</sup>. Z toho většina je rozpustná v 2 % kyselině citronové. V moučce je navíc obsaženo přibližně 34 % Ca, 1,8 % Mg, 3,5 % Si, 5,4 % Mn, 4,4 % Fe a stopy dalších prvků. Moučka získala oblibu díky svým dobrým vlastnostem a nízké ceně, avšak kvůli modernizaci výroby oceli její produkce stále klesá. Do jisté míry je nahrazena hnojivy na bázi mikromletých fosforitů. Thomasova moučka se používá hlavně pro zásobení fosforem kyselých a podzolových půd <sup>(25)</sup>.

### 2.5.1.2. Jemně mletý fosforit a granulovaný mikromletý fosforit

Jak bylo možné vidět na obrázku č. 2, část fosforitu se využívá bez dalších úprav jako *jemně mletý fosforit*.

Agrochemická účinnost závisí na kvalitě suroviny, velikosti částic a způsobu použití. Pro přímé hnojení se nejvíce hodí fosfority, které se nejvíce liší svou mřížkou od charakteristické mřížky apatitů. Tyto fosfority jsou zároveň méně vhodné k chemickému zpracování pro velký obsah uhličitánů, železa, hliníku a vápníku. Velikost částic je nejčastěji volena tak, aby 90 % propadlo sítem o velikosti ok 0,06 mm. Tyto mleté fosfority mají na půdách s kyselou půdní reakcí téměř stejnou účinnost jako tuhá fosforečná hnojiva s vysokým podílem vodorozpustného fosforu. Kvůli malé velikosti částic je však přímá aplikace velmi obtížná. Proto se dnes spíše vyrábějí *granulované mikromleté fosfority* s velikostí částic od 0,1 do 1,5 mm. Touto velikostí částic by měla být odstraněna prašnost, zároveň se však musí částice v půdním roztoku rychle rozložit na primární částice. Možná je také aplikace ve formě koncentrovaných suspenzí v dusíkatém roztoku nebo ve vodě <sup>(14)</sup>.

### 2.5.1.3. Hyperfosfáty

Hyperfosfáty jsou hnojiva s fosforem rozpustným ve 2 % kyselině citronové <sup>(25)</sup>. Jedná se o hnojivo importované z Rakouska, vyráběné z tuniského Gafsa – fosfátu. Získává se jemným mletím surovin <sup>(44)</sup>. Obsah fosforu v těchto hnojivech se pohybuje okolo 30 %  $P_2O_5$ . Hyperfos má složení 26 %  $P_2O_5$ , 25 % MgO, 46 % CaO. Dalším zástupcem je Hyperkron + magnesium, který obsahuje 26 %  $P_2O_5$ . Vyrábí se z měkkých fosfátů a obsahuje minimálně 50 % CaO. Granulovaný hyperkron je velmi dobrý, protože fosfor se z něj uvolňuje velmi pozvolně. Je vhodný do kyselých a vlhčích půd. Využití fosforu lze zvýšit pomocí organických hnojiv <sup>(25)</sup>.

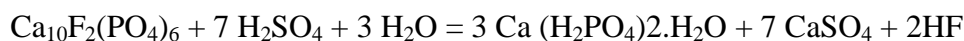
### 2.5.1.4. Termofosfáty a tavné fosfáty

Jednoduchým a však energeticky náročným postupem je zpracování termofosfátů a tavných fosfátů. Podstatou výroby je spékání suroviny s alkáliemi nebo tavení s různými přísadami při teplotě 1 100 °C, u tavných fosfátů nad 1 400 °C. Hnojiva vyráběná tímto způsobem na konci obsahují 22 – 32 %  $P_2O_5$  rozpustného v citronové kyselině, dále obsahují ještě hořčík, vápník, draslík, sodík. Obsah fosforu je závislý na technologii postupu a kvalitě použité suroviny. Výhodou jsou dobré fyzikální vlastnosti a alkalická reakce v půdě, nevýhodou jsou vysoké výrobní náklady <sup>(14)</sup>.

### 2.5.1.5. Superfosfáty

Naprostá většina hnojiv je dnes vyráběná rozkladem přírodních fosfátů minerálními kyselinami. Nejklasičtějším jednosložkovým hnojivem je jednoduchý superfosfát. Vyrábí se rozkladem mletého přírodního fosfátu kyselinou sírovou (62 – 75 %ní). Reakce probíhá podle sumární rovnice <sup>(14)</sup>.

Rovnice č. 5 <sup>(14)</sup>:



Proces probíhá ve dvou fázích, v první se rozloží část suroviny za vzniku kyseliny fosforečné, která pak v průběhu několika dní reaguje se zbytkem fosfátu. Výrobkem je ve vodě dobře rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý. Superfosfát se expanduje jako práškový pro víc složková hnojiva, ale hlavně jako granulovaný. Superfosfát se granuluje v bubnových granulátorech za přídavku malého množství alkálií (amoniaku). Neutralizací se sníží podíl kyseliny v práškovém superfosfátu z 5 asi na 1 - 2 %, ale zároveň klesne obsah vodorozpustné složky <sup>(14)</sup>. *Jednoduchý superfosfát* je první průmyslově vyráběné hnojivo, do konce 60. let zaujímal dominantní postavení na světovém trhu. Vydrálý superfosfát je sypký, bez hrudek a nemazlavý. Obsah vody by neměl překročit 12 – 15 % <sup>(25)</sup>.

Podle struktury vyrobeného hnojiva rozlišují Richter, Hlušek <sup>(25)</sup> superfosfát práškový a granulovaný

- Superfosfát práškový

Šedý prášek nakyslého zápachu. Správně by měl být mírně navlhlý, nemazlavý, a neměl by se spékat. Práškový superfosfát se vyrábí ve dvou druzích, v závislosti na místě původu. Většina fosforu je ve formě rozpustné ve vodě.

a. Superfosfát Kola – 18 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

b. Superfosfát Afrika – 15 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Ve fosfátu je ještě asi 20 % Ca ve formě sádry.

- Superfosfát granulovaný

Šedé granule o velikosti 1 - 5 mm. Vyrábí se neutralizací práškového fosfátu amoniakální vodou nebo mletým vápencem. Základní minerální hnojivo pro všechny plodiny. Využívá se na půdách dobře zásobených fosforem s neutrální či slabě kyselou

reakcí. Převážná část fosforu je rozpustná v 2 % kyselině citronové. Účinnost hnojení lze zvýšit kombinací s organickými hnojivy.

a. Superfosfát Kola 19 %  $P_2O_5$

b. Superfosfát Afrika 18 %  $P_2O_5$

V hnojivu je navíc obsaženo asi 20 % Ca, 9 - 10 % S, a 2 % N

Výroba superfosfátu je založena na stejném principu jako většina dalších fosforečných i vícesložkových hnojiv. Z tohoto vyplývá, že základní surovinou pro výrobu fosforečných hnojiv je kyselina fosforečná. Dnes je přibližně 68 % fosforu dodávaného v hnojivech z kyseliny fosforečné<sup>(14)</sup>.

Ve světě je nejobvyklejším jednosložkovým fosforečným hnojivem *trojitý superfosfát*. Fosfor dodávaný v tomto hnojivu tvoří asi 20 % celosvětové spotřeby. Výrobní postup je založen na rozkladu fosforitu kyselinou fosforečnou. Stejně jako u jednoduchého fosfátu je konečným výrobkem monohydrát dihydrogenfosforečnanu vápenatého. Velké množství trojitého superfosfátu se expanduje ve formě práškové, pro další využití ve vícesložkových hnojivech. Pro přímou aplikaci se využívá pouze granulovaný<sup>(14)</sup>. Hnojivo neobsahuje žádnou sádku a tak je obsah fosforu více než dvojnásobný oproti superfosfátu jednoduchému cca 46 %  $P_2O_5$ . Z toho je 85 % fosforu ve formě rozpustné ve vodě, zbytek v 2 % kyselině citronové. Jeho základní výhodou je aplikace menších dávek a lepší skladování. Měl by se používat v silně kyselých půdách. Do ČR je toto hnojivo dováženo z Ukrajiny, Polska a Ruska<sup>(25)</sup>.

Kromě jednoduchého a trojitého superfosfátu je vyráběn i *superfosfát obohacený neboli dvojitý*. Jeho výroba je stejně jako výroba trojitého superfosfátu analogická výrobě superfosfátu jednoduchého. V tomto případě se k rozkladu fosforitů používá směs kyseliny fosforečné a sírové. Konečná koncentrace fosforu v hnojivu se pohybuje mezi 25 - 35 %  $P_2O_5$ <sup>(14)</sup>.

#### **2.5.1.6. Další jednosložková hnojiva**

Ostatní typy fosforečných jednosložkových hnojiv mají v dnešním světovém sortimentu zanedbatelný podíl<sup>(14)</sup>.

Zde jsou uvedena další jednosložková hnojiva podle Richtera, Hluška<sup>(25)</sup>:

➤ Dopofos

Vzniká jako vedlejší produkt při výrobě fosforečných solí. Je to směs různých fosforečnanů. Dále jsou v něm obsazeny sírany vápníku, železa a hliníku, fluoridy a

hydroxidy. Obsahuje cca 14,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rozpustného v 2 % kyselině citronové a 7 % sodíku. Doporučuje se k aplikaci na půdách s dostatkem draslíku a pro zásobní hnojení lehkých půd.

➤ Dikalciumpfosfát

Velmi jemný prášek s obsahem fosforu 35 - 38 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve formě rozpustné v citrátu amonném. Je velmi vhodný do mírně kyselých půd, protože obsahuje kolem 30 % CaO (oxidu vápenatého).

## 2.5.2. Vícesložková fosforečná hnojiva

Chemie a technologie sloučenin fosforu <sup>(39)</sup> obsahuje dělení vícesložkových hnojiv na:

- směsná, vyráběná pouhým smícháním jednosložkových hnojiv v požadovaném poměru živin bez potřeby průběhu chemických reakcí ve směsi
- kombinovaná, kde spolu jednotlivé složky během výroby musí chemicky reagovat

Dále se už nebude zabýváno směsnými hnojivy, jelikož pro ty jsou základem hnojiva jednosložková.

Kombinovaná hnojiva jsou buď dvousložková (N, P), častěji s přísadou draselné soli tříslážková (N, P, K) nebo ještě obohacená dalšími minerálními složkami (stopové prvky apod.) <sup>(16)</sup>.

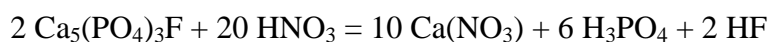
Pro výrobu kombinovaných hnojiv je technologicky výhodné použití surovin s vysokou koncentrací základních složek <sup>(39)</sup>.

Nejčastějšími surovinami pro výrobu kombinovaných hnojiv jsou – kapalný nebo plynný čpavek, kyselina dusičná (52 - 70 %), fosfáty nebo kyselina fosforečná, chlorid nebo síran draselný. Z uvedených základních surovin je patrné, že zpracováváný fosfát má rozhodující vliv na kvalitu hnojiva a technologii výroby. Nejvhodnější se zdá na první pohled kolský apatit <sup>(39)</sup>.

### Technologie výroby kombinovaných hnojiv <sup>(39)</sup>:

Základní operací je rozklad fosfátů v min. 5 %ním přebytku kyseliny dusičné s koncentrací nad 53,0 %hm.

Rovnice č. 6 <sup>(39)</sup>:



Cílem je převedení složek do roztoku (rozkladné břechky). Dalším důležitým krokem je změna poměru vápníku a fosforu. Toho dosáhneme neutralizační reakcí.

Rovnice č. 7<sup>(39)</sup>:



Podle způsobu úpravy poměru mezi fosforem a vápníkem rozlišujeme následující typy NPK hnojiv<sup>(39)</sup>:

*NPK-1* – z rozkladné břechky je po vymražení odfiltrován tetrahydrát dusičnanu vápenatého

*NPK-2* – rozklad je realizován kyselinou dusičnou s přidavkem kyseliny sírové. Přebytek vápníku je vázán do sádry. Sádra zůstává po neutralizaci čpavkem v hnojivu a zhoršuje kvalitu

*NPK-3*- rozkladná břechka je po částečné neutralizaci sycena  $\text{CO}_2$ . Vzniká uhličitán vápenatý, který zůstává v hnojivu. Do směsi je po odpaření dávkován chlorid draselný

*NPK-4a* – po rozkladu v kyselině dusičné je dávkován hydrogensíran amonný, který část vápník sráží ve formě sádry

*NPK-4b* – po rozkladu je dávkován síran draselný a amonný, které sráží vápník

*NPK-NF* – do rozkladné břechky je po rozložení kyselinou dusičnou přidávána kyselina fosforečná, která snižuje koncentraci vápníku (hnojivo je dnes nahrazeno hnojivem Duslofert)

NPK hnojivo se dodává v různých poměrech, ať už stejných pro každou surovinu či různých. Obsah je u hnojiv vždy uváděn v pořadí N, P, K ve formě N,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

### 2.5.2.1. Dvousložková hnojiva

#### **A) Hnojiva dvousložková PEVNÁ**

##### **I) Minerální dvousložkové dusíkato - fosforečná hnojiva**

###### Amofos 12 – 52 - 0<sup>(37)</sup>

Amofos je granulované vícesložkové NP hnojivo, dovážené převážně z Ruska, Ukrajiny a Běloruska. Podstatnou složkou je fosforečnan amonný, který se získává z apatitového koncentrátu neutralizací kyseliny fosforečné amoniakem. Obsah látek v hnojivu se

pohybuje kolem 52 %  $P_2O_5$ , 12 % N. Hnojivo se doporučuje aplikovat k podzimnímu předset'ovému hnojení fosforem. Protože je dobře rozpustné ve vodě, je doporučováno i k regeneračnímu hnojení ozimů, zvláště na půdách s vysokou zásobou draslíku, nebo se používá k výrobě směsných hnojiv.

#### NP Lovofert 20 – 20 - 0 <sup>(25)</sup>

Jde v podstatě o kombinované hnojivo bez přidání draselné složky. Dusík je ze 40 % ve formě dusičnanové a ze 60 % ve formě amonné. Přibližně 40 % fosforu je vodorozpustného. Díky tomu, že se k výrobě používá kolský apatit, je zde zaručen minimální obsah kadmia. Hnojivo se distribuuje ve formě granulí o velikosti 2 - 5 mm. Vhodné je především pro půdy s vysokým obsahem draslíku.

#### NP 18 – 28 - 0 <sup>(25)</sup>

Toto hnojivo je určeno především k základnímu hnojení před setím nebo výsadbou.

#### Lovofert NPK Mg (15 – 15 – 0 - 7) <sup>(25)</sup>

Je hnojivo určené k zásobení půd s vysokým obsahem draslíku a malým obsahem hořčíku. Obsah je 15 % N, 15 %  $P_2O_5$ , 7 % MgO.

#### Nitroamofos (23 - 23 - 0) <sup>(25)</sup>

Hnojivo pro základní hnojení na půdách s velkým obsahem draslíku na počátku vegetace.

## **II) Minerální dvousložkové fosforečno - draselná hnojiva**

#### Hyper-Kali <sup>(25)</sup>

Granulované hnojivo je dodávané ve třech formách, a to:

1. 0 – 22 - 12 – vhodné pro luční porosty
2. 0 – 19 - 19 – doporučuje se k hnojení polních plodin s vyššími nároky na draslík
3. 0 – 14 - 21 + 4 % Mg – hnojivo vhodné k aplikaci na půdy s nedostatkem hořčíku

#### Superkali DC 36 (0 – 18 - 18) <sup>(25)</sup>

Hnojivo vhodné k hnojení polních i zahradních plodin před setím a výsadbou.

#### DC44 (0 - 10 - 30) <sup>(25)</sup>

Tuhé granulované hnojivo, které je obohaceno o 5 % MgO a 0,1 % bóru. Hnojivo je určeno pro plodiny, u kterých bór ovlivňuje výnos a kvalitu.

#### PK Mischdünger DC 45 (0 – 15 - 30) <sup>(25)</sup>

Obsah draslíku je v chloridové formě. Hnojivo je určeno pro rostliny s vyššími nároky na draslík a na půdu s nízkým obsahem této živiny.

### **B) Hnojiva dvousložková KAPALNÁ**

#### **I) Minerální dvousložkové dusíkato - fosforečná hnojiva**

##### NP - sol <sup>(15)</sup>

Hnojivo s obsahem fosforu a dusíku, složené z hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu amonného. Čirý roztok, vyráběný z termické kyseliny fosforečné. Obsah živin u NP –solu je 23 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a ještě 7,3 % N. Využívá se při přihnojování během vegetace nejefektivněji na kyselých málo úrodných půdách s nedostatkem fosforu.

##### Duslosol <sup>(25)</sup>

Dusíkato-fosforečné hnojivo. Obsah je 9,3 % N, 31 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hnojivo lze použít k základnímu hnojení i k přihnojování během vegetace.

#### **II) Minerální dvousložkové fosforečno - draselná hnojiva**

##### PK - sol <sup>(15)</sup>

Hnojivo s obsahem fosforu a draslíku, složené z hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu draselného. Obsah látek je 19,2 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 23 % K<sub>2</sub>O. Velmi často se používá u cukrové řepy k lepšímu vyžrávání a potlačení nadbytku dusíku.



### Pekavit <sup>(25)</sup>

Kapalné fosforečno-draselné hnojivo bez obsahu chloridů. Je určeno k mimokořenové výživě, obsah je 19 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a 22 % K<sub>2</sub>O. Je velmi vhodné pro přihnojování ve sklenících. Nesmí se míchat s hnojivy obsahující hořčík.

## **2.5.2.2. Třísložková hnojiva**

### **A) Hnojiva třísložková PEVNÁ**

#### NPK 1 Lovofert <sup>(25)</sup>

Vyrábí se v různých kombinacích N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O (15 – 15 - 15; 14 – 21 - 14; 12 – 19 - 19). Hnojivo má výborné fyzikální vlastnosti a je vhodné k hnojení před výsadbou. Výrobce je Lovochemie Lovosice.

#### Synferta P <sup>(25)</sup>

Granulované hnojivo vyráběné v Synthesii Pardubice ve dvou variantách (11 – 12,5 - 12,5; 16,5 - 12,5 - 12,5). 20 % fosforu je obsaženo ve vodorozpustné formě.

#### Duslofert <sup>(25)</sup>

Hnojivo zahrnuje asi 15 kombinací různých třísložkových hnojiv o různých poměrech látek.

#### Grunddünger DC <sup>(25)</sup>

Vyrábí se dvě varianty a to DC 32 (5 – 12 - 15) a DC 42 (6 – 12 - 24). Hnojivo se hodí k základnímu hnojení polních plodin s nárokem na vyšší obsah draslíku. Draslík je obsažen v chloridové formě. Obdobným hnojivem je Grundkorn (10 - 15 - 20).

#### Volldünger DC <sup>(25)</sup>

Hnojivo je distribuováno ve dvou formách a to DC 35 (10 – 10 - 15) a DC 39 (9 – 15 - 15). Draslík je v hnojivu obsažen v chloridové formě. Hnojivo se doporučuje k obilninám, okopaninám a olejninám.

### Vollkorn <sup>(25)</sup>

Hnojivo dodávané asi v 6 formách, z toho 3 formy jsou s přidáním hořčíku.

### GVH NPK <sup>(25)</sup>

Jde o hnojivo dodávané firmou Istrochem v sedmi formách. Dusík v tomto hnojivu je obsažen ze 70 % ve formě amonné, 75 % fosforu je ve formě vodorozpustné. Hnojivo je vhodné k základnímu hnojení i pozdějšímu přihnojování. Nedoporučuje se k rostlinám citlivým na chlór.

## **B) Hnojiva tříslložková KAPALNÁ**

### Lovosol

Lovosol je vícesložkové hnojivo, obsahující 12 % N, 8 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a 9,5 % K<sub>2</sub>O. Je to roztok fosforečnanů draselných, močoviny a dusičnanu draselného. Hnojivo je určeno především pro zahrádkáře a je spotřebováno beze zbytku, díky čemuž nezasoluje půdu a je možné ho používat ve sklenících a pařeništích <sup>(15)</sup>. Aplikuje se postřikem na listy a výrobcem je Lovochemie Lovosice <sup>(25)</sup>.

### Hydropon <sup>(15)</sup>

Koncentrát živného roztoku obsahující všechny základní prvky, a to ve formě dusičnanů fosforečnanů a síranů. Stopové prvky jsou přítomny v chelátové formě (kromě bóru a molybdenu). Hydropon je vyráběn ve třech verzích, ale všechny obsahují minimálně 2,1 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Hnojivo je určeno k hydroponickému pěstování rychlené zeleniny a květin. Používá se též při přihnojování pokojových a zahradních rostlin.

### **2.5.3. Efektivní využívání fosforečných hnojiv**

Efektivní využití je závislé na mnoha podmínkách <sup>(25)</sup>:

#### 1. samotném fosforečném hnojivu

Rozhodující je dávka fosforu, kterou hnojivo obsahuje a její přístupnost pro rostlinu. Záleží i na úpravě hnojiva, jestli je granulované nebo práškové a nakonec i na jeho chemických

vlastnostech. Výsledkem pokusů bylo dokázáno, že se využití hnojiv pohybuje mezi 10 - 15 %. Převážnou část si berou rostliny z půdních zásob a to kolem 90 %.

## 2. půdních vlastnostech

To znamená na pH, teplotě a vlhkosti. Neméně důležité jsou chemické a biologické vlastnosti půdy (obsah živin, obsah dalších kationtů a organických látek a s tím spojená mikrobiální činnost).

A. Na *kyselých* půdách je nutno upravit půdní pH alespoň na hodnotu 5, která dovoluje vznik fosforečnanů vápenatých. Do kyselých půd je možné doporučit Thomasovu moučku, dikalciumfosfát, hyperfosfáty. Na půdách extrémně kyselých se nedoporučuje hnojit fosforem do zásoby.

B. Na půdách *neutrálních a alkalických* se doporučuje hnojit hnojivy s vodorozpustnou složkou (superfosfáty).

## 3. způsobu zapracování hnojiva do půdy

Fosforečná hnojiva by se měla okamžitě zaorávat a to nejlépe s dalšími organickými hnojivy. Organická hnojiva zvyšují využitelnost fosforu a zaorání pomáhá pomalejší přeměně fosforu do nerozpustných forem.

## 4. vlastnostech hnojené plodiny

Některé rostliny jsou schopné přijímat fosfor i z méně rozpustných forem. Množství fosforu ovlivňuje i růst půdní mikroflóry, u některých rostlin se při nedostatku fosforu snižuje příjem vzdušného dusíku, kvůli omezené tvorbě hlízkových bakterií.

Nutností přihnojení je kontrola obsahu kadmia v hnojivu, u nás je dávka limitována na 50 g Cd na 1 tunu  $P_2O_5$ . Na půdách s velkým obsahem kadmia je nutno používat hnojiva téměř s nulovým obsahem. Při hnojení se nesmí překročit průměrná dávka kadmia 3 g na hektar za rok, u jednorázového hnojení 9 g na hektar za rok <sup>(25)</sup>.

### 3. OBNOVITELNÉ ZDROJE FOSFORU A JEJICH ZPRACOVÁNÍ

Recyklace fosforu dnes ještě není tak důležitá, ale její důležitost se každým rokem zvedá, jelikož zásoby fosfátů máme asi na sto let. Přestože sto let je dlouhá doba, tak nutnost recyklace fosforu rychle vzrůstá. Klesá kvalita ložisek a ložiska obsahují velké množství látek, které zhoršují jejich zpracování (hořčík - Mg) nebo aplikaci (kadmium, uran). Ve vývoji jsou techniky, které by měly při vysoké kvalitě a malé ceně odstraňovat dané kovy a to ekologicky. Ovšem odstraňování těchto kovů zvedá cenu, která vedle zvedající se poptávky po fosfátech v rozvojových zemích má pozitivní vliv na výzkum a vývoj recyklačních technik. A zároveň je zjištěno, že obsah fosforu v povrchových vodách se zvedá a to především díky vyplavování fosfátů z polí.

#### 3.1. Organická a statková hnojiva

První možností jak snížit těžbu fosfátů je větší využívání organických a statkových hnojiv.

Do statkových hnojiv řadíme hnojivé hmoty a materiály, které mají biologický původ. Jsou nejen zdrojem živin, ale i humusotvorné hmoty. Na tvorbě humusu se podílí statková hnojiva až 40 %. Obsah živin ve statkových hnojivech je závislý na druhu hnojiva a jakosti surovin, z kterých bylo hnojivo vytvořeno <sup>(1)</sup>.

Význam organických hnojiv, jak uvádí Vostal <sup>(32)</sup>:

1. Organická hnojiva jsou zdrojem organických látek, energie a života pro rostliny i půdní mikroflóru. Půda dlouhodobě nehnojená organickými hnojivy ztrácí úrodnost.

2. Organická hnojiva zvyšují biologickou aktivitu, což napomáhá vstřebávání většího množství látek z průmyslových hnojiv. Zvýšení se pohybuje mezi 12 - 15 %.

3. Organická hnojiva ovlivňují sorpční a iontovýmenné procesy v půdě. Vznikající humusové látky vykazují až 7krát vyšší sorpční schopnost než minerální koloidy.

4. Organická hnojiva nahrazují cca 40 % mineralizovaných organických látek v půdě.

5. Půdy dlouhodobě hnojené organickými hnojivy mají vyšší obsah humusu a to napomáhá lepšímu provzdušnění půdy a lepšímu přijímání vody.

6. Organická hmota zvyšuje neutralizační schopnost půdy.

7. Mají obvykle vliv na detoxikaci škodlivých sloučenin a těžkých kovů.

8. Kvalitní organická hnojiva jsou pohotovým zdrojem rostlinných živin, proto zvyšují kvalitu a výnosy plodin i bez použití průmyslových hnojiv.

K organickému hnojení používáme několik základních typů hnojiv <sup>(32)</sup>:

1. Chlévský hnůj

2. Kejdu

3. Močůvku

4. Zaorávání slámy

5. Zelené hnojení

6. Kompost

### **3.1.1. Chlévský hnůj**

Směs výkalů, steliva a zbytků krmiv, která opouští stáj, se nazývá chlévská mrva. Uzráním chlévské mrvy na hnojišti vzniká chlévský hnůj. Produkce chlévské mrvy záleží na druhu zvířat, jejich krmení a druhu podestýlky. Proces zrání mrvy představuje kvašení, hnití, při kterém se látky přeměňují na jiné látky kvalitativního složení. Největší intenzita rozkladu látek probíhá za přístupu vzduchu. Proto je kvůli snížení ztrát nutné vzduch vytěsnit, toho se v praxi dosahuje pomocí maximálního vrstvení hnoje (minimálně 3 m). Při dobré péči by neměly ztráty přesáhnout 30 %. U klasických nezpevněných polních hnojišť se ztráta organických látek pohybuje mezi 50 - 60 %. Kromě ztrát na organických látkách dochází i k ztrátám na živinách. U dusíku asi 30 - 40 %, u fosforu 10 % a u draslíku 20 %. Při dobrém skladování by se velká část těchto živin měla zachytit v jímce na močůvku. Hnojení hnojem se hodí především na rostliny s delší vegetační dobou (okopaniny, pícniny). Naopak z hlediska kvality produkce nelze doporučit aplikaci hnoje pod sladovnický ječmen a len <sup>(32)</sup>.

Tabulka č. 2: Průměrné složení chlévského hnoje

ukazatel	skot	koně	ovce	drůbež
sušina	24,0	25,0	25,0	31,0
organické látky	17,0	20,0	20,0	25,0
N celkový	0,48	0,65	0,85	2,80
P	0,11	0,13	0,14	1,25
K	0,51	0,52	0,66	1,23
Ca	0,37	0,21	0,25	0,25 - 1,00
Mg	0,08	0,11	0,12	0,06 - 0,08

Zdroj: upraveno podle Richtera, Římovského<sup>(27)</sup>

Dusík je v hnoji obsažen ze 70 % v organické a z 30 % amoniakální formě. Fosfor je obsažen v labilních organických látkách. Hnůj také obsahuje cca 20 – 30krát více C než N. Velmi kvalitní hnoje mají poměr asi 17 : 1<sup>(27)</sup>.

### 3.1.1.1. Výroba chlévského hnoje

Chlévský hnůj jde vyrábět dvěma způsoby, a to za horka nebo za studena<sup>(26)</sup>:

#### ➤ Výroba chlévského hnoje za studena

Postup spočívá v urovnání chlévské mrvy do bloků na co nejmenší ploše a její okamžité utužení, ovlhčení a zakrytí. Za studena může být chlévský hnůj vyráběný na různých místech:

1. *Ve stáji* na hluboké podestýlce.

Zde se vyrábí hnůj s malými ztrátami a odpadá nepříznivé působení povětrnostních podmínek, denní odklizení mrvy. Mrvu nám utužují sama zvířata. K nevýhodám patří větší spotřeba slámy a při nevhodné manipulaci velké ztráty dusíku.

2. *Na přírodním hnojišti*, za předpokladu kvalitní pravidelné údržby.

Nevýhodou je nákladné budování hnojiště.

3. *Na polním hnojišti*.

Nevýhodou je každodenní odvoz mrvy a náklady na výrobu hnojiště.

### ➤ Výroba chlévského hnoje za horka

Chlévská mrva se ukládá do bloků stejně jako za studena, ale neutužuje se a nechá se několik dní načechraná. Působením okolních podmínek stoupne teplota na 55 – 60 °C, což trvá asi 3 - 6 dní. Poté se mrva utuží, aby se zastavilo rozkládání látek za vyšších teplot.

Podmínkami správného průběhu zrání mrvy za horka jsou:

- dostatečná počáteční vlhkost,
- pravidelná kontrola teploty,
- dobré utužení mrvy.

Touto metodou vzniká vysoce prokvašený hnůj, avšak kvůli velkým ztrátám na organické hmotě se tento způsob téměř nepoužívá. Použití teplé výroby hnoje se omezuje prakticky jen na chovy, kde se vyskytují infekční nemoci.

Rozklad organických látek nemá na hnojišti proběhnout úplně, ale měl by být zastaven v určité rovnováze k rozkladným produktům. Toho se dosáhne cca za 2 - 3 měsíce<sup>(27)</sup>.

#### **3.1.1.2. Použití hnoje**

Optimální dávky hnoje se nedají přesně určit, záleží na pěstované rostlině od 9 - 40 t na hektar. Doba mezi hnojením by neměla být delší než 3 roky. Má-li být hnůj plně využit, musí být kvalitně rozmetán a ihned zaorán do půdy. Chlévským hnojem by se mělo hnojit zásadně na podzim. Ideální je zaorávka hnoje s PK hnojiv<sup>(26)</sup>. Procentuální využití živin se pohybuje u látek NPK 25 – 15 – 40 v prvním roce, 15 - 10 - 20 v druhém roce a v dalších dvou letech dále klesá<sup>(1)</sup>.

#### **3.1.2. Kejda**

Při roštovém nebo volném ustájení zvířat bez podestýlky je vyráběna kejda. Jde o směs pevných a tekutých výkalů hospodářských zvířat. Kvalitní kejda je srovnatelná s ostatními statkovými hnojivy. U nás se kejda kvůli nedostatečným znalostem personálu a nedostatečnému technickému vybavení moc nevyrábí, ale v západních zemích zaujímá dominantní místo. U nekvalitní kejdy se nedoporučuje využití u brambor a řepy. Nejvhodnější aplikace nekvalitní kejdy je kukuřice. Výhodné je také používání kejdy se zaorávkou slámy či zeleným hnojením<sup>(32)</sup>. Kvalitní kejda je vysoce hodnotné organicko-minerální hnojivo, spojující vlastnosti hnoje a živin z průmyslových hnojiv.

Denní produkce kejdy závisí na dodržování obsahu vody, kategorii zvířat, jejich krmení, stáří a také na způsobu odklizení a skladování. U kejdy skotu se doporučuje obsah sušiny 7,5 %, u prasat 7,2 % <sup>(26)</sup>.

Tabulka č. 3: Průměrné složení živin v kejdě v % čerstvé hmoty

druh kejdy	sušina	org. látky	N	P	K	Ca	Mg
skot	7,5	5,5	0,4	0,1	0,40	0,1	0,04
prasata	7,2	6,0	0,6	0,13	0,27	0,2	0,05
drůbež	15,0	10,5	1,0	0,30	0,40	1,0	0,10
chlév. hnůj	22,0	17,0	0,5	0,11	0,51	0,4	0,05

Zdroj: upraveno podle Richtera, Římovského <sup>(27)</sup>

O kvalitě kejdy rozhoduje poměr C : N, a ten je od 4 – 8 : 1 . Poměr ovlivňuje rychlost přeměny organických látek v půdě. V kejdě obsažené živiny představují značnou úsporu financí, které by bylo nutno věnovat nákupu minerálních hnojiv <sup>(26)</sup>.

### 3.1.2.1. Skladování kejdy

Podmínkou kvalitního skladování je dostatečná skladovací jímka, umožňující dostatečnou dobu skladování (6 měsíců). Tato doba skladování zároveň zaručuje nulový infekční potenciál. Během skladování kejdy se dusíkaté organické kyseliny rozkládají a tím nemůžou být toxické pro rostliny. Nutné je při uskladnění kejdu neustále homogenizovat, k tomu se používají ponorové vrtulové míchače <sup>(27)</sup>.

### 3.1.2.2. Použití kejdy

Na rozdíl od hnoje, kejda má pouze dvouletou účinnost. Pokud je možné kejdu dobře dávkovat je dobré kejdou hnojit každý rok, jelikož dokáže plně zastat průmyslová hnojiva u některých rostlin. Kejda se aplikuje k různým rostlinám, čas aplikace a množství záleží na konkrétní rostlině. Dnes se již upouští od aplikace rozstříkem kejdy a to z důvodů snížení ztrát čpavkového dusíku a snížení ekologických a hygienických rizik <sup>(26)</sup>.



### 3.1.3. Močůvka

Močůvka je stájovým dusíkato-draselným hnojivem. Je to v podstatě rozložená moč ustájených zvířat více nebo méně zředěná vodou <sup>(5)</sup>. I když močůvka přispívá ke snížení spotřeby průmyslových hnojiv, tak se jí zde věnováno nebude, jelikož nemá vliv na snížení spotřeby fosfátů.

### 3.1.4. Zaorávání slámy

Zaorávání slámy lze z výživářského hlediska doporučit zejména v případě, když je nedostatek statkových hnojiv. O efektivnosti toho způsobu rozhoduje především úroveň rozdrcení a rozprostření slámy po pozemku i kvalita zaorání. Dobrým krokem je přihnojení dusíkem, což zvýší rozklad slámy v půdě <sup>(32)</sup>. Pro optimální průběh mineralizace je nutné upravit poměr C : N na 20 – 30 : 1, čehož dosáhneme přidáním asi 8 - 12 kg dusíku na tunu slámy. Velmi vhodná je aplikace dusíku pomocí močůvky nebo kejdy <sup>(26)</sup>.

Tabulka č. 4: Průměrné chemické složení slámy v %

druh slámy	sušina	org. látky	N	P	K	Ca	Mg	C:N
obilnin	86	82	0,45	0,09	0,79	0,24	0,06	80 - 100
kukuřičná	85	80	0,48	0,16	1,26	0,32	0,14	60 - 80
řepková	84	80	0,56	0,11	0,85	0,81	0,16	60 - 80
luskovin	86	80	1,33	0,16	1,07	0,91	0,16	20 - 25

Zdroj: upraveno podle Richtera, Římovského <sup>(27)</sup>

Sláma obsahuje asi 80 % organických látek a je cennou surovinou při tvorbě trvalého humusu. K zajištění optimálního zapracování slámy je nutné prvně slámu pořezat nebo podrtit. Slámu nejlépe využijí plodiny, které jsou běžně hnojeny hnojem. Jsou to především silážní a krmné plodiny <sup>(27)</sup>.

### 3.1.5. Zelené hnojení

Zeleným hnojením se zabývá Vostal <sup>(32)</sup>, rozumí jím způsob organického hnojení, při němž se do půdy zaorává vyprodukovaná hmota rostlin, které byly pěstovány k tomuto účelu. Plodiny pro zelené hnojení se pěstují ve formě podsevů, meziplodin, výjimečně ve formě hlavních plodin. Nejčastějšími meziplodinami jsou hořčice, řepice a řepka. Nejčastějším podsevem je jetel plazivý. Zelené hnojení se používá samovolně nebo v kombinaci s ostatními statkovými hnojivy.

Zelené hnojení jako podsev, je pracovně výhodné, protože odpadá samotná příprava půdy. Je využíváno v oblastech s nižším množstvím srážek, kde je pro strniskové plodiny kratší vegetační doba. Nevýhodou je nižší výnos krycí plodiny.

Zelené hnojení je používáno především při nedostatku organických hnojiv anebo na pozemcích, kam je ztížena doprava organických hnojiv. Zelené hnojení se dále používá při nevhodném sledu plodin v osevním postupu jako přerušovač. V neposlední řadě je zelené hnojení vhodné pro zabránění vymývání živin do spodních vod.

Z dlouhodobých poznatků je zjištěno, že pokud je zelené hnojení používané jako hlavní organické hnojení, musí být doplněno pravidelnou zaorávkou slámy. U zeleného hnojení je také nutné respektovat snášenlivost určitých rostlin.

Zelené hnojení používáme především pod okopaniny a krmné plodiny, kterým jím nahrazujeme nedostatek hnoje. Při srovnatelné zaorávce dosahujeme 60 – 100 % účinnosti hnoje a to podle druhu pěstované plodiny.

Zelené hnojení zaoráváme na těžkých půdách (20 cm) a lehčích (25 cm i více). Technologie zaorávky závisí na nadzemním obsahu biomasy, době zaorávky, výšce porostu a zrnitostním složení půdy. Nízký porost lze zaorávat přímo, vyšší porost se nejprve musí uválet ve směru orby, bujný porost je nutno před zaoráním rozdrtit cepovými sklízeči.

Využívání zeleného hnojení by mohlo mít vliv na snížení spotřeby přírodních fosfátů a to především snížením úniků látek do podzemních vod.

### 3.1.6. Kompostování

Richter, Římovský <sup>(27)</sup> charakterizují komposty jako směs organických látek a zeminy, oživenou užitečnou půdní mikroflórou, v níž probíhají humusotvorné procesy. Komposty

umožňují zpracování velkého množství organických surovin a to nejen z vlastní farmy (sláma, plevy, znehodnocená krmiva, kůra a listy stromů, ...). K nim se přidávají anorganické hmoty (zemina, rybníční bahno, popel, ...), mikrobiologický a živinný substrát (kejda, hnůj,...) a vápenné hmoty. Obsah organické hmoty nejčastěji volíme mezi 10 – 20 %. K vápnění používáme 1 – 3 % hmotnostního podílu uhličitanu vápenatého. Poměr C : N by měl být 20 – 30 : 1.

Kompostoviště se dělá tak, aby dno bylo skloněno k jímce a mohlo bránit úniku závadných látek. Kompost se zakládá vrstvením organické hmoty s chlěvskou mrvou (hnojem, kejdou) a zeminou. Chlěvská mrva slouží jako očkovací látka a nesmí na ní nikdy přijít vápno. Vápníme organickou hmotu nebo zeminu <sup>(27)</sup>.

Technologie kompostování musí zajistit dostatečné provzdušnění, optimální teplotu (55 °C) po dobu alespoň 3 týdnů a homogenitu všech složek. Při poklesu teploty nastávají nepříznivé podmínky pro mikroorganismy. Častým důvodem bývá nedostatek kyslíku nebo nadměrná vlhkost. Nedostatky odstraníme překopávkou kompostu. Termín a počet překopávek je závislý na rozkladu organické hmoty <sup>(27)</sup>.

Kompost je zralý, když tvoří tmavou, kyprou, drobtovitou hmotu bez zápachu, ve které nelze rozeznat suroviny, z nichž byl kompost vytvořen. Kyselý, hnilobný zápach nebo pach po čpavku je znakem špatné kvality kompostu <sup>(27)</sup>.

Dobrý kompost obsahuje 45 % vody, 20 % i více organických látek, z nichž je 40 – 50 % humifikovaných. Obsah živin je variabilní a kolísá v závislosti na výchozích surovinách <sup>(27)</sup>.

Tabulka č. 5: Obsah živin v kompostu

kvalita kompostu	org. látky %	% v sušině			
		N	P	K	Ca + Mg
výborný	nad 50	2,0	0,65	1,25	4,5
uspokojivý	30	0,3 - 1,0	0,2	0,8	2,5 - 3,5
špatný	8	0,1	0,1	0,2	1,5

Zdroj: upraveno podle Richtera, Římovského <sup>(27)</sup>

Dávky kompostu ke hnojení volíme podle nároku pěstovaných plodin od 20 - 100 t/ha, nejčastěji však kolem 35 t/ha. Kompostem nelze půdu přehnojit a lze aplikovat na podzim i

na jaře. Náklady na výrobu kompostu jsou limitovány surovinami, velikostí kompostoviště, vhodným nakladačem na překopávání<sup>(27)</sup>.

Organická hnojiva nejsou pro půdy většinou dostatečným hnojením, ale jejich základní faktor je v podpoře využití průmyslových hnojiv.

Šíření kalu a živočišného hnoje na zemědělské půdě vždy bylo a zůstane, nejjednodušší strategií pro recyklaci živin a význam této cesty je uznán po celou dobu historie zemědělství<sup>(4)</sup>.

Organická hnojiva jsou z větší části hnojivy vnitřního koloběhu zemědělské výrobní jednotky. Hnojiva obsahují velké množství vody a poměrně malou koncentraci živin, jejich výhoda je především v tom, že obsahují organické látky a živiny, ze kterých v půdě vzniká humus a půdní zásoba živin. Hlavním artiklem jsou kořenové zbytky rostlin, které jsou zaorávány zpět do půdy. V produkci organických hnojiv je hlavním limitním faktorem produkce stájových hnojiv a ztráta hnojiva při skladování<sup>(32)</sup>.

### **3.2. Kostní moučka a technologie zpracování kostního kalu**

Druhou možností snížení spotřeby fosfátů je využití fosforu v kostech.

Především využívání kostní moučky. Kostní moučka jsou nahrubo namleté kosti zvířat. Moučka je používána jako organické hnojivo s pomalým uvolňováním látek a to především fosforu. Kostní moučka je také výborným zdrojem vápníku. Aby mohla být moučka rostlinami využita, potřebuje velké množství bakterií a mikrobů v půdě. K výrobě moučky sloužil přístroj - drtič kostí, který kosti namlel. Kostí musely být vyvařené a vysušené, teprve poté bylo možné je namlet na jemný prášek. Kostní moučka se používá od roku 1790, dnes je ovšem nahrazena průmyslovými hnojivy, a to především z etických a hygienických důvodů. Problémem moučky byl často velký obsah těžkých kovů především olova<sup>(40)</sup>.

Řešením zpracování kostí je metoda přeměny kostního odpadu na hydroxyapatit pomocí chemických metod. Následující metoda je založena na výrobě kostních kalů. Nebyl rozpoznán žádný rozdíl mezi kostmi hovězího či vepřového dobytka. Typické složení kostních kalů můžeme vidět v tabulce č. 6<sup>(17)</sup>.

Tabulka č. 6: Chemické složení kostních kalů

druh kalu	složení (% hmotnost)				
	voda	fosfor	vápník	tuky	proteiny
z hovězích kostí	7,07	14,12	25,8	2,37	20,38
z vepřových kostí	6,53	14,09	22,8	3,13	24,04
z vepřových kýt	7,06	13,98	20,6	2,89	18,69
střední kostní kal	7,00	14,08	38,39	2,98	14,29

Zdroj: upraveno podle Krupa-Zuczek <sup>(18; sec. in 17)</sup>

Kostní kal se žihá při teplotách v rozpětí 600 - 950 °C po dobu 3 hodin. Spalování probíhá v peci s elektrickým topením za přístupu vzduchu. Získaný produkt je homogenní surovinou, pokud jde o jeho chemické složení a chemické vlastnosti. To usnadňuje jeho zpracování <sup>(17)</sup>.

Kowalski et al. <sup>(17)</sup> uvádí výzkum, který prokázal, že v kostním odpadu z masového průmyslu je přibližně 14 % fosforu, což je obsah fosforu, který je typicky používaný pro výrobu kyseliny fosforečné a obsah vápníku je 23 %. Produkt (popel), který je možné získat, je právě složen z velké části z hydroxilapatitu a má jen malý obsah sodíku, hliníku a křemíku. Výzkum ukázal, že získané krystalické produkty jsou velmi podobné tvarem i velikostí zrna a proto by měli jít velmi snadno roztrždit. Teprve při teplotě 950 °C byly zachyceny mírně roztavené krystaly.

Tento postup je zatím ve fázi vývoje, ovšem jeho další výzkum by mohl být značným přínosem pro snížení spotřeby fosfátů.

### 3.3. Zpracování odpadních vod a kalů

Další možností získání fosfátů je recyklace fosforu z odpadních vod a živočišných odpadů.

Od nedávné minulosti se snažíme drasticky snížit těžbu zdrojů kvůli záchraně globálního ekosystému. V poslední době jsou předmětem zkoumání zdroje fosforu, jelikož fosfor lze již dnes považovat za vzácnou surovinu. Poptávka po fosforu stagnuje v průmyslově vyspělých zemích, ale roste v zemích rozvojových především Číně a Indii.

Jelikož 80 % fosfátů se spotřebovává na výrobu průmyslových hnojiv, nelze fosfor jednoduše nahradit. S nenahraditelností fosforu roste význam jeho recyklace. Dnes již existují postupy pro obnovu fosforu z odpadních vod a kalů, popřípadě i z popelu. Existují různé postupy pro každý z materiálů, ale jen málo z nich bylo realizováno ve velkém měřítku a proto je důležitý další výzkum a vývoj. Mnohé z procesů, které musí proběhnout, jsou velmi složité, a proto potřebují rozsáhlé procesní inženýrství a tím i další procedurální krok. To znamená větší úsilí a vysoké nároky na obsluhu. Velká část zkoumaných procesů vytváří produkty, které by mohly být použity v průmyslu i zemědělství. S ohledem na dostupnost těchto fosfátů se odhaduje recyklační potenciál na 17 – 40 % vzhledem k současnému použití minerálních hnojiv v Německu. Až dosud je k prodeji jen málo recyklovaných fosfátů a to díky tomu, že neexistuje linka, která by byla schopná pokrýt své vlastní náklady. Ale je třeba očekávat, že cena fosfátů na světových trzích poroste, kvalitní rudy jsou již vytěženy a možnosti pro jejich použití rostou. Technologie potřebné k recyklaci fosforu jsou nové a významné snížení investičních nákladů je možné, protože proces podléhá dalším inovacím <sup>(19)</sup>.

Jelikož se fosfáty stávají nedostatkovým zbožím, snažíme se přijít na způsoby jejich recyklace. Velké množství fosfátů uniká do kanalizací měst. Čištění vody může mít dvě výhody. Získávají se tak fosfáty pro průmysl a tím se snižuje jejich těžba a zároveň se snižuje unikání emisí fosforu do vody. Je jasné, že i přes recyklaci se nelze vyhnout vyčerpání přírodních fosfátů, ale recyklace by ho mohla alespoň zpomalit. Jelikož je fosfor soustředěn v několika málo zemích, stává se postupně strategickou surovinou. Jaký je vliv recyklace na chudé a bohaté země? Bohaté země mají půdy dobře zásobené fosforem, ale chudé ne, proto se musí více spoléhat na těžbu fosfátů. Z toho hlediska je pro rozvojové země recyklace fosforu v bohatých zemích krátkodobě velmi výhodná, ale z hlediska dlouhodobého je špatná pro oba typy zemí, jelikož obě budou muset čerpat ze zásob bohatých zemí <sup>(33)</sup>. Goeller, Weinberg <sup>(9; sec. in 33)</sup> tvrdí, že zemědělství bude neúnosně nákladné, pokud se společnost bude muset spoléhat na nízký obsah fosforu. V typickém prostředí vyspělých zemí s koncentrovanou výrobou a moderními technologiemi k čištění odpadních vod, se zdá recyklace fosforu z vod a kalů velmi výhodná. Recyklace sice není schopná zabránit vyčerpání ložisek, ale mohla by v budoucnu s lepšími technologiemi nahradit těžbu a tím přispět k zachování zemědělství. V rozvojových zemích je dnes odebráno z půdy při sklizni stále více fosforu, než je do půdy dodáváno. To může způsobit problémy v zemědělství v oblastech subsaharské Afriky <sup>(33)</sup>. I když se pomocí

biotechnologických opatření, například pomocí geneticky zdokonalené plodiny, snažíme zvýšit potenciál pro vyšší produktivitu, nemůže produktivitu plně využít, když je půda vyčerpána od živin <sup>(29; sec. in 33)</sup>. V roce 1960 činila spotřeba hnojiv rozvojových zemí 12 % celkové spotřeby, v roce 2001 už to bylo 60 %. Vliv zavedení recyklace fosforu v bohatých zemích, se nutně nemusí projevit zlepšením situace v chudých zemích, a to z několika důvodů. Ceny určují bohaté země a nedá se odhadnout růst populace v chudých zemích a tlak na nutnost rychlého zvýšení produkce bez ohledu na dlouhodobou údržbu. Vývoj technologie pro recyklaci fosfátu je nedílnou součástí budoucího zemědělství <sup>(33)</sup>.

### **3.3.1. Vhodné technologie recyklace fosforu**

#### **3.3.1.1. Technologie separace a recyklace fosforu**

Ve všech případech je fosfor převáděn do nerozpustné fáze. To může být nerozpustná anorganická sůl, biomasa aktivovaného kalu nebo biomasa umělých mokřadů. Nerozpustné fosforečnany jsou poté skladovány, spalovány nebo použity jako hnojivo, jsou-li ze směsi odstraněny patogeny a toxické látky <sup>(10)</sup>.

#### **3.3.1.2. Odstraňování fosforu z odpadní vody srážením**

Odstranění fosforu z odpadních vod srážením se používá především v čistíčkách odpadních vod. Na srážení se používají především trojmocné soli železa a hliníku a dvojmocné soli železa a vápníku. Nejzajímavější je srážení vápnem, protože vznikají soli snadno biodostupné pro rostliny. Aplikujeme-li srážení v čistírnách, existují tři vhodná místa na aplikaci srážedla. Prvním místem je nátok před usazovací nádrží, srážedlo se aplikuje do surové odpadní vody. Dalším místem je nátok v aktivační zóně před dosazovací nádrží nebo nátok do aktivační zóny. Srážením v aktivní zóně podporujeme sedimentaci a kvality kalu. A posledním místem je separátní reaktor na odtoku z čistírny. Vzniklá sraženina se separuje, nejčastěji membránovou filtrací a poté skladuje. Nejlepší srážecí metodou je terciální srážení v separátoru a zároveň je u něj i nejmenší spotřeba chemikálií. Avšak terciální srážení je také nejdražší z důvodu pořízení nového zařízení <sup>(10)</sup>.

#### **3.3.1.3. Zvýšené biologické odstraňování fosforu**

Při tomto čištění dochází k odstranění fosforu inkorporací do biomasy. Fosfor je pak odstraňován s přebytečným kalem, obsahujícím okolo 2 % P. Při využití určitých

polyfosfátakumulujících bakterií, které zvyšují akumulaci fosforu v buňkách lze dosáhnout 10 % zastoupení fosforu v sušině <sup>(10)</sup>.

Výhodou je nízká solnost vyčištěné odpadní vody a lepší odvoditelnost aktivovaného kalu. Nevýhodou je jeho obtížná kontrola a řízení, které je závislé na vhodném poměru přitékajícího fosforového znečištění a obsahu snadno rozložitelného substrátu v odpadní vodě <sup>(10)</sup>.

#### **3.3.1.4. Krystalizace fosforu**

Tato technologie je založená na krystalizaci fosforečnanu vápenatého na krystalizačních jádrech, kterými jsou většinou částice písku ve fluidním reaktoru. Nejslibnější krystalizační technologií je ovšem tvorba struvitu, který lze následně recyklovat a využít jako žádané hnojivo <sup>(10)</sup>.

#### **3.3.1.5. Ostatní technologie**

##### ➤ Využití kalů

V přebytečném kalu, odstraněném v čističkách odpadních vod, je 2 – 10 % P v sušině. V zemích, kde není velký dohled nad obsahem těžkých kovů, se odvodněné kaly zpracovávají Simon N-Viro procesem, kde se odvodněný kal stabilizuje a hygienizuje při 52 °C a následně zpracuje v kompostárnách. Dalším způsobem je sušení kalu do granulí a využití v zemědělství <sup>(10)</sup>.

##### ➤ Filtrace

Využití filtrace předpokládá převedení fosforu do pevné fáze, např. chemická sraženina nebo biomasa. Nejčastěji se používá mikrosítová filtrace. Filtrace je převážně zaměřena na separaci nerozpuštěných látek, odstranění fosforu je jen vedlejší produkt <sup>(10)</sup>.

##### ➤ Adsorpce

Využíváme sorbenty s vysokou selektivitou, které obsahují zpravidla kationty Fe, Ca a Al, jejichž interakce s fosforečnany vede např. k tvorbě minerálů, hydroxylapatitu a vivianitu. Pomocí adsorpce lze očekávat vysoké snížení koncentrace fosforečnanů v původní surovině <sup>(10)</sup>.



➤ Umělé mokřady

V mokřadech se fosfor odstraňuje nepřímo, neboť je nutrientem pro růst mokřadních rostlin. Mokřady jsou zpravidla nízkonákladová řešení s malou náročností na obsluhu. Mokřady jsou určeny k odstranění fosforu z vody, ale nepředpokládají následnou recyklaci <sup>(10)</sup>.

➤ Magnetické odstranění fosforu

Odstranění se používá při terciálním dočištění, kdy fosforečnany vysrážené vápnem krystalizují na magnetitu a zesilují magnetické vlastnosti partikulí. Částice jsou pak odstraněny v indukovaném magnetickém poli <sup>(10)</sup>.

### 3.3.1.6. Identifikace vhodných zdrojů pro recyklaci fosforu

Tabulka č. 7: Fosfor v prostředí a v přírodních a antropogenních látkách (wt% P)

životní prostředí		přírodní materiály		antropogenní látky	
vzduch	0,00	rostliny	0,05 – 1,0	beton	0,01 - 0,05
mořská voda	0,0001 - 0,001	lidské tělo	1,0	okenní sklo	< 0,01
dešťová voda	0 - 0,001	krev	0,04	popílek	4,0 - 9,0
vyvřeliny	0,1	kosti	12,0	tepané železo	0,1 - 0,2
fosfátové rudy	10,5 - 15,0	zuby	8,0	ocel	0,02 - 0,05
půda	0,02 - 0,50	kravské mléko	0,1	čistírenský kal (sušený)	2,6
meteority	0,2	pivovarské kvasnice	1,8		

Zdroj: upraveno podle Holby <sup>(10)</sup>

Z uvedené tabulky č. 7 je vidět, že pro recyklaci se nejvíce hodí odpadní vody, čistírenský kal a dnové sedimenty <sup>(10)</sup>.

### 3.3.1.7. Separace fosforu u zdroje odpadních vod

Fosfor přítomný v odpadních vodách má původ povětšinou v moči a fekáliích. Proto potenciál recyklace fosforu má i svá hygienická rizika. Jednou z výhod využití je ovšem nižší obsah těžkých kovů oproti jiným zdrojům <sup>(10)</sup>.

### 3.3.1.8. Recyklace ve formě struvitu

Struvit má složení  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Z potenciálních technologií recyklace fosforu se jeví nejslibněji, protože má excelentní hnojící vlastnosti. Ve světě již dnes existuje řada výroben, které získávají struvit z kalové vody v čistírnách. Současné studie se zabývají především ekonomikou získávání struvitu, neboť v odpadních vodách je velmi málo hořčíku pro efektivní krystalizaci <sup>(10)</sup>.

## 3.3.2. Kaly z čistíček odpadních vod

Městské odpadní vody jsou stále považovány za hlavní obnovitelný zdroj fosforu. Podle odhadů do nich každý z nás denně vypouští 2 - 3 g P. Sedimentační kaly v čistíčkách obvykle drží velkou část fosforu v organické formě, a tak je možné je aplikovat přímo na půdu pokud neobsahují velký obsah znečišťujících látek (těžkých kovů). Pokud jsou přidána srážecí činidla před primární i sekundární fází je 70 – 90 % fosforu odstraněno do kalu. Při použití i během fází je možné odstranit 80 – 95 % P. Tyto metody mají velkou spotřebu chemických činidel, proto se začínají používat i biologické metody odstranění fosforu. Z konvenčních kalů je možné odstranit asi 20 – 40 % P. V biologických procesech záleží odstranění fosforu na množství kyslíku v kalu. Vznikají i procesy kombinující chemické a biologické úpravy. Některé tyto procesy byly vyvinuty s ohledem na dovybavení čistíček odpadních vod, jiné na náhradu stávajícího systému. Tyto procesy vedou k odpadním vodám, které jsou téměř bez fosfátů <sup>(22)</sup>.

Fosfor je také možné odstraňovat pomocí *aktivních filtrů*. V poslední době je zaváděno odstranění na základě *ocelářské strusky*. Filtr byl instalován na Waiuku, má 10 částí a zabírá rozlohu 30 000 m<sup>2</sup> a má hloubku 0,5 m. Denně filtrem proteče 2 000 m<sup>3</sup> vody. Průměrné odstranění fosforu činí 75 %, což znamená 1,23 g P na 1 kilogram strusky. Fosfor, který se zachytává na strusce je z velké části anorganický a to až z 97 %. Bylo zjištěno, že rozhodující pro absorpci P je amorfní oxid-hydroxid železitý. Pro filtr je

optimální neutrální pH. Nevýhodou toho způsobu odstranění P je, že se zatím nenašel kvalitní způsob obnovení aktivní strusky <sup>(23)</sup>.

### 3.3.3. Krystalátor DHV

Krystalátor je fluidní typ krystalizátoru pro zpracování odpadních vod. Vhodný materiál je fluidně udržován ve vzhledu tak, aby na něm mohla probíhat krystalizace. Pro krystalizaci je nutné udržovat dostatečnou dávku činidla (křemičitého písku) a pH. Při vhodných podmínkách je krystalizace vysoce selektivní. Rostoucí částice jsou pravidelně z krystalátoru odstraňovány. Hlavní výhodou krystalátoru je schopnost vytvořit velmi čisté, téměř suché granule. V krystalátoru jsou sloučeny čtyři kroky koagulace, flokulace, separace a odvodnění. Vzhledem k tomu, že vzniklé granule jsou téměř bez vody je vyloučené problematické odvodnění <sup>(20)</sup>.

Krystalátor lze použít na velké množství solí. Fosfáty jsou odstraňovány ve formě bezvodého struvitu. Krystalátor by měl být spolehlivou technologií na snížení sekundárních odpadů a to především kalů z odpadních vod <sup>(20)</sup>.

V roce 2005 byl v USA u firmy pracující s mléčnými výrobky instalován první krystalátor, určený k odstranění fosfátů. I přes způsob čištění vody pomocí aktivovaného kalu zůstává ve vodě velké množství fosfátů. Fosfáty jsou odstraňovány v krystalizátoru, který zpracovává aktivovaný kal. Krystalizátor je vyplněn křemičitým pískem, na kterém po přidání vápna fosfáty krystalizují. Ve Wisconsinu byla tato technologie přijata jako inovativní způsob snížení spotřeby fosforu <sup>(20)</sup>.

### 3.3.4. Recyklace fosforu v různých zemích světa

Ve *Velké Británii* se odhaduje, že by se recyklací fosforu dalo nahradit až 50 % potřebného fosforu, a to zpracováním 25 % odpadních vod a 15 % procent živočišných kalů <sup>(4)</sup>.

Ukázalo se, že látky vznikající při tradičních způsobech srážení pomocí železa a hliníku, jsou velmi těžko zpracovatelné současnou technologií. Tyto látky požadují na další úpravu nadměrné energetické vstupy a zásahy do výrobního procesu. V nových procesech se snažíme získávat fosfor v lepších formách, a to ve formě fosforečnanu vápenatého nebo struvitu. Plného rozsahu struvitových procesů využívají provozy v *Nizozemí* a *Japonsku*.

V Nizozemí se používá krystalátor DHV a srážení telecího hnoje do struvitu. V Japonsku se využívá srážecí proces v Osace. Struvit vychází z těchto jednotek ve formě lehce zpracovatelných granulí. V granulích je jen velmi malý obsah těžkých kovů. Oba produkty jsou snadno filtrovány a nevyžadují žádné sušení. Přetrvávají pochybnosti o hodnotě struvitu pro průmysl, protože je těžké si představit jeho transformaci na jiné deriváty. Recyklace fosforu do fosforečnanu vápenatého je prováděna již v několika zemích a to především jako zotavení fosfátu z odpadních vod. Pelety vzniklé při recyklaci obsahují 5 – 10 % vody a 5 – 15 % fosforu. Závody, které jsou postavené v Nizozemí a Velké Británii využívají DHV Krystalátor. V *Austrálii* a Japonsku využívají vlastní fluidní zařízení. Vápenaté fosforečnany nejsou typicky krystalickými produkty, jsou spíše amorfní. Krystalizace v daných zařízeních je složitý proces a ani chemické ani fyzikální vlastnosti nejsou plně pochopeny. Krystalizace fosforečnanu je o to náročnější, že to není jedna typická molekula, ale potenciálně velké množství různých sloučenin. Z hlediska fosfátového průmyslu je fosforečnan vápenatý ideální formou pro další zpracování. V některých případech fosforečnan obsahoval vysoké množství organických látek, které by mohly být problémem. A je potřeba je odstranit kalcinací. Dnes je hlavně potřeba, aby vznikla harmonie mezi vodním a fosfátovým hospodářstvím, tím by mohl vzniknout relativně bohatý zdroj fosforu pro budoucnost <sup>(4)</sup>.

### **3.3.5. Projekt SUSAN**

Projekt vznikl v Německu v roce 2004. Projekt se zabývá uzavřeným koloběhem živin, především fosforem. Díky činnosti grémia vznikl v roce 2006 projekt SUSAN v rámci EU, zaměřený na získávání fosforu z odpadních vod a kalů. Pokusy o recyklaci fosforu však probíhaly jinde už předtím. V roce 2008 vyrobila jedna rakouská firma 200 t hnojiva z recyklovaného fosforu. Zpočátku se agrotechničtí odborníci obávali, zda hnojivo z recyklovaného fosforu rostliny přijmou. Při testování, které proběhlo na polích i ve sklenících se však ukázaly tyto obavy zbytečné <sup>(7)</sup>.

Zařízení v Leobenu (Rakousko) denně zpracovává několik tun kalů. Ty jsou nejprve páleny a tím se ničí škodlivé látky, například zbytky farmak. V další fázi se k popelu přidávají látky obsahující chlor, směs se zahřeje na 1 000 °C a tím se odstraňují těžké kovy. Těžké kovy přejdou do formy plyných chloridů a jdou ze směsi odstranit klasickými postupy. Výsledkem je látka obsahující více než 90 % původního fosforu.

I když na konci procesu zůstávají v recyklátu stopová množství kadmia, uranu či mědi, jde o množství hluboko pod zákonnou normou <sup>(7)</sup>.

Kromě snahy získat z tekutých odpadů více fosforu, se stále zkoumá zhospodárnění tohoto procesu a snížení spotřeby potřebné energie. Dosažení teploty 1 000 °C vyžaduje poměrně velkou spotřebu fosilních paliv. Jinou metodou získávání fosforu je čistě chemický postup. Kde se fosfáty nejprve rozpouští v kyselině, a pak se z roztoku separují těžké kovy a sulfidy <sup>(7)</sup>.

### 3.3.6. Procesy odstraňování fosforu z kalů

V *Japonsku* je preferovaným způsobem odstraňování kalů jejich spalování. Proto se fosfor získává z popela. Kaly získané při biologickém odstranění fosforu obsahují průměrně 7 – 10 % P v sušině. Kaly se obvykle spalují při teplotě 670 °C. Bylo zjištěno, že je možné získat sražený fosfát pomocí chloridu železitého, ale při procesu je nutné udržovat stabilní teplotu mezi 30 - 55 °C. I když spalování kalů je velmi nákladné, nelze na tuto alternativu zanevřít. V *Japonsku* byl vyvinut proces Kurita, který je podobný jako DHV a CSIR. Proces Kurita je vyvinut k odstranění fosfátů ze sekundárně vyčištěné vody. V reaktoru jsou jako krystalizační zárodky použity částice tvrdého fosfátu. Tvrdí se, že zbytkový obsah fosfátu ve vodě je pod 1 mg P na litr <sup>(21)</sup>.

V *jižní Africe* (proces CSIR) byla vyvinuta fluidní lože pro krystalizaci, zatím pouze v laboratorním měřítku. Fosfáty se odstraňují jako hydroxyapatit nebo struvit a je odstraněno až 90 % P <sup>(21)</sup>.

Při společném výzkumu Itálie a Španělska byl vyvinut třístupňový proces na biologické úrovni. Tuhý komunální odpad (potravinový) je přidáván k primárnímu kalu. Anaerobní fermentace poskytuje mastné kyseliny, které slouží jako zdroj uhlíku pro efektivní biologické odstraňování nutrietů (BON). Krok BON probíhá v kapalně fázi, zatímco pevná fáze je dále zpracovávána anaerobním vyhníváním. Odpadní voda je na fluidní loži, kde krystalizuje hydroxyapatit a struvit na křemenném písku. Účinnost odstranění fosforu je 52 – 87 %. Tato technologie byla zatím vyzkoušena pouze v laboratořích <sup>(21)</sup>.

Proces RIM-NUT odstraňuje z odpadní vody fosfátové ionty a amoniak. Tento proces zahrnuje dvě fáze výměny iontů, pomocí dvou sloupců pryskyřice katexu a dvou sloupců pryskyřice anexu. Katex odstraňuje amonné ionty, zatímco anex odstraňuje fosfát. Získané

částice jsou odvedené do usazovací nádrže, kde se upraví poměr N : P. Odstranění fosfátu má účinnost 95 % <sup>(21)</sup>.

Proces Phosnix je založen na krystalizaci struvitu z vody bohaté na fosfát. Voda je přiváděna do reakční věže, kde se přidá hydroxid sodný a chlorid hořečnatý. Kde ve fluidním vzhledu krystalizuje struvit. Odebírané pelety mají zbytkovou vlhkost kolem 10 %. Obsah látek ve struvitu je 5,3 % dusíku, 13,3 % P a 11,5 % Mg <sup>(21)</sup>.

Systém vyvinutý v Austrálii je zatím možný jen v laboratorních podmínkách. Je založený na provzdušnění přítomnosti kyseliny sírové. Poté se přidají vápenné ionty ve formě sádry. Na pohyblivém lůžku v reaktoru poté vznikají krystaly po dobu až 2 hodin. Dávkování sádry je takové, aby po čištění odcházelo maximálně 0,3 mg P na litr. Tento proces je díky tomu schopen vypořádat se i s vodou obsahující velké množství fosforu <sup>(21)</sup>.

Mnoho procesů je stále ve fázi vývoje, avšak jejich brzkému zavedení nebrání ani tak technická, jako spíše ekonomická povaha problému <sup>(21)</sup>.

## 4. ZÁVĚR

V současnosti zájem o obnovitelné zdroje roste a stává se celosvětovým trendem. Využívání obnovitelných zdrojů ve všech oblastech je důležité proto, že je šetrné k životnímu prostředí. Všeobecně se očekává vyčerpání zásob přírodních fosfátů a to v horizontu padesáti maximálně sta let. Následně by vznikly problémy s nedostatkem fosforu v půdách a z toho plynoucí nedostatek zemědělských produktů, resp. potravin pro lidstvo. Zvýšení využívání obnovitelných zdrojů fosforu by bylo velkým přínosem. Obnovování fosforu není však jednoduchou záležitostí.

V mé práci jsem se snažil splnit zadané cíle, zjistit předpokládaný vývoj zásob přírodních fosfátů a jejich nahrazení pomocí recyklace. V práci je nastíněný aktuální stav fosfátových rud a předpokládaný vývoj recyklačních technologií a jejich vliv v budoucnosti.

V práci byl přiblížen fosfor jako jedna z hlavních makrobiogenních prvků a byly ukázány jeho základní vlivy na rostliny. Práce rozdělila zdroje fosforu na současné a obnovitelné. K současným zdrojům fosforu patří apatit, fosforit a guáno. Práce se také zabývala těžbou fosforu, jeho zpracováním a složením rud. Neopomněla ani výrobu základních látek (kyselina fosforečná, fosfor) a fosforečných hnojiv. Fosforečná hnojiva byla rozdělena podle obsahu živin na jednosložková a vícesložková, podle skupenství na pevná a kapalná, která jsou dále kategorizována.

Základem práce ovšem byla recyklace fosforu z obnovitelných zdrojů a snížení jeho těžby. V práci byly ukázány klasické metody obnovování fosforu jako výroba organických hnojiv a kostní moučky, ale i moderní metody zpracování odpadních vod a kalů jako využití fluidních reaktorů, aktivních filtrů a dalších.

Tato práce prokázala, že lze využít velké množství fosforu získaného pomocí recyklace, avšak tento jev se nemusí plně projevit v nejbližší budoucnosti, jelikož se nedá určit, jaký dopad bude mít na spotřebu a využívání fosfátových rud.

Otázkou tak zůstává, co nastane po vyčerpání zásob fosfátových rud a jestli jsou obnovitelné zdroje dostačujícím zdrojem pro zásobení zemědělství. Recyklací by mělo dojít ke zpomalení vyčerpání fosforečných rud a postupné nahrazení těžby fosfátů recyklací.

Na základě mé práce, bych doporučil recyklaci fosforu pomocí klasických způsobů, kterými jsou zvyšování používání organických a statkových hnojiv a využití kostní moučky.

Myslím si, že práce by mohla posloužit k získávání přehledu recyklačních technologií fosforu. V práci je i kvalitně zpracován přehled současných recyklačních technologií.

Na samotný závěr bych chtěl říct, že budu nadále sledovat vývoj v oblasti fosforečných hnojiv a jejich zdrojů, neboť mě zajímá udržitelnost statusu quo, při snižování kvality a zásob fosforečných hnojiv.



## 5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1) BAIER, Jan. *Abeceda výživy rostlin*. 1. vydání. Praha : Státní zemědělské nakladatelství, 1962. 250 s.
- 2) BENREDJEM, Zahia; DELIMI, Rachid; KHELALFA, Assia. Cadmium extraction from phosphate ore. Effect of microwave. *Effect of microwave. Arabian Journal of Chemistry*. 2011, p. 1-5
- 3) BÜCHNER, Werner, et al. *Průmyslová anorganická chemie : Důležité suroviny a meziprodukty*. 1. vydání. Praha : SNTL Nakladatelství technické literatury, 1991. 568 s. ISBN 80-03-00638-4
- 4) DRIVER, John. Phosphates recovery for recycling from sewage and animal wastes. *Phosphates recovery*. 1998, No. 216, p. 17-21
- 5) DUCHOŇ, František; HAMPL, Jan. *Agrochemie : Úvod do studia chemie užití v rostlinné výrobě*. 2. vydání. Praha : Československá akademie zemědělských věd, 1962. 431 s.
- 6) FLOHROVÁ, Alena. *Důsledky nedostatečného hnojení*. Praha : Ústav zemědělských a potravinářských informací, 1996. 48 s.
- 7) Fosfor lze recyklovat z více než 90 procent. 2009. Dostupný z WWW: <<http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/75845/fosfor-lze-recyklovat-z-vice-nez-90-procent>>
- 8) Global Distribution of Phosphate Reserves. 2009. Ranking America. Dostupný z WWW: <<http://rankingamericawordpress.com>>
- 9) GOELLER, H. E.; WEINBERG, H. M. *The age of substitutability*. 1976, Science 191, No. 4228, p. 683-389
- 10) HOLBA, Marek. Vhodné technologie recyklace fosforu z povrchových a odpadních vod. *ASIONEWS*. 2010, č. 51, s. 12-16
- 11) HOVORKA, F. *Technologie chemických látek*. 1. vydání. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. Průmysl fosforu, ISBN 80-7080-588-9
- 12) HUNDEBOL, Soren. *Method of removing cadmium from raw phosphate*. Brumbaugh, Graves : Donohue & Raymond, 1986

- 13) HRBKOVÁ, Eva. *Apatit*. Olomouc, 2007. Dostupný z WWW:  
 <[http://studentka.sms.cz/index.php?P\\_id\\_kategorie=7630&P\\_soubor=%2Fstudent%2Findex.php%3Fakce%3Dprehled%26typ%3D%26cat%3D74%26idp%3D%26detail%3D1%26id%3D3560%26view%3D1%26url\\_back%3D%3E](http://studentka.sms.cz/index.php?P_id_kategorie=7630&P_soubor=%2Fstudent%2Findex.php%3Fakce%3Dprehled%26typ%3D%26cat%3D74%26idp%3D%26detail%3D1%26id%3D3560%26view%3D1%26url_back%3D%3E)>
- 14) JÄGER, Lubomír; HEGNER, Pavel. *Kvalita tuhých průmyslových hnojiv*. 1. vydání. Praha : SNTL Nakladatelství technické literatury, 1987. 228 s.
- 15) KALINA, Miroslav. *Kapalná hnojiva*. Lovosice : Lovochemie, 1995. 22 s.
- 16) KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I. : Chemický průmysl, koroze, konstrukční materiály, technické plyny, anorganické a organické produkty, dřevo, zpracování uhlí, úprava paliv*. 2. vydání. Brno : VUTIUM, 2001. 218 s. ISBN 80-214-1875-3
- 17) KOWALSKI, Zygmunt, et al. The Possibilities of Obtaining Hydroxyapatite from Meat Industry. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*. 2008, Vol. 486, p. 282-290. ISSN 1542-1406
- 18) KRUPA-ZUCZEK, K. *Receiving Phosphoric Acid from Bone Sludge from Meat Industry*. Doctor's thesis, Cracow University of Technology, 2007
- 19) MONTAG, David; GETHKE, Katrin; PINNEKAMP, Johannes. Protecting the Phosphorus Resource by Phosphorus Recycling in Wastewater Treatment Plants. In . Aachen : Institute of Environmental Engineering, RWTH Aachen University, 2008. 1 p.
- 20) NIEMANS, Ronald; GIESEN, Andreas. The Crystalactor : Efficient water treatment without waste. In . Amersfoort, The Netherlands : Gateway to solutions, 2005. 8 p.
- 21) Phosphate removal & recovery from wastewaters. *Phosphates recovery*. 1998, No. 213, p. 30-39
- 22) POVONDRA, Pavel; ULRYCH, Jaromír. *Základy úpravnictví a separace minerálů*. 1. vydání. Praha : Státní pedagogické nakladatelství, 1988. 105 s.
- 23) PRATT, C.; SHILTON, A. Active slag filters - simple and sustainable phosphorus removal from wastewater using steel industry byproduct. In *Water Science & Technology - WST*. New Zealand : IWA Publishing, 2010. p. 1713-1718
- 24) RICHTER, Rostislav. *Půdní úrodnost*. 1. vydání. Praha : Institut výchovy a vzdělávání Ministerstva zemědělství České republiky, 1996. 36 s.

- 25) RICHTER, Rostislav; HLUŠEK, Jaroslav. *Průmyslová hnojiva, jejich vlastnosti a použití*. 1. vydání. Praha : Institut výchovy a vzdělávání Ministerstva zemědělství České republiky, 1996. 52 s. ISBN 80-7105-121-7
- 26) RICHTER, Rostislav; KUBÁT, Jaromír. *Organická hnojiva, jejich výroba a použití*. 2. vydání. Praha : Ústav zemědělských a potravinářských informací, 2003. 56 s. ISBN 80-7271-133-4
- 27) RICHTER, Rostislav; ŘÍMOVSKÝ, Karel. *Organická hnojiva, jejich výroba a použití*. 1. vydání. Praha : Institut výchovy a vzdělávání Ministerstva zemědělství České republiky, 1996. 40 s.
- 28) RODRIGUEZ, D., et al. *Phosphorus nutrition and water stress tolerance in wheat plants*. 1996, J. Plant Nutrition, 19, No. 1, p. 29-39
- 29) SANCHEZ, P. A. Soil fertility and hunger in Africa. 2002, Science 295, No. 5562, p. 2019-2020
- 30) ŠAFARČÍKOVÁ, Simona; KOUŘIL, Milan. *Živiny v krajině*. České Budějovice : DAPHNE ČR - Institut aplikované ekologie, 2006. Dusík, fosfor, 16 s.
- 31) TROJAN, Miroslav; KUČLER, Milan. *Technologie anorganických výrob*. 1. vydání. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1988. 230 s.
- 32) VOSTAL, Josef. *Základy výživy a hnojení hlavních plodin*. Praha : Agrofert, 1994. 94 s.
- 33) WEIKARD, Hans-Peter; SEYHAN, Demet. Distribution of phosphorus resources between rich and poor countries : The effect of recycling. *Ecological economics*. 2009, No. 68, p. 1749-1755
- 34) WICHTERLE, Kamil. *Anorganická technologie: vybrané kapitoly*. Ostrava : Vysoká škola báňská – Technická univerzita v Ostravě, 2008. 89 s.

#### WWW STRÁNKY

- 35) *Apatit* [online]. [2011-06-17]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Apatit>>
- 36) *Fosfor* [online]. [2011-06-12]. Dostupný z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Fosfor>>
- 37) *Fosforečná hnojiva* [online]. [2011-06-05]. Dostupný z WWW: <[www.multip-agro.cz/index\\_soubory/fosforecna\\_hnojiva.doc](http://www.multip-agro.cz/index_soubory/fosforecna_hnojiva.doc)>

- 38) *Guáno* [online]. [2011-06-04]. Dostupný z WWW:  
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Guano>>
- 39) *Chemie a technologie sloučenin fosforu* [online]. [2011-06-30]. Dostupný z WWW:  
<[http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/pt1/Chemie\\_a\\_technologie\\_sloucenin\\_fosforu.pdf](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt1/Chemie_a_technologie_sloucenin_fosforu.pdf)>
- 40) *Kostní moučka* [online]. [2011-06-15]. Dostupný z WWW:  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/Bone\\_meal](http://en.wikipedia.org/wiki/Bone_meal)>
- 41) *Ložiska nerud* [online]. [2011-06-06]. Dostupný z WWW:  
<[http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska\\_nerud.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_nerud.html)>
- 42) *Průmyslové technologie* [online]. [2011-06-22]. Dostupný z WWW:  
<[fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/ptu/pt\\_uvod2.doc](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/ptu/pt_uvod2.doc)>
- 43) *Výživa a hnojení rostlin - Apatity* [online]. [2011-06-04]. Dostupný z WWW:  
<[http://www.agrokrom.cz/texty/HNOJENI/skripta\\_Richter/VR\\_hnoj\\_fosforecna\\_apatity.pdf](http://www.agrokrom.cz/texty/HNOJENI/skripta_Richter/VR_hnoj_fosforecna_apatity.pdf)>
- 44) *Výživa a hnojení rostlin - Hyperfosfát* [online]. [2011-06-20]. Dostupný z WWW: <  
[http://www.agrokrom.cz/texty/HNOJENI/skripta\\_Richter/VR\\_hnoj\\_fosforecna\\_hyperfosfat.pdf](http://www.agrokrom.cz/texty/HNOJENI/skripta_Richter/VR_hnoj_fosforecna_hyperfosfat.pdf)>