

Možnosti odstranění fosforu na komunálních čistírnách odpadních vod

Iveta Kotzurová, ASIO TECH, spol. s. r. o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno, email:
kotzurova@asio.cz

Marek Holba, ASIO TECH, spol. s. r. o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno

Souhrn

V současné době jsou srážení a zvýšené biologické odstraňování fosforu jedinými způsoby odstranění fosforu z odpadních vod. Vzhledem ke zvyšujícím se cenám fosforových komodit je vhodné uvažovat o recyklaci fosforu, kdy jedna z možností nabízí odstranění fosforu formou sorpce a jeho následnou recyklaci z eluátu. Srovnání několika sorbentů pro sorpci fosforu z komunálních odpadních vod bude předmětem příspěvku.

Klíčová slova: fosfor, čistírna odpadních vod, sorpce

Summary

At presents, precipitation and enhanced biological phosphorus removal are the only ways of phosphorus removal from wastewater. Due to the increasing price of phosphorus commodities, phosphorus recycling should be considered. Phosphorus can be removed via sorption and its subsequent recycling from the eluate. The comparison of some sorbents for sorption of phosphorus from municipal wastewater will be the subject of this paper.

Key words: phosphorus, wastewater treatment plant, sorption

Úvod

Postupný úbytek světových zásob fosforu, jeho zvyšující se cena a také problematika eutrofizace vodních toků jsou v posledních letech jedny z hlavních témat diskutovaných v oblasti životního prostředí. Povinnost recyklace fosforu z odpadních vod, které jsou považovány za velmi významné zdroje fosforu ve vodách, nám zatím stávající legislativa neukládá, do budoucna lze však počítat s jejím zpřísněním. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. [1] neudává limitní odtokovou koncentraci fosforu pro ČOV do 2000 EO, proto na těchto čistírnách většinou nedochází k dostatečnému odstraňování fosforu a ty se pak stávají výraznými „bodovými“ zdroji fosforu v recipientu. Typické a běžně používané metody pro odstranění fosforu na komunálních čistírnách jsou chemické srážení a zvýšené biologické odstraňování. Obě tyto metody dokážou být dostatečně účinné za předpokladu správně nastavených podmínek. Na čistírnách, kde nelze dosahovat optimálně nízkých koncentrací, které by neohrožovaly recipient, by měl být fosfor odstraňován dodatečně v terciálním stupni čištění.

Způsobů recyklace fosforu na komunálních čistírnách odpadních vod je již ve světě používáno několik – především srážení ve formě struvitu či recyklace z popílku po spalování kalu. Potenciál pro terciální dočištění odtoku z čistíren odpadních vod by mohla mít právě sorpce, pro kterou jsou vhodné velmi nízké koncentrace nerozpuštěných látek na odtoku z ČOV a přítomnost fosforu nejlépe ve formě fosforečnanů.

Vývoj nových sorpčních vysokokapacitních přírodních materiálů, často se specificky modifikovaným povrchem nanočásticemi oxidů kovů, se stal předmětem mnoha studií [2 – 9]. Běžná je snaha využívat pro tento účel levné odpadní materiály, jako je biouhel, struska, odpady ze stavební činnosti, apod. Součástí tohoto příspěvku je srovnání potenciálu vybraných přírodních materiálů pro odstranění fosforu a jejich porovnání se sorpčními vlastnostmi vybraných průmyslových a námi vyvíjených sorbentů.

Využití odpadních a jiných materiálů pro sorpci fosforu

V posledních letech bylo dosaženo velkého pokroku ve vývoji vysokokapacitních low-cost sorbentů určených primárně k sorpci fosforu. V rámci literární rešerše byly porovnávány sorpční vlastnosti různých přírodních materiálů s potenciálem využití pro sorpci fosforu z odpadních vod, viz Tabulka č. 1.

Velmi početnou skupinou vyvíjených sorbentů se staly sorbenty práškové. Jejich aplikace ve větším měřítku však s sebou nese řadu technických problémů, jako je složitá manipulace, zanášení kolon aj., proto je vhodnější uvažovat o materiálech s vyšší zrnitostí, popř. granulované s velikostí částic v řádech alespoň milimetrů - a to i za předpokladu nižší sorpční kapacity. Předchozí výzkum ukázal, že obsah hliníku, železa a vápníku v materiálu má pozitivní vliv na sorpci fosforečnanů a materiály bohaté na tyto prvky vykazovaly lepší adsorpční kapacity [2]. Prvním příkladem je cement s vysokým obsahem hlinitanu vápenatého (až 50%). Tento levný stavební materiál byl použit jako surovina k výrobě tepelně dehydratovaných granulí (dále jen THACs). Studii bylo zjištěno, že optimální teplota pro přípravu cementových granulí byla 600 °C, přičemž byly získány granulace o velikosti 0,6 – 1,5 mm, poskytující velkou adsorpční kapacitu pro fosforečnan - 49,1 mgP/g, vykazující vysokou počáteční rychlost adsorpce. Mechanismem tohoto procesu byla především chemisorpce a srážení fosfátů na povrchu adsorbentu [2].

Dalším materiálem testovaným pro sorpci fosforu byl granulovaný hydroxid železitý (FHO), který byl připraven srážením v průmyslovém měřítku a následně granulován s použitím polyvinylalkoholu jako pojiva (poměr práškového pojiva / FHO byl 0,6). Maximální adsorpční kapacita dle modelu Langmuirovy izotermy činila 56,18 mgP/g při pH = 7±0,2. Testování probíhalo také na reálné odpadní vodě v průtokových kolonách. Kapacita sorbentu se vzhledem ke konkurenci ostatních iontů snížila, přesto se účinnost odstranění pohybovala i po dvou měsících okolo 90 %. Tento sorbent je také schopen účinné regenerace, která je možná roztokem 2 M NaOH s účinností kolem 94 % [3]. Materiálem schopným regenerace byl také pyrit kalcinovaný v dusíkové atmosféře při 600 °C. Tento sorbent se vyznačuje porézní strukturou, mezi sulfidy železa nejvyšší chemickou aktivitou a vysokou účinností pro odstraňování stopového množství fosforečnanů ve vodných roztocích. Účinnost odstraňování fosforečnanů byla 96,2 % při počáteční koncentraci roztoku 0,5 mg/l. Účinné odstraňování zde probíhá díky Fe(OH)₃, který nevratně adsorbuje fosforečnan a vytváří sraženiny na povrchu. Ty mohou být odstraněny a regenerovány roztokem 0,1 M HCl a 0,5 M Na₂SO₃ [4].

Při testování drceného recyklovaného betonu ve frakci 2 – 5 mm bylo dosaženo více než 90% účinnosti odstranění fosforu při použití koncentrací typických pro odpadní vodu. Modelovou analýzou byla zjištěna sorpční kapacita 6,88 mgP/g. Experimenty naznačily, že mechanismem byla povrchová fyzikální elektrostatická přitažlivost následovaná chemickým srážením. Autoři studie uvádí, že polovina fosforu adsorbovaného na povrch by mohla být dostupná pro znovuzískání nebo by po dalším rozdrcení mohla být použita přímo jako doplněk hnojiva [5]. Kal vznikající v úpravách pitných vod (z angl. drinking water treatment-alum sludge, tedy DWT-AS) je dalším odpadním low-cost materiálem, který byl studován pro svůj potenciál odstranění množství fosforu z odpadních vod. Jeho maximální sorpční kapacita dosahovala 6,21 mgP/g při pH = 5 [6].

Další sorbent zahrnut do tohoto porovnání byl připraven mokrou impregnací vápníku na surový biochar (dále jen Ca-BC) za normálních podmínek. Charakterizace biohlu ukázala hojné zastoupení vápníku ve formě Ca(OH)₂ spojený s povrchem biohlu a různé funkční skupiny spojené s vápníkem a fosforem. Ca-BC se vyznačoval vyšší adsorpční schopností vůči fosforu než surový biohul. Kinetický model pseudo-druhého řádu a Freundlichova izoterma se zdály být nejvhodnější pro popis adsorpce a predikují chemisorpční interakci na povrchu Ca-BC. Maximální adsorpční kapacita dosáhla 13,6 mgP/g [7].

Přírodní opuka patří do skupiny sedimentárních hornin křemičitanu vápenatého, vznikající z jemných částic usazených na mořském dně, zbytků drobných mořských organismů apod. Nachází se zejména ve východní Evropě a na území Ruska. Po kalcinaci při vysokých teplotách vzniká materiál s velkou sorpční kapacitou vůči fosforu. V tomto případě po kalcinaci při 1000 °C, byla sorpční kapacita velmi vysoká, až 119 mgP/g materiálu. Autoři studie uvádí, že chemické složení takto upravené opuky,

skládající se primárně z SiO_2 a CaCO_3 , by nemělo být nebezpečné pro životní prostředí a obsah těžkých kovů by měl být stejný jako u většiny zemědělských půd. Avšak v případě využití nasyceného materiálu pro zemědělské účely je třeba brát v úvahu její schopnost těžké kovy zachycovat [8]. Modifikovaný klinoptilolit (získaný modifikací LaCl_3) vykazoval potenciál pro účinnou sorpci fosforu. Experimentální výsledky ukázaly, že adsorpční kapacita klinoptilolitu se po úpravě významně zvýšila, byla 3x vyšší než u přírodního klinoptilolitu a dosahovala 1,49 mgP/g s účinností odstranění až 98,38% [9].

Sorbent	Specifikace	Max. sorpční kapacita (mg P/g)	Velikost částic (mm)
THACs	Hlinitanové cementové granule dehydratované při 600°C	49,1	0,6 - 1,5
FHO	Granulovaný hydroxid železitý	56,18	1,4 - 1,7
Kalcinovaný pyrit	Kalcinace pyritu při 600 °C v dusíkové atmosféře	1,75	0,063 - 0,074
Recyklovaný beton	Odpadní stavební materiál	6,88	2 - 5
DWT - AS	Kal z úpravny vod	6,21	< 0,7
Ca - BC	Připraven mokrou impregnací Ca na surový biochar	13,6	*
Opuka	Kalcinace surové opuky při 1000°C	119,6	0 - 0,5
Klinoptilolit	Přírodní zeolit	0,65	*
Klinoptilolit - La^{3+}	Klinoptilolit modifikovaný roztokem LaCl_3	1,49	*

* údaj nebyl uveden

Tabulka 1 - přehled sorpčních kapacit vybraných odpadních a jiných materiálů [2 – 9]

Autoři výše zmíněných studií se vesměs shodují na tom, že je důležité podrobněji studovat možnosti regenerace a využití sorbentu v zemědělství. Při použití materiálu pro sorpci fosforu z odpadních vod je však také nutno uvažovat o případné sorpci těžkých kovů, perzistentních organických látek a jiných polutantů. Vyhláška ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů udává kritéria obsahu těchto polutantů, znečišťujících a rizikových látek [10]. Analýza použitého sorbentu z tohoto hlediska ovšem proběhla jen v některých studiích pouze okrajově. Snaha o regeneraci sorbentu byla úspěšná pouze u FHO a kalcinovaného pyritu.

Vybrané přírodní, průmyslové a modifikované sorbenty

Pro porovnání sorpčních vlastností jednotlivých materiálů v rámci našeho výzkumu bylo vybráno několik sorbentů z řad přírodních materiálů komerčně používaných pro sorpci fosforu (Sorbent1 a Sorbent2). Dále průmyslové sorbenty (Sorbent3 – Sorbent7), které se sice vyznačují vysokými sorpčními kapacitami a rychlostmi odstraňování polutantů, vedle fosforu se na ně však budou sorbovat i jiné polutanty, jako např. těžké kovy. Poslední skupinou jsou materiály vyvíjené v rámci tohoto výzkumu (Sorbent8 – Sorbent10).

Sorbent1 je průmyslově vyráběným sorbentem na přírodní bázi. Jedná se o křemičitan vápenatý, vyznačuje se velkým specifickým povrchem a silnou schopností redukovat bakterie. Velikost částic se pohybuje mezi 2 – 6 mm. Maximální sorpční kapacita je udávána 12 mgP/g. Podle prodejce může být

tento materiál po nasycení použit okamžitě v zemědělství jako účinné hnojivo, a to jak díky vysokému obsahu jak fosforu, tak i vápníku a křemíku. Sorbent2 je granulovaný materiál určený k sorpci fosforu, složený z více než 90 % z přírodního apatitu. Výrobce uvádí sorpční kapacitu kolem 6 mgP/g sorbentu a důležitost dodržovat dobu kontaktu při testování v koloně alespoň 6 hodin.

Sorbent3 je polyesterový gel v hydroxidové formě o velikosti částic 300 – 1200 μm . Jelikož se nejedná o selektivní sorbent, je zde velká pravděpodobnost kompetice s jinými ionty, tedy dochází ke snížení sorpční kapacity vůči fosforu. Regenerace tohoto sorbentu je možná 4 - 6% roztokem NaOH. Sorbent4 je makroporézní pryskyřice na bázi polystyrenu primárně určen pro selektivní sorpci arsenu. Kromě toho je tento sorbent schopen sorbovat fosforečnany a křemičitany, ale je také schopen vázat organické látky jako taniny, ligniny, záporně nabitě uranové komplexy, aj. Regenerace je možná roztokem NaOH a NaCl v poměru 1:1. Sorbent5 je filtrační materiál na bázi oxidu železitého, který byl získán recyklací kalu po úpravě vod. Je určen především pro sorpci arsenu a dalších těžkých kovů. Velikost granulí se pohybuje v rozmezí 0,5 – 4 mm. Sorbent6 je směsný granulát selektivně aktivních adsorbentů, který byl vyvinut speciálně pro odstraňování znečišťujících látek z odtoku dešťové vody. Používá se k odstranění především arsenu, fosforu, těžkých kovů či některých organických polutantů. Výrobce uvádí sorpční kapacitu vůči fosforu 12 – 16 mgP/g sorbentu, záleží ovšem na přítomnosti konkurenčních iontů. Těžké kovy by měly být na sorbent vázány z velké části nevratně. Sorbent7 je vysokokapacitní granulát na bázi hydroxidu železa, používaný převážně na odstranění těžkých kovů, ale i jiných kontaminantů včetně fosforu.

Sorbent 8 je materiál na bázi biouhlu, který byl modifikován oxidem vápenatým. Sorbent 10 je základní matrice křemičitanu vápenatého a sorbent 9 vznikl modifikací této matrice ferrihydritem. Během vývoje proběhlo mnoho pokusů o modifikaci nejrůznějších materiálů a právě matrice křemičitanu vápenatého se jevila jako velmi slibný materiál. Naopak pokusy s opukou, zeolity, struskou a pískem neposkytly dostatečně stabilní materiál – nedocházelo k účinné fixaci částic na materiálech a částice se poté z povrchu materiálu uvolňovaly.

Výsledky a diskuze

Srovnání vlastností jednotlivých sorbentů v laboratorním měřítku bylo provedeno na základě metodiky Záborská a kol. [11]. Jedná se o testy chemické rovnováhy, kinetiky sorpce při různých pH, adsorpční izotermy a průnikové křivky na koloně. Koncentrace fosforu byla stanovena pro všechny experimenty spektrofotometrickou metodou s molybdenanem amonným podle ISO 6878 2004. Při testování s reálnou odpadní vodou budou stanovovány a porovnávány také jednotlivé frakce fosforu uvedené v této normě. Výsledky testů pro jednotlivé sorbenty jsou uvedeny v Tabulce č. 2.

Principem testu kinetiky sorpce při různých pH bylo stanovit pokles koncentrace fosforu v časových intervalech po 5, 15, 30, 60, 180, 360 minutách a 24 hodinách kontaktu roztoku se sorbentem. Na základě výsledků byla stanovena doba poklesu koncentrace fosforu na polovinu při optimálním pH. Tyto hodnoty ukazují značné rozdíly mezi jednotlivými sorbenty. Oba přírodní sorbenty (Sorbent1 a Sorbent2) potřebují pro účinnou sorpci dodržet delší doby kontaktu a to až několik hodin, což výrobce sorbentů uvádí. Naopak průmyslové sorbenty se vykazují velmi vysokou rychlostí odstraňování fosforu. Pro srovnání Sorbent3 vykazuje až 100x vyšší rychlost odstraňování než Sorbent1.

Maximální sorpční kapacita byla vypočtena na základě výsledků testu stanovení adsorpční izotermy (Freundlich, Langmuir). Test spočívá ve stanovení rozdílu koncentrací po 24 hodinovém kontaktu sorbentu s roztoky o různých počátečních koncentracích. Průmyslové sorbenty vykazovaly opět několikanásobně lepších výsledků než sorbenty přírodní. Je nutno dodat, že test probíhal na modelových vodách, což jsou roztoky fosforečnanů o předepsaných koncentracích. Test tedy není ovlivněn kompeticí jiných iontů. V reálných odpadních vodách konkurenční ionty očekáváme, tedy sorpční kapacita vůči fosforu se bude snižovat.

Kolonový test s kontinuálním dávkováním umělé nebo reálné odpadní vody slouží ke stanovení doby průniku a sorpční kapacity testovaných materiálů. Test probíhá ve skleněné koloně s fritou, naplněnou sorbentem, do které je pomocí laboratorního peristaltického čerpadla kontinuálně přiváděna testovaná voda o známé koncentraci a při konstantním povrchovém zatížení. Koncentrace fosforu na odtoku

z kolony je stanovována každých 24 hodin po dobu, dokud nedojde k úplnému nasycení sorbentu v koloně, tj. koncentrace na přítoku a odtoku z kolony se vyrovnají. Sorpční kapacita sorbentu je následně vypočtena na základě těchto koncentrací při známém konstantním průtoku.

	Sorbent	t _{1/2} (min) *	pH	Navážka (g)	Max. sorpční kapacita (mgP/g) – izoterma**	Sorpční kapacita (mgP/g) – kolonový test	Velikost částic (mm)
Přírodní	Sorbent 1	360,4	7,5	2	13,8	0,85	2 – 5
	Sorbent 2	215,4	7	5	5,8	2,6	2,5 – 8
Průmyslové	Sorbent 3	3,6	7,5	0,5	40,6	5,26	0,3 – 1,2
	Sorbent 4	9,7	7,5	0,5	83,1	-	0,36 – 0,38
	Sorbent 5	27,1	8	0,5	31,6	-	0,5 – 2
	Sorbent 6	114,9	5,5	0,5	79,3	7,57	0,5 – 2
	Sorbent 7	61,3	7	1	40,5	44,1	0,5 – 2
Modifikované	Sorbent 8	-	6,5	2	198,7	-	-
	Sorbent 9	22	6,5	1	95,2	-	-
	Sorbent 10	36	6,5	1	73,0	-	-

* t_{1/2} – doba poklesu TP (celkový fosfor) na polovinu, přepočteno na 1 g sorbentu, v minutách, experimentální výsledky v rámci projektu

** experimentální výsledky získány v rámci projektu

Tabulka 2 – přehled výsledků testovaných sorbentů

Při porovnání sorpčních kapacit vypočtených na základě kolonových testů s maximálními sorpčními kapacitami získanými z adsorpční izotermy lze pozorovat podstatné rozdíly. Ve většině případů sorbent nebyl schopen dosáhnout své maximální kapacity vůči fosforu. Jedním z důvodů je využití reálné nebo umělé odpadní vody pro kolonové testy a tedy projev kompetice jiných iontů. Zatím jediným sorbentem, u kterého tento jev nenastal, byl Sorbent7. Materiál tohoto sorbentu je na podobné bázi jako FHO, tedy granulovaný hydroxid železitý. Ve srovnání s literaturou dosahuje ca o 12 mgP/g nižší sorpční kapacitu, ale obdobně jako u FHO bude u Sorbentu7 studována možnost regenerace a její vliv na následnou kapacitu sorbentu.

Námi vyvíjené sorbenty se se svými maximálními sorpčními kapacitami řadí v tomto porovnání na první pohled mezi velice slibné materiály. Také výsledky kinetických testů sorbenty zařadily na úroveň průmyslových sorbentů. Jelikož byly testy prováděny se sorbenty v práškovém stavu, musíme předpokládat výrazné snížení kapacity sorbentů po jejich granulaci. Granulace je nutná pro lepší manipulaci se sorbentem při testování na sorpčních kolonách a zabránění výrazným tlakovým ztrátám. Sorbenty budou granulovány na velikost částic ca 2 – 4 mm. Tato velikost se jeví jako optimální při porovnání výsledků jak našich vybraných sorbentů, tak sorbentů testovaných v jiných studiích.

Toto srovnání sorpčních charakteristik přírodních, modifikovaných a komerčních sorbentů slouží k tomu, abychom byli schopni vybrat ty nejlepší pro testování v pilotním měřítku za reálných podmínek a je to velmi důležitý krok pro další etapy projektu.

Projekt Phosorb

V rámci projektu Phosorb jsou ve spolupráci s Univerzitou Palackého v Olomouci vyvíjeny nové sorbenty z odpadních materiálů, které by se měly vyznačovat vysokou sorpční kapacitou a co největší selektivitou vůči fosforu. Tyto sorbenty jsou porovnávány s jinými průmyslově vyráběnými sorbenty v laboratorním i poloprovozním měřítku. Srovnání probíhá také s jinými technologiemi pro odstranění fosforu z odpadních vod, a to jak z hlediska účinnosti odstranění fosforu, tak po ekonomické stránce. Dalšími technologiemi testovanými na lokalitách jsou koagulace + flokulace + sedimentace, koagulace + písková filtrace a koagulace + membránová separace s využitím deskových, vláknenných a keramických membrán. Technologie jsou v pilotním měřítku porovnávány na dvou komunálních čistírnách odpadních vod – 1200 a 3500 EO. Součástí tohoto projektu je také zhodnocení regenerace jednotlivých sorbentů a možnost následné recyklace fosforu a to jak u komerčních tak u námi vyrobených sorbentů.

Závěr

Materiálů s perspektivou redukce množství fosforu na odtoku z čistíren odpadních vod byla již testována velká škála. Na základě maximálních sorpčních kapacit, které byly zjištěny za optimálních podmínek, se z výše zmíněných sorbentů jeví jako vysoce účinný sorbent opuka, granulovaný hydroxid železitý či THACs. Jejich sorpční kapacity jsou řádově obdobné jako u průmyslových sorbentů, testovaných v rámci naší studie a také jsou srovnatelné s námi vyvíjenými materiály. Je jasné, že u těch neselektivních bude mít ale velký vliv konkurence jiných iontů a sorpční kapacita vůči fosforu klesne, jak dokazují první testy s reálnými vodami na průtokových kolonách. Reálná schopnost sorbentů adsorbovat fosfor, včetně možnosti regenerace a znovuvyužití pro sorpci fosforu, bude vyhodnocena až po provedení veškerých testů v poloprovozním měřítku.

Poděkování

Projekt FV30034 – Dosažení nízkých odtokových koncentrací fosforu na čistírnách odpadních vod za použití nanočástic modifikovaných materiálů je řešen s finanční podporou Technologické agentury České republiky. Na projektu řešeném v letech 2018 - 2021 se vedle společnosti ASIO TECH, spol. s r.o. podílí také Univerzita Palackého v Olomouci.

Citovaná literatura

- [1] NAŘÍZENÍ VLÁDY č. 401/2015 Sb., Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech
- [2] ZHA, Zhenglin, REN Yongxiang, WANG Shaobin, QIAN Zhuang, YANG Lei, CHENG Peng, HAN Yun, WANG Man. Phosphate adsorption onto thermally dehydrated aluminate cement granules. *RSC Advances [online]. 2018, 8(34), 19326-19334*
- [3] ZHAO, Bei, ZHANG Yu, DOU Xiaomin, YUAN Hongying, YANG Min. Granular ferric hydroxide adsorbent for phosphate removal: demonstration preparation and field study. *Water Science and Technology [online]. 2015, 72(12), 2179-2186*
- [4] CHEN, Tianhu., WANG Ji-Zhong, WANG Jin, XIE J.-J., ZHU Chengzhu, ZHAN Xinmin. Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology [online]. 2015, 12(3), 885-892*

- [5] DENG, Yihuan, WHEATLEY Andrew, Mechanisms of Phosphorus Removal by Recycled Crushed Concrete. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2018, 15(2), 357
- [6] NAWAR, Nagva, AHMAD Md. Equbal, SAID Waleed, MOALLA Samir. Adsorptive Removal of Phosphorous from Wastewater Using Drinking Water Treatment-Alum Sludge (DWT-AS) as Low Cost Adsorbent. *American Journal of Chemistry and Application* [online]. 2015, 2(6), 79-85
- [7] CHOI, Yong-Keun, JANG Hyun Min, KAN Eunsung, WALLACE Anna Rose, SUN Wenjie. Adsorption of phosphate in water on a novel calcium hydroxide-coated dairy manure-derived biochar. *Environmental Engineering Research* [online]. 2019, 24(3), 434-442
- [8] BROGOWSKI, Zygmunt, RENMAN Gunno. Characterization of Opoka as a Basis for its Use in Wastewater Treatment, *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2004, 13(1), 15-20
- [9] TU, Can, WANG Shibo, QIU Weixia, XIE Ruosong, HU Bocai, GU Guanfei, NING Ping. Phosphorus Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto La-modified Clinoptilolite. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2016, 67, 07013
- [10] VYHLÁŠKA č. 474/2000 Sb. - Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva ze dne 13. 12. 2000, ve znění pozdějších předpisů
- [11] ZÁBRANSKÁ, Jana. *Laboratorní metody v technologii vody*. Praha: VŠCHT, 1997. ISBN 978-80-7080-272-4.