

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Zemědělská fakulta

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Jakub PRAŽÁK
Osobní číslo: Z15662
Studijní program: N4101 Zemědělské inženýrství
Studijní obor: Agroekologie – Ekologické zemědělství
Téma práce: Možnosti využití vyhnílych kalů z městské čistírny k pyrolýze a jejich použití v sorpčních procesech na příkladu kyseliny šťavelové
Zadávající katedra: Katedra agroekosystémů

Zásady pro vypracování

Cíl práce: Zjistit možnosti využití vyhnílych kalů z městské čistírny k pyrolýze a následné jejich použití v sorpčních procesech na příkladu kyseliny šťavelové

1. Úvodní část – úvod do problematiky (rozsah 1 strana, bez literárních odkazů)
2. Literární přehled – sestavit literární přehled shrnující aktuální problematiku čistírenských kalů a jejich současné využití a popsat pyrolýzu organických materiálů a jejich produktů (rozsah cca 50 % textové části DP)
3. Cíl práce a definice pracovních hypotéz (rozsah 1-2 strany)
4. Metodická část – odebrat vzorky vyhnílych kalů a zjistit v nich obsah Corg a sušinu, provést pokusnou pyrolýzu kalů, změřit množství vedlejších produktů a množství vzniklého biocharu, zjistit koeficienty Freundlichovy adsorbční isotermy v sorbčním pokusu sorbce kyseliny šťavelové na biocharu. (rozsah 2-4 strany)
5. Výsledková a diskusní část – zpracování experimentálních dat a vyhodnocení výsledků práce a srovnání výsledků s údaji dostupnými v literatuře (rozsah cca 50 % textové části DP)
6. Závěrečná část práce – shrnutí hlavních výsledků práce (doporučený rozsah 1-2 strany, bez citací)
7. Seznam citované literatury (minimálně 1/3 literárních pramenů ze zahraničních zdrojů – vědecké časopisy, knihy)

Rozsah pracovní zprávy: 50-60 stran včetně příloh
Rozsah grafických prací: dle potřeby (tabulky, grafy, fotografická příloha)
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

Seznam doporučené literatury:

- [1] CIBULKA, J a kol. (1991). Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře, 1. vydání, Academia Praha, 432 s. 2.
- [2] COPPOLA, S., DUMONTET, S., PONTONIO, M., BASILE, G. & MARINO, P. (1988). Effect of Cadmium-bearing Sewage Sludge on Crop Plants and Microorganisms in Two Different Soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 20, p. 181-194. 3.
- [3] Kolář, L., Kužel, S. (2000). Odpadové hospodářství, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta, 193 s.
- [4] PAVLÍKOVÁ, D., TLUSTOŠ, P., SZÁKOVÁ, J., BALÍK, J. AND KAEWRAHUN, S. (1998). Effect of application of sewage sludge on Cd, Pb and Hg accumulation in spinach biomass. *Chemical Papers*, 52, p. 577-578.
- [5] RŮŽEK, P., KUSÁ, H., MÜHLBACHOVÁ, G. (1997). Využití různě zpracovaných kalů z ČOV v zemědělství, *Sborník Cizorodé látky v zemědělských ekosystémech*, s. 92 – 101, VÚRV.
- [6] SÁŇKA, M. (2001). Sledování a vyhodnocování půdních vlastností a vstupů látek do půdy. *Chemické listy*, vol. 95, s. 584-589
- [7] VALEČKO, Z. (2003). Čistírenské kaly – prokleté nebo životodárné? Dostupné z www.biom.cz
- [8] Plán odpadového hospodářství ČR z r. 2003.
- [9] VÚRV Praha Ruzyně, Komise výživy rostlin: Možnosti využití kalů z ČOV v zemědělství, *Sborník přednášek z odborného semináře*, VÚRV Praha 2000, 69 s.
- [10] Vyhláška 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Zákon 185/2001 Sb. o odpadech

Doporučené zdrojové databáze:

- [11] Organic eprints
- [12] SCOPUS
- [13] Scholar.google
- [14] WoS

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: N4131

Studijní obor: Agroekologie, ekologické zemědělství

Katedra: Katedra Agroekosystémů

Vedoucí katedry: doc. Ing. Petr Konvalina Ph.D.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Možnosti využití vyhnilých kalů z městské čistírny
k pyrolýze a jejich použití v sorpčních procesech na
příkladu kyseliny šťavelové**

Vedoucí práce:

doc. Ing. Radka Váchalová, Ph.D.

Vypracoval:

Bc. Jakub Pražák

České Budějovice, 2020

Prohlášení:

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby diplomové práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé diplomové práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

dne

podpis diplomanta

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu této diplomové práce, paní doc. Ing. Radce Váchalové, Ph.D., za poskytnuté informace, odborné rady a podklady k diplomové práci. Dále také provozovatelů čistíren odpadních vod a pyrolýzních jednotek, za poskytnuté podklady k praktické části diplomové práce. V neposlední řadě bych také velmi rád poděkoval Jihočeské Univerzitě v Českých Budějovicích, Zemědělské fakultě za poskytnuté údaje a možnosti měření na fakultních přístrojích.

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na kalové hospodářství čistíren odpadních vod. Rešeršní část práce nastiňuje problematiku kalového hospodářství v České republice a také se zabývá technologiemi a technickými řešeními, které souvisí se zpracováním a nakládáním s čistírenskými kaly pro různé účely. Dále se teoretická část věnuje popisu funkce městských čistíren a technologických metod čištění odpadních vod. Zaměřuji se také energetické využití čistírenských kalů při pyrolýzních procesech. Výsledkem těchto pyrolýzních procesů je tzv. Biochar. Biochar je uhlíková hustá pevná látka, která vzniká z pyrolýzy organických materiálů pro aplikaci do půdy a dalších využití jako např. biopaliva. Uhlík, který zůstává v pevné látce, tvoří stabilní aromatické struktury, které jsou odolnější vůči degradaci v přírodním prostředí. Obsah minerálního popela v původních organických materiálech je zachován v biocharu a těkavé složky suroviny se při procesu pyrolýzy ztrácejí. V druhé části práce jsou připravené a upravené vzorky biocharu podrobeny zjišťování, jaké mají sorpční vlastnosti, aby se zjistilo, jestli je biochar schopen předávat živiny v něm obsažené do půdy. Pokud by byl biochar schopen živiny předávat do půdy, bez jakýchkoliv nežádoucích vedlejších jevů, mohlo by to velmi značně vyřešit problém s jeho budoucím ukládáním.

Poznatky z předložené práce mají význam pro udržitelnost zemědělské praxe v podmínkách snižující se kvality zemědělské půdy a také v oblasti remediací a zpracování odpadních kalů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pyrolýza, biochar, čistírenský kal, kalové hospodářství, kyselina šťavelová, sorpce

Abstract

This diploma thesis is focused on sludge management of waste water treatment plants. The research part of the thesis outlines the problems of sludge management in the Czech Republic and also deals with technologies and technical solutions related to the treatment and handling of sewage sludge for various purposes. Furthermore, the theoretical part describes the function of urban wastewater treatment plants and technological methods of wastewater treatment. I also focus on energy utilization of sewage sludge in pyrolysis processes. The result of these pyrolysis processes is called Biochar. Biochar is a carbon thick solid that arises from the pyrolysis of organic materials for application to soil and other uses such as biofuels. The carbon that remains in the solid forms stable aromatic structures that are more resistant to degradation in the natural environment. The mineral ash content of the original organic materials is preserved in the biochar and the volatile constituents of the raw material are lost during the pyrolysis process. In the second part of the work, the prepared and modified samples of the biochar are subjected to the determination of the sorption properties in order to determine whether the biochar is able to transfer the nutrients contained in it to the soil. If the biochar were able to transfer nutrients to the soil without any undesirable side effects, it could very much solve the problem of its future storage.

The findings of the submitted work are of importance for the sustainability of agricultural practice in terms of reducing the quality of agricultural land and also in the area of waste biomass disposal and treatment.

KEY WORDS

Pyrolysis, biochar, sewage sludge, sludge management, oxalic acid, sorption

Obsah

1. Úvod	1
2. Literární přehled.....	3
2.1 Čistírenské kaly.....	3
2.1.1 Kaly z městských čistíren odpadních vod.....	4
2.1.2 Typy čistírenských kalů	7
2.1.2.1 Primární kal.....	7
2.1.2.2 Sekundární kal (aktivovaný)	7
2.1.2.3 Terciální kal	8
2.1.2 Technologie zpracování kalů	9
2.1.3 Složení kalu.....	12
2.1.4 Stanovení dávky kalu podle obsahu dusíku	15
2.1.5 Hnojení kaly.....	19
2.1.6 Zkrmování kalů.....	20
2.1.7 Aplikace čistírenských kalů	21
2.2 Čistírny odpadních vod	21
2.2.1 Mechanická část.....	21
2.2.1.1 Česle.....	22
2.2.1.2 Lapák písku	24
2.2.1.3 Lapák tuků a olejů.....	24
2.2.1.4 Usazovací nádrž	25
2.2.2 Biologická část.....	26
2.2.2.1 Aktivační nádrž	27
2.2.2.2 Dosazovací nádrže	28
2.2.2.3 Dočištění – terciální stupeň čištění.....	28
2.3 Měření a odebrání vzorků na ČOV.....	29
2.3.1 Vzorkování na přítoku na ČOV	29
2.3.2 Vzorkování během procesu čištění	29
2.3.3 Vzorkování na odtoku z ČOV.....	30
2.3.4 Měření průtoků.....	30
2.3.5 Zjišťování chemicko-technologických koncentračních údajů	30
2.3.6 Sledování kvality aktivovaného kalu	30
2.4 Vliv ČOV na životní prostředí	31
2.5 Pyrolýza	32

2.5.1 Produkty pyrolýzy	35
2.5.2 Pyrolýzní reaktory	36
2.5.3 Pyrolýzní technologie ve světě	37
2.5.4 Pyrolýzní technologie v ČR	37
2.5.5. Mikrovlnná pyrolýza	38
2.5.5.1 Mikrovlnné záření	41
2.5.5.2 Mikrovlnné zahřívání	42
2.5.6 Pyrolýza usušených čistírenských kalů	44
2.6 Sorpce a sorpční procesy	46
2.6.1 Sorpce	46
2.6.1.1 Mechanická sorpce	46
2.6.1.2 Fyzikální sorpce (Adsorpce)	46
2.6.1.3 Chemická sorpce	47
2.6.1.4 Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce	48
2.6.1.5 Biologická sorpce	48
2.7 Pevný uhlíkatý zbytek – Biouhel, Biochar	49
2.7.1 Chemické vlastnosti	50
2.7.2 Fyzikální vlastnosti	50
2.7.3 Použití biocharu	51
3. Cíle práce	54
4. Materiál a metody	56
5. Výsledky	60
6. Diskuze	66
7. Závěr	68
8. Seznam literatury	71
9. Přílohy	76
9.1 Seznam obrázků	76
9.2 Seznam tabulek	76
9.3 Použité grafy	77
9.4 Seznam zkratk	77

1. Úvod

Kalové hospodářství čistíren odpadních vod (dále jen ČOV) je v posledních letech hodně diskutované téma, a to hlavně kvůli zpříšňující se legislativě ohledně dalšího možného využití čistírenských kalů. V dnešní době nalezneme na trhu nepřeberné množství chemikálií v mnoha podobách, od aviváží přes prací prášky až po léky, které jsou v hojné míře využívány. Všechny tyto chemikálie mají „konečnou stanici“ v odpadních kanalizačních vodách a následně se přes čistící procesy dostávají do kalů na čistírnách odpadních vod. Současná legislativa se snaží více a více zabránit aplikování těchto látek do půd, a tak se dostat například přes potraviny zpět ke spotřebiteli.

Čištění komunálních a průmyslových odpadních vod je doprovázeno produkcí celé řady druhů odpadů, se kterými musí každý provozovatel ČOV řádně nakládat podle platné legislativy. Hlavním odpadem, kterým se zabývá tato diplomová práce, je čistírenský kal vzniklý právě při procesu čištění odpadních vod. Tyto vody jsou vyprodukovány každodenní lidskou činností v domácnostech, průmyslu i službách. V ČOV se z této vody klasickým čistírenským postupem odstraňují nežádoucí látky. Hlavním výchozím produktem je vyčištěná voda, která musí splňovat ustanovené normy, vedlejším produktem je kal. Cílem čištění odpadních vod je minimalizovat dopady na životní prostředí a lidský organismus.

Výsledkem těchto jevů je zpříšňování limitů látek obsažených v čistírenských kálech a popřípadě i zákaz aplikace těchto kalů obsahujících chemické látky na zemědělskou půdu. Aby bylo i nadále možno vnímat kal jako obnovitelný zdroj, je snaha zavést do čistírenských procesů inovativní metody, které by umožnily další využití kalů při co nejmenších negativních dopadech na zdraví člověka a životní prostředí. Odpadová politika ČR i EU odmítá podporovat také skládkování biologicky rozložitelného odpadu, a tak se nejspíše kaly budou

recyklovat nebo destruovat. I přes to, je v České republice zatím stále v hojné míře využíváno přímé aplikace kalů na půdu a rekultivace a také ukládání kalů na skládku.

Při čistírenských procesech se vyčištěná voda odvádí do recipientu, kal musí být ale dále zpracováván podle platné legislativy. Se zpracováním kalů jsou spojeny jak investiční, tak provozní náklady, což se samozřejmě projevuje v ceně za čištění odpadních vod. Pro představu, kaly tvoří 1–2 % z celkového objemu čištěné vody, obsah znečištění je však 50–80 % z objemu přiváděné vody na ČOV, náklady spojené se zpracováváním kalů tvoří přibližně 50 % z provozních nákladů ČOV. Je mnoho metod umožňujících zpracovávání čistírenských kalů, jen několik z nich je bohužel z technicko-ekonomického hlediska možné využít.

V České republice je čištěno, dle údajů ČSÚ za rok 2016, 97,3 % odpadních vod. Technicko-ekonomické zhodnocení vede v praxi k nejefektivnějšímu využívání technologií tak, aby byla udržena co nejlepší bilance mezi finančními náklady, zdravím člověka a čistotou životního prostředí.

Dále je v této části řešena stabilizace a hygienizace, možné způsoby sušení pro další energetické využití a finální možnosti zpracování čistírenských kalů. Podrobněji se práce zabývá technologií pyrolýzy a produkty pyrolýzy, kterými jsou biochar, pyrolýzní plyn a pyrolýzní olej. My se nejvíce zaměříme na výsledný produkt pyrolýzy, který pro účely této práce nazýváme biochar. Biochar bude podroben zkoumání pro jeho fyzikální a chemické vlastnosti které nám ukáží jeho další možnosti využití například v případné aplikaci do půd. Pomocí kyseliny šťavelové se budou pozorovat jeho sorpční schopnosti, které jsou pro další budoucí využití velmi důležité.

2. Literární přehled

2.1 Čistírenské kaly

Čistírenské odpadní kaly jsou všechny odpady, které vznikají během procesu úpravy a čištění vody v ČOV. Za kal se považuje suspenze pevných látek organických i anorganických, které byly původně obsaženy v odpadních vodách. Organické hmoty, základní živiny i stopové prvky, které jsou v kalu obsaženy, mohou zlepšovat fyzikálně chemické i biologické vlastnosti půd. Koncentrace kalu se dá vyjádřit jako obsah sušiny kalu, která je tvořena minerálními látkami a látkami organického původu. Složení sušiny záleží hlavně na původu a typu znečištění odpadní vody a také na způsobu jejího zpracování (biologické čištění, mechanické čištění, fyzikálně-chemické čištění apod.)

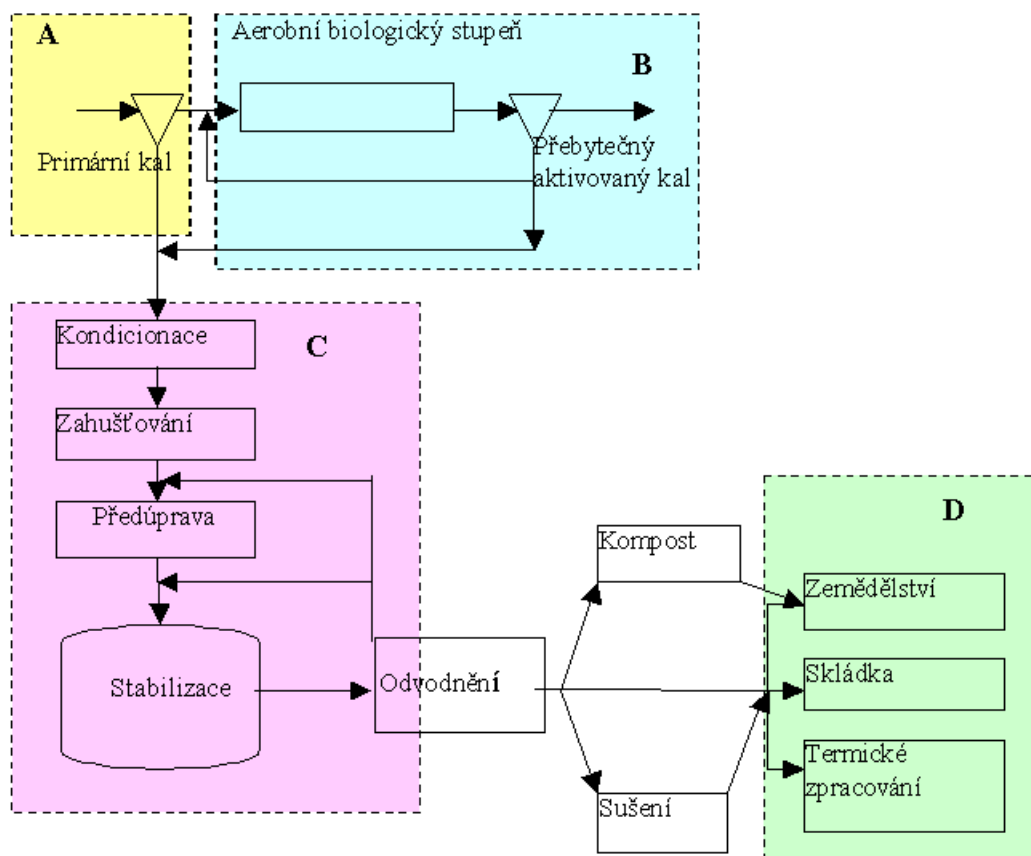
Termínem odpadní kal se obvykle označují fluidní směsi dvou nebo i více odpadních látek. Nejméně jedna z těchto látek však musí být účastna v kapalném skupenství a vytvářet souvislou kapalnou fázi. Naproti tomu nejméně jedna další látka pak musí být přítomna v tuhém skupenství a musí být rozptýlena (dispergována) v přítomné souvislé kapalně fázi (PAYER 1992; SUEZE, HUISMANS 1993).

Běžné kaly obsahují přibližně 1 – 2 % objemu znečištěných vod, je v nich však zkoncentrováno 50 – 80 % původního znečištění. To je reprezentováno především patogenními nebo fakultativně patogenními mikroorganismy a obsahem obvykle celé řady toxických chemických látek (např. AOX, PCB, NEL aj.) a těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) (GOUGH 1992; NOVÁK a kol. 2007). Množství a druh patogenních organismů, které jsou obsaženy v kálech, závisí na místních, geografických, klimatických a demografických faktorech. Hlavním zdrojem patogenních mikroorganismů jsou exkrementy infikovaných zvířat a lidí.

2.1.1 Kaly z městských čistíren odpadních vod

Kaly z městských ČOV obsahují průměrně 0,5 až 7 % sušiny, která se skládá z 60–70 % organických látek a 30–40 % anorganických látek (Obrázek č.1) Tuhá fáze kalu obsahuje přibližně 80 % suspendovaných částic o velikosti nad 0,1 mm a asi 20 % částic o velikosti pod 0,1 mm.

Údaje o průměrném množství a složení kalů se od sebe značně liší v závislosti na místních podmínkách. Většina částic kalu má charakter koloidní nebo blízký velikosti koloidů. Jednotlivé částice mají velkou povrchovou plochu. (ALTMAN 1996; BENEŠOVÁ a kol. 2004; DOHÁNYOS 2004).



Obrázek č. 1 Schéma čistírny odpadních vod (biom.cz)

Produkce čistírenských kalů v ČR v absolutní sušině je přibližně 200 000 t/rok (Tabulka č.1) a vzhledem k mezinárodním dohodám a závazkům by mělo dojít v nejbližších letech k vybudování čistíren odpadních vod ve všech

obcích nad 2 000 obyvatel, čímž se produkce kalů ještě zvýší. V příštích letech je odhadována na 220 000 až 340 000 t sušiny za rok (NOVÁK a kol. 2001; PAVOLOVÁ a kol. 2005; KYNCL a kol. 2008).

Produkce kalů z ČOV v České republice je v příštích letech odhadována na 200 až 300 kt sušiny za rok. Kaly jsou v současné době v největší míře sládkovány (50 – 55%), následuje jejich recyklace s převážným využitím v zemědělství (35 – 40%), spalování (5 – 10%) a jiné využití (1 – 5%). (DOHÁNYOS – 2004, HOHENBERGER – 1999; HUBÁLEK – 2007). Předpokládá se, že během následujících pěti let se podíl sládkovaných kalů sníží na 35 – 40% a naopak vzroste množství recyklovaných, spalovaných a jinak využívaných kalů (RŮŽEK a kol. – 1998).

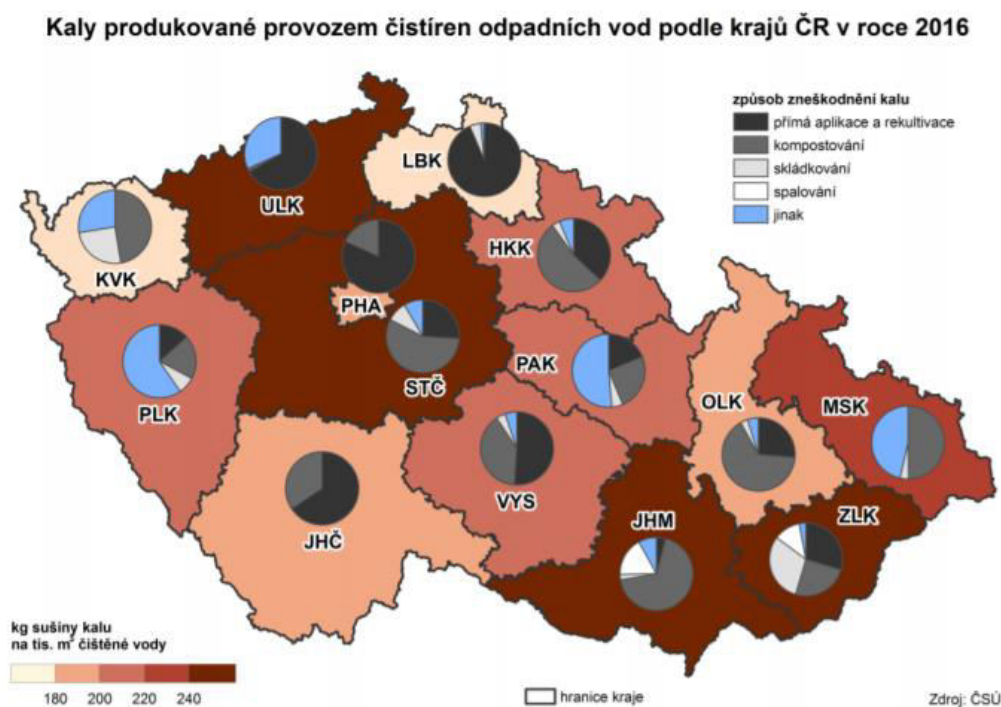
Množství kalů z čistíren se obvykle udává přepočtem v litrech na 1 obyvatele za den (l/obyv./den) nebo v množství kalové sušiny v gramech na 1 obyvatele za den (g/obyv./den) (Obrázek č.2). Obsah organických látek (organické sušiny) se určuje stanovením ztráty žiháním sušiny (GOUGH – 1992; KURAŠ – 1994; GRODA – 1995; JUCHELKOVÁ a kol. – 1996; HUBÁLEK – 2007).

V zemích EU je v současnosti již využíváno cca 40 – 45% čistírenských kalů, z nichž většina z tohoto množství je využívána v zemědělství. Zbývající část kalů je ukládána na skládky (30 – 35%), 15 – 20% se spaluje a 5 – 10% se využívá jinak zejména ve stavebnictví (MICHALOVÁ – 2003).

Kaly jsou pozitivním vstupem do životního prostředí z pohledu vysokého podílu živin a jejich podobnosti s humusovými látkami, které zlepšují i strukturu půdy (VALLINI, MANETI – 1990; SUESS, HUISMANS – 1993; TOMÁŠKOVÁ – 1997; BANKS a kol. – 2004; GERGEL – 2002). Rizikový je však obsah nebezpečných prvků (těžké kovy, polyaromatické uhlovodíky apod.), které se v nich vyskytují. Zapracování kalů do půdy je tedy dnes možné jen po potřebné úpravě. (ZEMÁNEK – 2001; ZÍMOVÁ – 2003).

území, kraj	produkce kalů ČOV celkem [t]	způsob zneškodnění kalu				
		přímá aplikace a rekultivace [t]	kompostování [t]	skládkování [t]	spalování [t]	jinak [t]
Česká republika	173 709	62 551	65 163	10 183	4 814	30 998
Hl. město Praha	21 887	17 897	3 971	0	0	19
Středočeský	18 603	4 821	10 537	1 669	0	1 576
Jihočeský	10 094	6 527	3 422	56	0	89
Plzeňský	9 113	1 218	1 766	687	0	5 442
Karlovarský	4 046	0	1 918	1 012	0	1 116
Ústecký	17 190	11 482	252	8	0	5 448
Liberecký	5 155	4 819	0	255	1	80
Královéhradecký	9 516	3 515	5 055	334	0	612
Pardubický	7 376	1 377	1 848	362	0	3 789
Vysočina	7 178	3 668	2 840	291	0	379
Jihomoravský	19 168	785	13 084	455	3 302	1 542
Olomoucký	9 994	2 626	6 552	323	0	493
Zlínský	12 801	3 789	3 189	3 925	1 511	387
Moravskoslezský	21 588	27	10 729	806	0	10 026

Tabulka č. 1 Přehled produkce a zpracování kalů v ČR za rok 2016 (www.czso.cz)



Obrázek č. 2 Přehled produkce a zpracování kalů v ČR za rok 2016 (www.czso.cz)

2.1.2 Typy čistírenských kalů

V čistírnách odpadních vod podle jejich velikosti a typu přicházejí v úvahu následující druhy kalů:

Surové kaly – z primární sedimentace:

- biologické kaly (přebytečný aktivovaný kal),
- směsné surové kaly.

Stabilizované kaly – to jsou kaly, které prošly procesem stabilizace (aerobní, anaerobní), takže již dále nepodléhají biologickému rozkladu:

- po anaerobní stabilizaci,
- aerobně stabilizované kaly,
- tepelně stabilizované kaly.

Tyto kaly jsou buď tekuté (93 – 98 % vody), nebo odvodněné (30 – 50 % vody).

2.1.2.1 Primární kal

Primární kal je kal, který se usazuje v primárních usazovacích nádržích. Jedná se o usazené látky, které jsou přítomné v surové odpadní vodě. Ve většině případů má tento kal zrnitou strukturu a je tvořen nerozpuštěnými látkami, které nebyly zachyceny česlemi ani lapákem písku. Primární kal v sobě obsahuje 2,5 – 50 g/l sušiny a také velké množství koloidních látek, díky kterým má schopnost vázat vodu, a proto se špatně vysouší.

2.1.2.2 Sekundární kal (aktivovaný)

Sekundární kal je z aktivace a obsahuje přebytečnou narostlou biomasu z biologického růstu, proto se také nazývá přebytečný kal. Tento kal má vločkovitou strukturu a je separován v dosazovacích nádržích. Velký vliv na charakter sekundárního kalu z biologického čištění má složení a původ odpadních vod.

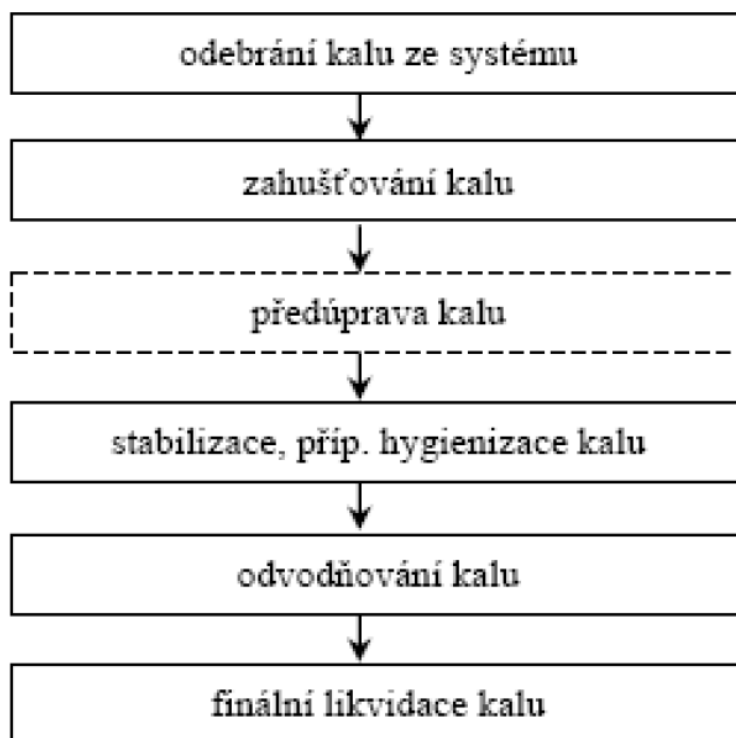
Oba druhy kalů se spojují a zahušťují před dalším zpracováním. Kal vzniklý smísením těchto dvou druhů kalu se nazývá surový kal.

2.1.2.3 Terciální kal

Jedná se o kal z chemického srážení.

Primární kal vzniká v mechanické části čistírny (zrnitá struktura, nerozpuštěné látky po průchodu lapáky a zachycené na dně usazovacích nádrží, obsah cca 60 až 80 % organických látek v sušině snadno a rychle zahnívajících) a **sekundární kal** z dosazovacích nádrží (vločkovitá struktura, kal z biologického filtru × kal z aktivačních systémů) (Obrázek č.3).

2.1.2 Technologie zpracování kalů



Obrázek č. 3 Obecný postup zpracování kalů
(<http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/>)

Při zpracování kalů jde o to, zredukovat jeho objem na minimum, odstranit zápach, a pokud je to možné zajistit možnost využití upraveného kalu.

Z důvodu přítomnosti organických látek podléhajících rozkladu se kal **stabilizuje**, tzn., že se biologicky odbourávají organické látky až do doby, než zůstanou pouze obtížně odbouratelné látky. Poté lze kal odvodnit, kal již pak údajně není mikrobiologicky závadný. (REPSHAG a kol. – 1999; RŮŽIČKA – 1999).

Nejstarším způsobem stabilizace kalu je **anaerobní vyhnívání** (anaerobní vyhnívání organických látek v silně znečištěných odpadních vodách či organických kalcích je často řazeno mezi biologické způsoby čištění odpadních vod).

V kyselém prostředí vzniká mikrobiálním rozkladem oxid uhličitý a vodík, v alkalickém prostředí se uvolňuje metan (metanové vyhnívání, rody *Methanosarcina* a *Methanococcus*) za mezofilních podmínek při teplotě 37 °C či za termofilních podmínek při teplotě 55 °C.

Proces anaerobního vyhnívání je doprovázen nepříjemným zápachem, proto probíhá v uzavřených vyhnívacích komorách či štěrbinových nádržích (MATĚJŮ – 2002; NIJKAMP – 1990; RŮŽEK a kol. – 1998).

Jiným způsobem stabilizace kalu je **aerobní způsob** odbourání rozkladných látek biologickým způsobem za přítomnosti kyslíku. (DIAZ a kol. – 2007; DOHÁNYOS – 2004). Přebytečný anaerobně i aerobně stabilizovaný kal se v tekutém stavu vypouští na kalová pole (podložní vrstvou je písek, odvodnění drenážním systémem), laguny či do uskladňovacích nádrží. (AMON, DOBIEC-1994; BANKS, SCHULTZ – 2004 CÍHA – 1993; DIAZ a kol. – 2007; GOUGH a kol. - 1992; GRODA – 1995). Doba odvodnění napuštěné vrstvy je dána vlastnostmi kalu a reálným mikroklimatem (srážky, světelná intenzita, teplota).

Čistírenské kaly jsou složitou heterogenní suspenzí anorganických a organických látek odsazených z odpadních vod, nebo vzniklých při technologických procesech čištění odpadních vod. Surové kaly obsahují různorodé patogenní mikroorganismy, produkty biologického rozkladu a ve zvýšených koncentracích těžké kovy (Zn, Cu, Co, Cd, Pb, Hg, Cr).

Čistírenské kaly se zpracovávají:

- zahušťováním,
- stabilizací (biologickou, chemickou, termickou),
- odvodněním (flotace, odstředění)
- desinfekcí.

Nejrozšířenější metodou biologické stabilizace kalů je anaerobní stabilizace, při níž vzniká jako vedlejší produkt bioplyn.

Úhrnné množství produkovaných odpadních vod (bez vod srážkových) činí v ČR 590,4 mil.m³ ročně, z toho 58,9 % prochází čistírnami. Převážně se jedná o mechanicko-biologické čistírny s aktivací, které čistí 86 % veškerých odpadních vod s udávanou účinností 81 %. Většina vyhnílého kalu produkovaného u nás pochází z tohoto způsobu čištění.

Uvádí se, že produkce vyhnílého kalu v přepočtu na 1 obyvatele a den činí v sušině 55g, při jednotné kanalizaci + 20 %, tj. 66 g. Z tohoto ukazatele je možno odvodit celkovou roční produkci kalu v ČR, která je asi 76 416 t (v sušině). Přepočteno na objem tekutého kalu, při obsahu sušiny cca 7 %, představuje toto množství objem asi 1,1 mil. m³ tekutého kalu. Podle jiných pramenů činí celková produkce tekutého vyhnílého kalu v ČR asi 1,6 mil. m³ ročně, jiný pramen uvádí 2,0 mil. m³ ročně.

Při pravidelném doplňování organických látek do půdy formou statkových hnojiv se dodá ročně na 1 ha asi 2 t organických látek. Za předpokladu, že celé množství produkovaného čistírenského kalu vyhovuje svým složením zemědělským požadavkům, stačilo by zásobit za současného objemu produkce při 30 % obsahu organických látek v sušině asi 21 000 ha orné půdy. Přímá aplikace vyhnílených kalů z kanalizačních čistíren do půdy je podle našich i zahraničních zkušeností nejrentabilnější způsob jejich likvidace, výhodný z hlediska zemědělského i celospolečenského.

Širšímu uplatnění kalu v zemědělství brání nedostatečná mechanizační vybavenost pro přepravu a aplikaci, dopravní vzdálenosti a také proměnlivé složení kalu. Při nepravidelném a nekoordinovaném odběru kalu pro zemědělské účely dochází k hromadění kalu v čistírnách, východisko z takové situace je spatřováno v likvidaci kalu spalováním, nebo skládkováním. Pokud je kal využitelný v zemědělství, není vhodné oba tyto způsoby likvidace kalu aplikovat, a to jak z hlediska celospolečenského, tak i ochrany životního prostředí. Je třeba využít cenných organických látek a živin obsažených v kalech a zbytečně nezabírat půdu pro trvalé skládky, které jsou často i potencionálním zdrojem kontaminace prostředí.

Výhodný způsob užitkování kalů je kompostování s jinými materiály, které mají nasávací schopnost. Kompostování má nesporně řadu předností oproti přímé

aplikaci; v kompostech dochází k přeměně organické hmoty na organické látky s obsahem humusu a k likvidaci patogenních mikroorganismů při teplotách 55 – 65 °C, které jsou dosažitelné např. při kompostování pevných drcených odpadů s podílem 28 – 33 % tekutého vyhnílého kalu. Komposty nacházejí ekonomické využití v odpovídajících podmínkách výrobních a odbytových. V ostatních případech je třeba využívat možností přímé aplikace kalů ke hnojení a zúrodnování půdy.

Problematika zúrodnění půd čistírenskými kalů formou přímé aplikace byla řešena jako samostatný dílčí úkol v rámci státního výzkumného úkolu P 16-331-067: „Výzkum, využití a likvidace odpadních látek ze sídlišť a průmyslu“.

2.1.3 Složení kalu

Je závislé na řadě okolností, především na způsobu čištění, velikosti zatížení čistících zařízení, na množství a druhu průmyslových odpadních vod napojených na kanalizační čistírnu, na úrovni a životním stylu obyvatelstva a také na disciplinovanosti všech uživatelů stokové sítě i úrovni provozovatele čistírny.

Kal se vypouští v tekutém stavu z vyhnívacích komor o sušině cca 7 % na kalová pole (nápustná výška bývá asi 30 cm) nebo laguny (nápustná výška 1 – 1,2 m), kde se přirozeným způsobem odvodní. Na kalových polích se využije kapacity zpravidla vícekrát do roka v závislosti na klimatických podmínkách a vývoji počasí v daném roce; na lagunách, které se používají většinou jako výpomocná zařízení, trvá odvodnění vždy déle než 1 rok. Kal odvodněný na kalových polích obsahuje přibližně 40 – 60 % sušiny, na lagunách 20 – 35 % sušiny. Takto odvodněný kal přichází nejčastěji v úvahu pro zúrodnění půd.

Odvodněný kal, vytěžený z kalových polí a zejména lagun, je co do obsahu vody velmi nesourodý. Na povrchu kornatí, zatímco jádro skládky i jednotlivých hrud má vždy vyšší obsah vody, je těstovité až mazlavé konzistence podle dosažené míry odvodnění. Není-li kal úplně vyschlý, je snadno rozpojitelý. Přeschlý kal v hrudovité formě je velmi kompaktní, vyžaduje před aplikací znovurozdrčení, čímž vznikají náklady a provozní problémy. Obsah vody v odvodněném kalu je velmi důležitý pro vlastní aplikaci kalu do půdy.

Kaly pro zúrodnění půd se hodnotí především podle obsahu humifikovatelných organických látek. V kalech z kalových polí je obsaženo asi 30 – 35 % organických látek v sušině; na lagunách dochází k úbytku organických látek vlivem pokračující fermentace, takže jejich obsah zde klesá někdy až na 25 % v sušině i méně, v závislosti na délce uložení kalu na laguně. V analyzovaných partiích kalů z různých čistíren byl zjištěn obsah organického uhlíku 107 – 190 mg C na 1 g sušiny, tj. obsah tzv. „humusu“ ($C_{OX} \cdot 1,724$) 17,33 – 32,84 % v sušině. Poměr C : N je v kalech příznivý; činí průměrně 18,3 : 1. Partie kalu s obsahem organických látek pod 20 % není vhodná pro zúrodnění půdy.

Obsah základních živin NPK je v odvodněném kalu oproti tekutému nižší, neboť část rozpuštěných živin odchází s kalovou vodou. V jednotlivých partiích odvodněného kalu, které byly použity při výzkumu, byl zjištěn obsah živin v sušině v následujícím rozpětí:

N celkový (Kjeldahl):	1 – 2 %
N minerální (Pazler):	400 – 989 mg.kg ⁻¹
P přístupný (Egner):	100 – 600 mg.kg ⁻¹
K přístupný (Schachtschabel):	400 – 500 mg.kg ⁻¹
Mg přístupný (Schachtschabel):	240 – 415 mg.kg ⁻¹
P celkový:	0,07 – 1,78 %
K celkový:	0,38 – 0,40 %
Mg celkový:	1,38 – 4,48 %
Ca celkový:	3,87 – 6,30 %
stopové prvky:	viz následující tabulka

Prvek	Kaly ze společných čistíren				Kaly výhradně sídlištního původu
	min.	-	max.	prům.	průměrně
Zn	1150	-	2850	1500	750
Cu	150	-	950	200	150
Ni	40	-	150	80	30
Cr	100	-	1000	300	50
Pb	120	-	350	250	100
Cd	10	-	40	15	5
Hg	0,2	-	7	do 1	0 - 2
Mo		n.		5	5
As	0,2	-	4,8	do 5	do 5
Se		n.		5	5
B		n.		50	50

Tabulka č. 2 Obvyklé množství prvků sledovaných v kalech (Celkový obsah v mikrogramech na gram sušiny: $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (www.biom.cz)

n. – neuvedeno pro malý počet vzorků

Pozn: (Údaje o kalech ze společných čistíren jsou převzaty z výsledků státního výzkumného úkolu P 16-331-067-04 a).

Reakce kalu odvodněného na kalových polích je poměrně stálá; pH mívá hodnotu

6,9 – 7.1 ; pH kalu z lagun je vždy nižší v rozpětí 6,6 – 6,8 (Tabulka č. 2).

Z hlediska zemědělského využití se považují za nežádoucí příměsi v kalech především těžké kovy a některé další prvky, jestliže jejich obsah překračuje kritické hodnoty škodlivosti, dále minerální oleje a jiné balastní materiály, jako jsou písek, zbytky plastických hmot apod.

Podle dosavadních zjištění se vyskytují v některých partiích kalů těžké kovy ve vysokých množstvích; u některých čistíren je permanentně vyšší obsah určitých těžkých kovů v kalech. Těžké kovy se dostávají do kalů ve zvýšeném množství na těch čistírnách, kde současně se sídlištními odpadními vodami je čištěna část

průmyslových odpadních vod. Podle druhu průmyslových provozů, které používají stokovou síť, lze přibližně určit možnou kontaminaci určitým kovem.

Za současného stavu poznatků v této problematice je nezbytné sledovat v kalech určených pro aplikaci v zemědělství následující prvky: zinek, měď, nikl, chrom, olovo, kadmium, rtuť, molybden, arsen, selen, bor. Zvláštní pozornost věnovat obsahu olova, kadmia a rtuti.

Odvodněné kaly se při zúrodnění půdy používají v jednorázových melioračních (startovacích) dávkách, popř. v dalších letech v pravidelných udržovacích dávkách v 3 – 4 letých intervalech, jestliže složení disponibilního množství kalu je vyhovující.

Množství kalu, které má být použito v meliorační dávce k zúrodnění půdy, se určuje podle obsahu dusíku a těžkých kovů. Tyto hodnoty vymezují množství organických látek, které je možno maximálně dodat v meliorační dávce u posuzované partie kalu.

2.1.4 Stanovení dávky kalu podle obsahu dusíku

Meliorační dávka kalu, jehož obsah těžkých kovů je vyhovující, se určuje podle obsahu dusíku. Toto hledisko je významnější u aplikace tekutého vyhnílého kalu, který obsahuje více dusíku než kal odvodněný na kalových polích nebo lagunách. Organická hmota odvodněného vyhnílého kalu se v půdě pomalu rozkládá a uvolňuje se minerální dusík. Uvolněné množství dusíku je velmi rozdílné. Intenzita rozkladu závisí především na půdních a klimatických podmínkách; na lehkých půdách probíhá mineralizace rychleji než na těžších půdách, rovněž za vyšších teplot při vyšší půdní vlhkosti.

Využitelnost organického dusíku u tekutého kalu činí v průměru asi 25 – 30 %, z toho:

v 1. roce se uvolní asi	15 – 17 % N,
v 2. roce	5 – 6 % N,

v 3. roce	3 – 5 % N,
v 4. roce	2 % N.

Účinnost odvodněných kalů se rovná asi 75 % účinnosti kalů tekutých. Z meliorační dávky odvodněného kalu se využije asi 20 – 23 % dusíku, z toho:

v 1. roce se uvolní asi	12 - 15 % N,
v 2. roce	4 - 5 % N,
v 3. roce	3 - 4 % N,
v 4. roce	2 % N.

Pro určení velikosti meliorační dávky kalu podle obsahu dusíku je směrodatná potřeba dusíku plodiny pěstované v prvním roce po aplikaci kalu a množství dusíku, který se z kalů uvolní v prvním roce.

Při aplikaci kalů je nezbytné vyrovnat dávky fosforu a draslíku průmyslovými hnojivy. Určují se s přihlédnutím k:

- a) velikosti meliorační dávky kalu a jeho chemickému složení,
- b) termínu aplikace vyhnílého kalu,
- c) zásobenosti půdy živinami,
- d) nárokům pěstované plodiny na živiny.

Průmyslovými hnojivy se dohnojuje podle běžných zásad výživy rostlin. Optimální dávka kalu je taková, která pokryje potřebu dusíku plodiny pěstované v prvním roce po aplikaci a současně nezpůsobí nadměrné uvolňování dusíku a jeho ztráty únikem do spodiny.

Odvodněné vyhnílé kaly jsou vhodné náhradní organické hnojivo pro zúrodnění málo plodných písčitých půd, dále pro rekultivaci půd na pozemcích, které byly dočasně odňaty zemědělské půdě pro jiné účely a také pro tvorbu zemědělských půd na důlních výsypkách.

Kal v melioračních dávkách lze aplikovat na pozemky, které jsou vzdáleny nejméně 500 m od obytné zástavby. Pro zúrodnění kalem nejsou vhodné pozemky drenážované, pozemky s přechodně nebo trvale zvýšenou hladinou podzemní vody a pozemky v inundaci.

Při výběru ploch pro přímou aplikaci kalu v melioračních dávkách je třeba učinit příslušná opatření, aby nedošlo k splavení kalu do vodotečí. Na svažitéch pozemcích nad 8° je třeba potřebnou meliorační dávku kalu dodat do půdy postupně v několika menších dávkách, které jsou vždy ihned po aplikaci zapraveny do půdy.

Každý pozemek, kde byl pro zúrodnění použit vyhnílý kal, je nezbytné viditelně označit tabulkami s příslušným upozorněním.

V prvním užitkovém roce po aplikaci kalů v meliorační dávce se zařazují plodiny náročné na dusík, které jsou schopny odčerpat a zhodnotit uvolněný dusík z postupně mineralizovaného kalu. Tímto opatřením se podstatně omezí translokace nitrátů do spodních horizontů.

Prvním krokem je vhodná silážní kukuřice, která se vyznačuje vysokou spotřebou dusíku a umožňuje použití účinných herbicidů; osvědčilo se její pěstování v krátkodobé monokultuře. Dobré výsledky dávají směsky na zelenou hmotu. Složení směsí se volí podle místních půdních a klimatických podmínek. Rovněž je výhodné založit na zúrodněném pozemku dočasnou louku nebo víceleté kultury jetelotrav. Další vhodnou plodinou s vysokými nároky na dusík je tetraploidní jílek, který může využít dávky dusíku až 600 kg.ha⁻¹. Tuto dávku dusíku nelze zpravidla dodat celou v meliorační dávce kalu a je nutné minerální hnojení dusíkem. Jílek dává dobré výsledky v oblastech s vyššími srážkami.

V prvním a druhém užitkovém roce se na pozemek nezařazují plodiny, které se zkrmují v čerstvém stavu.

Zúrodněný pozemek se začlení do osevního postupu zavedeného na okolních pozemcích nejdříve třetím rokem.

Účinnost kalu při zúrodnění půd se nejlépe projeví, je-li kal promísen co nejrovnoměrněji v půdním prostředí obdělávané vrstvy půdy. Zásadně je třeba zamezit tomu, aby se v půdním profilu vytvořila souvislá vrstva kalu. Tato podmínka

je zvláště důležitá u písčitých půd. Odvodněný kal po vytěžení z kalových polí bývá hrudovité konzistence s mazlavým jádrem uvnitř hrud. Je-li kal v tomto stavu zaorán, hroudy v půdě zatvrdnou, zvláště v oblastech s nízkým úhrnem srážek na písčitých půdách. Běžné agrotechnické zákroky (orba, vláčení, smykování, diskování) hroudy v písčité půdě nerozmělní pro malý odpor půdního prostředí. Za takových podmínek se kal rozpadne až za více roků.

V teplejších oblastech je výhodné ponechat kal po rozmetání účinku mrazu a teprve po přemrznutí zaorat. Vlivem mrazu se rozpadnou i kompaktní kusy, kal získá zemitou konzistenci a je velmi dobře smísitelný s půdou. Orbu je třeba provést ještě před nástupem déle trvajících mrazů, nikoli až v předjaří, neboť půdní vlaha je v jarním období velmi cenná. Zaorání kalu během zimy nečiní v teplejších oblastech potíže, neboť se zde pravidelně vyskytují mrazivá období vystřídaná déle trvající obilou, kdy je možno bez potíží orat. Při tomto postupu je nutné si v každém jednotlivém případě předem vyžádat souhlas hygienika.

Na písčitých půdách se osvědčila aplikace meliorační dávky kalu v rozpadlém stavu (po přemrznutí) současně s meliorační orbou do hloubky 45 cm. Meliorační orba samotná (hloubka orebního tělesa 45 – 60 cm) zvyšuje podle Kunzeho výnosy na písčitých půdách asi o 13 %, především vytvořením lepších podmínek pro zakořenění rostlin. Samotné hloubkové obdělání písčitých půd bez přísunu organické hmoty má však jen dočasný účinek, neboť půda se po čase opět slehne. Na písčitých půdách je vždy nezbytné zajistit dostatečný obsah organické hmoty v půdě, aby zrnka písku nemohla tak těsně uložít. V pokusech na písčité půdě se projevily jednorázové meliorační dávky odvodněného kalu ve výši 125 t.ha⁻¹ jako úměrné.

Kal odvodněný na kalových polích a lagunách je možno aplikovat na pozemek pomocí rozmetadel chlévského hnoje.

Odvodněný kal v melioračních dávkách je nejvhodnější aplikovat na podzim. Před orbou se osvědčilo zadiskování kalů, které usnadnilo promísení kalu s půdou. Vlastní zaorávka kalu se provádí běžně používanými pluhy nebo rotačními pluhy, které jsou vhodné na lehkých půdách.

Po aplikaci kalů, které nejsou řádně odvodněny, je pozemek po určitou dobu nezpůsobilý pro přejezd kolových mechanizačních prostředků. V takovém případě nezbývá než vyčkat, až povrch pozemku oschne. Po zúrodnění by měly být používány jen kaly přiměřeně odvodněné, nikoli však přeschlé.

Vyhnilé kaly, zapravené do půdy, působí příznivě na její vlastnosti. Především:

- zvyšují pórovitost;
- snižují objemovou hmotnost;
- zvyšují maximální kapilární kapacitu;
- udržují permanentně vyšší hodnotu okamžité půdní vlhkosti.

Podle výsledků bakteriologických rozborů obsahuje anaerobně vyhnílý kal kromě bakterií psychrofilních, mesofilních a koliformních i patogenní organismy. Míra bakteriologického znečištění anaerobně vyhnílych kalů není na závadu jejich použití v zemědělství k zúrodnění půd. Nejsou-li na takovou stokovou síť napojeny infekční nemocnice, plicní sanatorium nebo jiná infekční zařízení, lze bez další specifikace bakteriologického rozboru rozhodnout o použití vyhnílého kalu pro zúrodnění pozemků.

Obecně platí, že ke každé aplikaci anaerobně vyhnílych kalů a také dokonale aerobně stabilizovaných kalů z městských čistíren odpadních vod musí dát souhlas okresní hygienik, který na základě konkrétní situace posoudí předložený komplexní návrh na zúrodnění příslušné lokality.

2.1.5 Hnojení kaly

Z různých biotechnologických procesů se toxicita těžkých kovů snad nejvíce může projevit při biologickém čištění odpadních vod z průmyslu a měst.

V podstatě jde o proces, kdy se v intenzivně provzdušňované odpadní vodě nakultivuje biomasa bakterií, které odpadní látky ve vodě rozloží. Vyprodukovaní

biomasa mikroorganismů pak tvoří ve vyčištěné vodě kal, který se po zahuštění likviduje různými způsoby.

Biokaly vzniklé při tomto způsobu čištění odpadních vod mají značný podíl dusíku a jejich využití je mnohostranné (CIBULKA a kol. 1981). Nejdůležitější je však jejich aplikace do zemědělských půd s cílem zlepšit jejich úrodnost (SOMMERS, 1977; NERUDOVA, 1978). Největší nebezpečí, které hrozí při všech způsobech využití kalů, představuje zvýšený obsah těžkých toxických kovů. Může to mít důsledek výše popsané kumulační schopnosti mikroorganismů, ale i původního obsahu těžkých kovů v odpadní vodě. Experimentální důkazy poskytuje celá řada prací (CENCI a MOROZZI, 1977, LAKE a kol. 1984). Aplikací čistírenských kalů do zemědělské půdy dochází k její kontaminaci, jak prokázali (EL-BASSAM 1977, SIDDLE a kol. 1977, DIEZ 1982, EMMERICH a kol. 1982, GERRITSE a kol. 1982, KRUSE 1982, CHANG a kol. 1984).

Z kontaminované půdy se pak toxické těžké kovy dostávají do rostlin, které je hromadí (FERR a kol. 1986, CHANEY a kol. 1978, HALLENBECK 1979). Kaly mohou i přímo ovlivňovat klíčivost semen, jak prokázali u ječmene a jílku (WOLLAN a kol. 1978), u jehličnanů (BERRY 1985). Naopak (LEEP a EARDLEY 1978) u javoru tento negativní efekt nepozorovali.

2.1.6 Zkrmování kalů

Prokázalo se, že z kontaminovaných čistírenských kalů se mohou toxické prvky transportovat nejen do rostlin, ale pokud jsou tyto rostliny použity jako krmiva, dostávají se těžké kovy až do živočichů. Potvrdili to např. (WONG a TAM 1984), kteří studovali v modelových potravních řetězcích transport Zn, Cu, Fe, Mn z kalů přes řasy do korýšů a ryb, nebo (BAKER et al. 1979), kteří zkrmovali kukuřici, pšenici, brambory a čirok, kultivované na polích hnojených kaly, hrabošům, brojlerům a nosnicím a u všech experimentálních zvířat prokázali kumulaci kadmia z čistírenských kalů v játrech a ledvinách.

Podrobně byla otázka transportu toxických prvků v systému kaly – půda – rostlina – živočich studována u skotu, a to především pracovníky State University

New Mexico (Las Cruces, USA), kteří se zabývali problematikou přímého zkrmování kalů sterilizovaných ozářením, kteří shodně prokázali zvýšení obsahu toxických elementů v orgánech zvířat, u kterých byly do krmné dávky zařazeny čistírenské kaly. Zajímavé výsledky publikovali (FITZGERALD a kol. 1985 a,b), kteří sledovali kumulaci 8 rizikových prvků (včetně Pb, Cd a Hg) u dojnic, které se 8 let pásly na pastvinách hnojených čistírenskými kaly. U všech krav se zjistili zvýšené hladiny sledovaných prvků, především pak kadmia. Toxické prvky kumulované z kalů do pastevních porostů přestupovaly dokonce z dojnic do jejich plodů a narozených telat. V ČR se problematikou zkrmování odpadních kalů skotu zabýval (GILKA 1984).

Čistírenské kaly a odpadní vody není možno bez nebezpečí narušení přírodní rovnováhy dlouhodobě likvidovat ani vypuštěním do řek, jezer, rybníků a moří (OZIMEK 1978, MONTGOMERY a PRICE 1979, SPIES 1984). Těžké kovy z kalů se ve vodním prostředí mohou dostat až do organismů ryb, jak prokázali v modelových experimentech (YIP a WONG 1977).

2.1.7 Aplikace čistírenských kalů

V budoucích letech bude nezbytné i nadále věnovat nezbytnou pozornost kontaminaci čistírenských kalů, které se ve velké míře používali v zemědělství při zúrodňování půd.

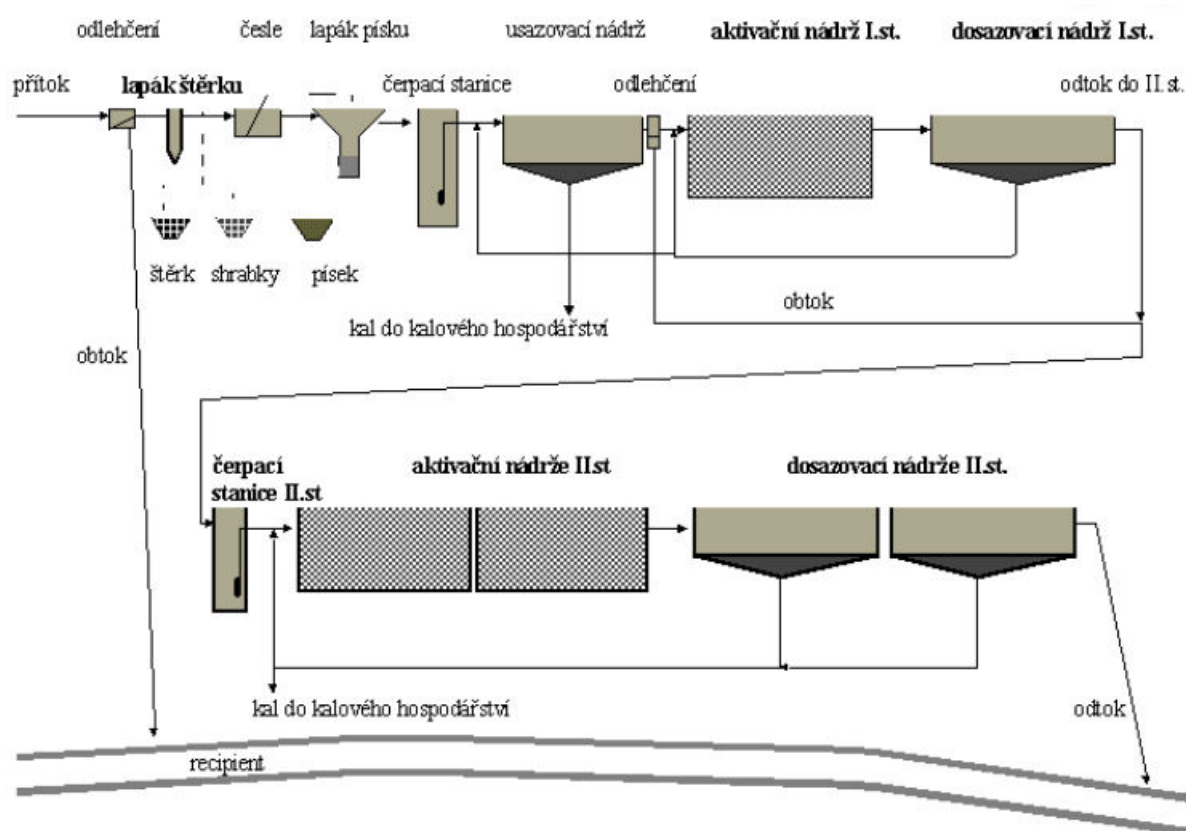
Při zúrodňování zemědělské půdy aplikací čistírenských kalů je nutno mít na zřeteli jejich možnou kontaminaci těžkými kovy. Z hlediska prognostického autoři považují za nutné, aby podniky pracující s kontaminovanými kaly byly přísnými předpisy zavázány k řádnému zacházení s nimi, včetně technologických odpadů jako druhotných surovin. Každý takovýto provoz musí mít instalované účinné čističky, nebo odpady odvézt ke správnému technologickému zpracování.

2.2 Čistírny odpadních vod

2.2.1 Mechanická část

Nečistoty v odpadních vodách mají různé povahy. Mechanickým čištěním odstraňujeme látky a příměsi ve vodě nerozpustné, které tvoří podstatnou část

znečištění odpadních vod, a to jak druhově, tak objemově. Mechanické čištění probíhá v první fázi čištění a z odpadních vod jsou při něm odstraňovány viditelné hrubé nečistoty. Podle způsobu čištění rozeznáváme šest základních typů mechanického čištění. Jednotlivé způsoby čištění mají různou účinnost a význam, používá se u nich různých zařízení a přístrojů a vzájemně se často kombinují a doplňují (Obrázek č. 4).



Obrázek č. 4 Schéma čistírny odpadních vod (<https://www.mzp.cz>)

2.2.1.1 Česle

Jsou tvořeny řadami ocelových prutů (česlic) různého profilu (kruhového, obdélníkového, lichoběžníkového) a vzdáleností. Česlice jsou zasazeny v pevném rámu, který je umístěn pod úhlem $30^\circ - 60^\circ$ v přítokovém žlabu. Podle vzdáleností mezi jednotlivými česlicemi (průlinami) rozeznáváme česle hrubé (více jak 60 mm),

jemné (méně než 40 mm) a střední (mezi 40 mm až 60 mm). Často se osazují hrubé a jemné česle za sebou tak, aby byly postupně zachycovány nečistoty různých hrubostí např. odpadky, papír, dřevo, hadry, zbytky obalů... Za česlicemi je snížené dno zabraňující vzdouvání hladiny vody na česlích. Shrabky, které se hromadí mezi česlicemi, jsou odstraňovány strojním nebo ručním stíráním pomocí hrabel. Hrubé česle se stírají jednou až dvakrát denně, jemné česle je potřeba stírat častěji. Strojní stírání, probíhající na větších čistírnách, rozeznáváme horní nebo spodní. Shrabky se dále zpracovávají, ale jejich zpracování musí být uvážlivé, protože se často jedná o hygienicky závadný a snadno zahnívající materiál. Nejčastěji se spalují při teplotách 680 – 750°C. To je nejbezpečnější likvidace shrabků. Před spálením je nutné shrabky odvodnit alespoň na 75 % vlhkosti a to nejlépe za použití lisů. Při odvodňování se snižuje původní objem odpadu zhruba na 1/5 a voda se odvádí zpět do čistícího procesu. Pokud je to možné, uplatňuje se kompostování nebo skládkování po hygienickém zabezpečení vápnem nebo chlorovým vápnem. Shrabky jsou tvořeny zhruba z 50 % hadry, z 20–30 % papírem, z 5–10 % plasty, ze 2 % gumou, ze 2–3 %, zbytky ovoce a zeleniny a ze 2–3 % nerozpadlými fekáliemi.

Druhy česlí:

- Ručně stírané česle – jedná se o česlicovou mříž zabudovanou do otevřeného kanálu, kterým protéká odpadní voda. Shrabky jsou odstraňovány ručním hrabadlem asi pětkrát denně. Česle jsou skloněny pod úhlem 30° – 45°. Používají se do obtokových kanálů a také před jemné, strojně stírané česle.
- Strojně stírané česle – česle jsou skloněny zhruba pod úhlem 60° a jsou složeny z pevných a pohyblivých lamel a klikového mechanismu. Strojní stírání spouští hladinové spínače umístěné před a za česlemi. Shrabováky mají zuby zasahující do průlin a pohybem vzhůru pak vyhrnují zachycené nečistoty. Nahoře shrabky přepadávají do žlabu, kde odkapávají a jsou dále transportovány do kontejneru.
- Krokové česle – skládají se ze stupňovitých lamelových jednotek, střídavě pevných a pohyblivých, které tvoří schody a zachycují shrabky. Jemnost průlin

je 3 – 6 mm. Pohyblivé lamelové jednotky vynášejí shrabky na přepadovou hranu.

- Samočistící česle
- Rotační česle
- Šroubové česle
- Rotační bubnové česle s drtičem

2.2.1.2 *Lapák písku*

Odpadní vody obsahují velký podíl minerálních nerozpuštěných látek, zejména písku. Jeho podíl kolísá v závislosti na typu kanalizační soustavy, klimatických podmínkách, vlastnostech půdy a charakteru odpadních vod. Odstranění těchto látek je nezbytné a chrání čistírenská zařízení před ucpáváním potrubí, zabraňuje poškozování pohyblivých mechanických zařízení a čerpadel. Nadměrné množství písku by v aktivačních a vyhnívacích nádržích rušilo proces rozkladu odpadu. Lapáky písku využívají gravitační síly a rozdíly hustot pevné části a vody. Musí být uzpůsobeny tak, aby docházelo k usazování částic písku o minimálním průměru 0,3 mm rychlostí minimálně 0,03 m/s, musí odstraňovat pouze písek, nikoli organickou suspenzi. Písek se pak z lapáku pravidelně vytěžuje.

Podle směru průtoku rozeznáváme lapáky písku:

- horizontální
- vertikální
- provzdušňovaný s příčnou cirkulací
- vírové

2.2.1.3 *Lapák tuků a olejů*

Větší množství tuků nebo ropných látek by působilo závady v provozu kanalizace a ohrožovalo bezpečnost obsluhy. Stejně tak by působilo potíže i v čistírnách odpadních vod na všech čistících jednotkách. Docházelo by k zanášení biologických filtrů, v aktivačních nádržích by pak vrstva tuků na hladině bránila pronikání kyslíku do vody a zpomalovala čistící procesy. Vytvořená mazlavá hmota se těžko odvodňuje. Proto je nezbytné zachytávat tyto látky ihned u jejich zdrojů.

Lapáky tuků se tedy osazují jako zařízení pro předčištění přímo u závodních kuchyní, restaurací, hotelů, garáží a závodů tak, aby se tuky a oleje zachytily ještě před vtékáním odpadní vody do kanalizační sítě. Stlačený vzduch se vhání ode dna nádrže a způsobuje, že se mastné látky s měrnou hustotou menší, než voda oddělují a vyplouvají k hladině. Z hladiny se pak mastná vrstva odstraňuje do sběrných nádrží. Odtud se vytěžuje a nejčastěji likviduje spalováním.

2.2.1.4 Usazovací nádrž

Slouží k separaci suspendovaných látek z odpadních vod. Podle zařazení v technologii je rozdělujeme na:

- primární
- sekundární (dosazovací)

2.2.2 Biologická část

Využívá principu procesů probíhajících samovolně přirozeně v přírodě. Jeho podstatou jsou aerobní biochemické procesy, při nichž se rozmnožují hlavně heterotrofní bakterie. Současně dochází k rozkladu organických látek a vznikající energie slouží k zajištění životaschopnosti původců rozkladu. Téměř všechny odpadní vody mohou být biologicky čištěny, neboť vždy obsahují biologicky rozložitelné odpadní složky. Biologické čištění probíhá jako děj aerobní nebo anaerobní. V biologických čistírenských systémech dochází k využívání vždy vícero organismů, pro které je organická součást odpadních vod substrátem, jehož pak využívají k získávání energie a růstu. Prvky potřebné ke stavbě buněčné hmoty získávají i z látek anorganických. Při biologickém čištění dochází k odstraňování organického znečištění odpadní vody – vzniklá biomasa se od vyčištěné vody odděluje v dosazovací nádrži. Principem všech biologických reakcí přírodních čištění jsou biochemické, oxidačně redukční reakce.

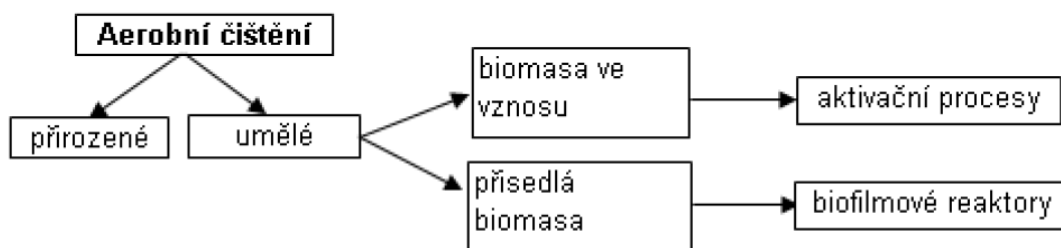
Redukční reakce probíhají ve třech oblastech:

a) oblast kyslíkatá – konečným akceptorem elektronů je rozpuštěný kyslík, při procesu probíhá oxidace a nitrifikace (přeměna NH_4^+ na NO_2^- a NO_3^-).

b) oblast bezkyslíkatá – konečným akceptorem elektronů je dusík ve sloučeninách dusitanů a dusičnanů, probíhá denitrifikace (přeměna NO_3^- na N_2 a NO_2^- v nepřítomnosti kyslíku).

c) oblast anaerobní – konečným akceptorem elektronů je vlastní organická látka, dochází k oxidaci a redukci, probíhá anaerobní acidogeneze a methanogeneze.

Aerobní procesy (Obrázek č.5) probíhají vždy za přítomnosti kyslíku v součinnosti s aerobními bakteriemi. Opakem jsou pak procesy anaerobní, probíhající bez přítomnosti kyslíku, s bakteriemi anaerobními. Dále mohou probíhat procesy fakultativní, zcela nezávislé na přítomnosti kyslíku.



Obrázek č. 5 Schéma aerobního čištění (http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/COV_pr_8.pdf)

2.2.2.1 Aktivační nádrž

Principem čištění aktivací je vyrábění aktivovaného kalu v provzdušňované aktivační nádrži. Aktivační nádrž obsahuje tedy směs aktivovaného kalu a čištěné odpadní vody. Organické látky se přeměňují na novou buněčnou hmotu, kde se dále oxidují na oxid uhličitý a vodu. Surová odpadní voda se přivádí po mechanickém předčištění do aktivační nádrže a tam se mísí s recirkulovaným (vratným) aktivovaným kalem ve stanoveném množství a koncentraci. Směs se intenzivně provzdušňuje vzduchem a recirkulací se dosáhne vyšší koncentrace biomasy v biologickém reaktoru. Ze směsi, která projde aktivační nádrží, se aktivovaný kal separuje od vody v separační (dosazovací) nádrži. Aktivovaný kal, který je zahuštěný se recirkuluje zpět na začátek aktivační nádrže. Odstraňováním organických látek z odpadní vody dochází k vytváření nové biomasy a ta se musí periodicky po určitém množství odčerpávat jako přebytečný aktivovaný kal, jinak by docházelo k jeho zahlcení nadměrným množstvím. V procesu však musí zůstat stále potřebné množství aktivačního kalu, aby se celý systém byl správně účinný a nebyl moc zdlouhavý.

Základní typy aktivačního procesu:

- Směšovací aktivace
- Aktivace s postupným tokem

- Postupně zatěžovaná aktivace
- Aktivace s oddělenou regenerací kalu
- Aktivace s cirkulací
- Šachtová aktivace
- Věžová aktivace
- Selektorová aktivace

2.2.2.2 *Dosazovací nádrže*

V sekundárních usazovacích nádržích/dosazovacích dochází k separaci biologického kalu při biologickém čištění. Vnitřní prostor usazovací nádrže se skládá ze čtyř částí – vtokové, usazovací, kalové a odtokové. V nádržích dochází po oddělení nečistot z vody ke shromažďování a zahušťování odděleného kalu tak, aby mohl být recirkulován a odstraňován.

2.2.2.3 *Dočištění – terciální stupeň čištění*

Třetím stupněm čištění se rozumí dočišťování již mechanicko-biologicky vyčištěných odpadních vod. V posledních letech jeho důležitost stále stoupá, protože se stále více prokazuje negativní vliv řady látek na životní prostředí. Při třetím stupni čištění se odstraňují anorganické ionty jako např. vápník, hořčík, sírany, ale také komplexní syntetické organické sloučeniny. Někdy je do terciálního čištění zahrnováno i odstraňování dusíku a fosforu.

Nejčastěji se pro dočištění používají tyto typy filtrací:

Filtrace přes aktivní uhlí – adsorpcí na aktivním uhlí lze odstranit řadu nerozložitelných organických látek. Používáme granulované nebo práškové uhlí a k zajištění maximální efektivity je potřeba zajistit optimální podmínky.

Membránová filtrace – pomocí membránové filtrace lze odstranit koloidy, bílkoviny, uhlovodíky. Používá se při čištění odpadních vod obsahující olejové

strojní emulze, prací a odmašťovací látky. Membrána je selektivní pro určitou molekulu, je pevná, tvořená několika vrstvami o různé tloušťce.

Písková filtrace – pískové filtry jsou velice účinné, pokud je správně nastaven filtrační cyklus – systém střídání vlastní filtrace a čištění (praní) filtru.

2.3 Měření a odebrání vzorků na ČOV

Místa odběrů vzorků odpadní vody je nátok a odtok z ČOV. Mnoho provozovatelů větších čistíren zároveň odebírá vzorek i v průběhu procesu čištění, případně na kanalizační síti. Vhodným místem pro získání informací cenných pro řízení procesu čištění je nátok na aktivaci. Způsob odběru na nátok a odtoku je dán legislativou. Vypovídací schopnost vzorků odebraných na kanalizační síti závisí na správné volbě odběrových míst. Monitoring kanalizační sítě může včasným zjištěním vysoké koncentrace problémových látek eliminovat problémy na ČOV.

2.3.1 Vzorkování na přítoku na ČOV

Odpadní voda na přítoku je značně nehomogenní médium. Zejména je-li více přítoků různé kvality, musíme být opatrní při výběru vhodného místa pro odběr vzorku. Toto platí, ať už odebíráme ručně nebo automatickým vzorkovačem. V současné době stále větší množství provozů využívá automatických vzorkovačů. Jejich výhodou spatřujeme zejména v opakovatelnosti a také v možnosti odebrat nepřetržitě a v přesně daných intervalech.

2.3.2 Vzorkování během procesu čištění

Často je využíván směsný vzorek. Rozborem však získáme pouze údaje o průměrných hodnotách parametrů v daném dni. Pro potřeby řízení procesu čištění je rozhodně lepší odebírat vzorky dělené, na kterých je dobře vidět vývoj jednotlivých hodnot v různých denních a nočních hodinách.

2.3.3 Vzorkování na odtoku z ČOV

Měřené ukazatele jsou stanovené ve vyhlášce č. 428/2001 Sb., kterou se provádí zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích)

2.3.4 Měření průtoků

Měření průtoků jednotlivých proudů na čistírně odpadních vod je základem pro bilance hmotnostních toků, a to jak na vstupu do ČOV (důležité z hlediska dimenzování procesů), tak na výstupu. Látkové toky v interních proudech jsou pak důležité pro vlastní řízení procesu.

2.3.5 Zjišťování chemicko-technologických koncentračních údajů

Kromě koncentrací důležitých ukazatelů znečištění v surové odpadní vodě a finálním odtoku je nutno sledovat koncentrace vybraných ukazatelů i v odpadní vodě po primární sedimentaci (skutečný vstup do aktivace) i v jednotlivých vnitřních proudech (recyklovaného vratného kalu, interní recirkulace, vracená kalová voda apod.). V jednotlivých reakčních zónách je dále nutno sledovat, zdali v nich skutečně převládají očekávané kultivační podmínky.

2.3.6 Sledování kvality aktivovaného kalu

Aby byl provozovatel v dostatečném předstihu náležitě informován o změnách v biocenóze aktivovaného kalu, musí zodpovědně přistoupit k pravidelnému sledování kalových indexů.

2.4 Vliv ČOV na životní prostředí

Čistírny odpadních vod patří mezi bodové zdroje znečištění vod. Bodové zdroje znečištění představují místa soustředěného odtoku surových nebo čistěných odpadních vod ze sídel, průmyslových závodů a dalších provozů do recipientu. Bodové zdroje znečištění jsou detailně ošetřeny jak v naší, tak v evropské legislativě (směrnice 91/271/EHS, Zákon o vodách č. 254/2001 Sb., Nařízení vlády č. 23/2011 Sb.). V Nařízení vlády 185/1996 Sb., kterým se mění a doplňuje nařízení vlády České republiky č. 171/1992 Sb., kterým se stanoví ukazatele přípustného stupně znečištění vod, jsou uvedeny limity množství a složení vypouštěných odpadních vod pro jednotlivé bodové zdroje.

V procesu kontaminace povrchových vod znečišťujícími látkami představují bodové zdroje nejvýznamnější složku. Efekt bodového znečištění spočívá ve skokové změně kvality vody v podélném profilu toku. Velké zdroje znečištění mohou ovlivnit kvalitu vody v toku až na vzdálenost desítek kilometrů. Při hodnocení znečištění povrchových vod jsou bodové zdroje nejčastěji posuzovány jednotlivě, zřídka je řešeno prostorové hledisko koncentrace. Pro stav a vývoj kvality vody však může mít podstatný vliv i počet zdrojů na určitém území. Při větším množství zdrojů na malém území může dojít k imisnímu přetížení vodních toků, přestože emisní limity jednotlivých zdrojů byly dodrženy.

V České republice je problematika komunálních zdrojů znečištění intenzivně řešena. Výrazný posun nastal na konci 90. let, kdy byla rozšířena síť čistíren odpadních vod a největších zdrojů komunálního znečištění. V současné době jsou největším problémem malé obce s EO do 2000 obyvatel, u kterých stále velmi často dochází k vypouštění odpadních vod přímo do recipientu nebo zařízení na úpravu vod jsou zastaralá a neumožňují eliminaci dusíku a fosforu.

2.5 Pyrolýza

Původ slova pyrolýza vznikl spojením řeckých slov pyr (pyros) = oheň a lysis = rozpouštět (uvolňovat). Jde o fyzikálně – chemický proces řadící se do skupiny termických dějů, charakteristických působením tepla na různé materiály s cílem překročit mez jejich chemické stability a rozložit je na jednotlivé frakce. Zmíněné procesy rozdělujeme dle chemické povahy probíhajících dějů na oxidativní a reduktivní (Obrázek č. 6). V průběhu oxidativních procesů dochází k chemickým reakcím za přístupu kyslíku nebo jiného oxidačního činidla, zatímco procesy reduktivní probíhají absolutně bez přístupu kyslíku, nebo jen s jeho velmi zanedbatelným množstvím. Pyrolýza patří mezi reduktivní procesy a v jejím průběhu dochází k termickému rozkladu materiálů bez přístupu kyslíku na nízkomolekulární látky a tuhý zbytek (www.opzp2007-2013.cz).

Pyrolýza zná lidstvo již tisíce let, kdy byla používána k výrobě dřevěného uhlí. V 19. století sloužila u procesů výroby olejů a parafinů. K hlavnímu rozvoji došlo ale až v období 2. světové války, kdy Německo za pomoci pyrolýzy získávalo pohonné hmoty z uhlí, dokud nebyl výrobní proces nahrazen zpracováním ropy. Jeden ze závodů na výrobu pohonných hmot, z hnědého uhlí, se tehdy nacházel i na území České republiky v Záluží u Litvínova (JÍLKOVÁ 2012).

Dnes se rozvíjí nové technologie pyrolýzy za účelem získávání energie z obnovitelných zdrojů se snahou nahradit alespoň část spotřeby fosilních paliv. Termické zpracování biomasy toho může být příkladem. Rostlinná biomasa obsahuje vysoký podíl vody a s tím souvisí i rostoucí náklady na její dopravu. Dá se tedy říct, že i jednou z předností pyrolýzní technologie je schopnost zajistit vyšší energetický obsah v jednotkovém objemu produktu než u původního materiálu. Značně výhodné oproti konvenčnímu spalování odpadu u pyrolýzy je, že bez přístupu kyslíku nepůsobí v reaktoru korozní účinky v tak velké míře a tím pádem nevzniká velké množství nebezpečných emisí jako jsou furany a dioxiny. Také je značnou výhodou, že lze přizpůsobit pyrolýzní jednotku vlastnostem odpadu. Jedním ze současně významných problémů této technologie je, že aplikace její na zpracování směsných odpadů není prozatím dostatečně

prozkoumaná a nedostalo se jí zatím ani úpravy v Evropské legislativě. Úřady tedy nahlíží na pyrolýzní technologii stejně jako na konvenční spalování a pro vybudování pyrolýzní jednotky je třeba splnit požadavky stejné jako pro schválení výstavby spalovny, což rozvoj v tomto odvětví velmi komplikuje.

Avšak u pomalé pyrolýzy je nárůst teploty pozvolný, konečná teplota se pohybuje až do 800 °C (obvykle 500 až 600 °C), vzniká 20-25 hm. % bio-oleje, 25-35 hm. % plynu, a 35-55 hm. % biocharu. Při zpracování čistírenských kalů na hnojivo je konfigurací pyrolýzního reaktoru podporována produkce biocharu, zároveň se provozními podmínkami potlačuje produkce pyrolýzního oleje a podporuje vznik pyrolýzního plynu, který se pak okamžitě využívá k energetickému zabezpečení procesu pyrolýzy. Obvykle je pyrolýzní plyn spalován ve speciálních nízko-emisních hořácích, které jsou součástí pyrolyzéro. Proces pyrolýzy se tak stává energeticky soběstačným, či spíše tepelně přebytečným. Odpadní teplo pyrolyzéro se může dále využívat k sušení vstupního materiálu (KOS 2016).

Podrobněji můžeme také rozdělit pomalou a rychlou pyrolýzu dle tabulky x, kde jsou zobrazeny doplňující informace jako teplota při procesu, samotná doba trvání a výtěžky produktů jednotlivých typů pyrolýzy (Tabulka č. 3).

Proces pyrolýzy	Procesní teplota [°C]	Doba procesu	Produkty pyrolýzního procesu [%]		
			Pyr. plyn	Pyr. olej	Biochar
Blesková	800 - 1 300	<5 s	40	-	60
Rychlá	300 - 1200	<20 s	15-25	50-70	10-30
Pomalá	100 - 1 000	5 min-12 hod	25-35	20-30	25-35
Torefakce	200 - 300	30 min-4 h	20-40	-	60-80

Tabulka č. 3 Rozdílné třídy pyrolýzní úpravy podle doby trvání procesu (zdroj: vlastní)

V případě tuhých odpadních materiálů lze pyrolýzní postupy považovat za alternativu spalování. Při pyrolýzním procesu vznikají zpravidla čtyři hlavní produkty:

- pevný uhlíkatý zbytek (biouhlí – angl. biochar);
- pyrolýzní plyn;
- pyrolýzní vodu – větší část obvykle pochází z vlhkosti obsažené v rozkládaném materiálu;
- organický kapalný produkt (označován jako pyrolýzní olej).

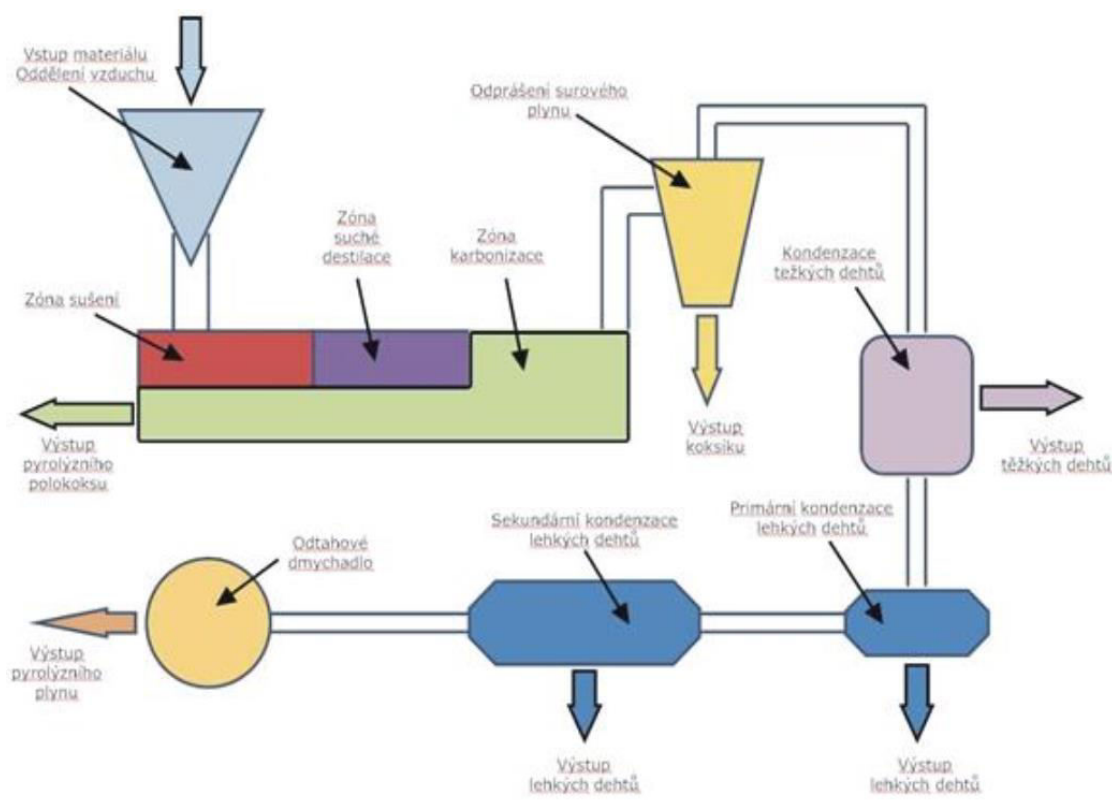
Na rozdíl od spalování, které produkuje vysoké množství spalin, je objem pyrolýzního plynu znatelně menší. Při spalování odpadů se produkuje tepelná energie umožňující např. výrobu páry nebo teplé užitkové vody jejichž další využití může být těžko uskutečnitelné. Naproti tomu produktem pyrolýzního procesu je organický kondenzát a pyrolýzní plyn. Oba tyto produkty mohou být využitelné jako palivo. Kapalné a plynné produkty lze navíc dále rafinovat a tím zušlechťovat na další využitelné látky.

Proces pyrolýzy lze dále rozdělit podle druhu ohřevu do dvou tříd. První třídou je konvenční pyrolýza a druhou mikrovlnná pyrolýza (MP). MP je jednou z nejúčinnějších tepelných úprav, za kterých jsou podmínky procesu příznivější z hlediska energetiky a ekonomiky. MP může mít výhody spojené s rychlejší produkcí a významným snížením energetických ztrát ve srovnání s konvenčními metodami (RAČEK a kol. 2018).

V technické praxi se pyrolýza dělí dle dosahovaných teplot do tří skupin:

- nízkoteplotní – při teplotách do 500 °C
- středněteplotní – v rozmezí 500–800 °C
- vysokoteplotní pyrolýza – při teplotách nad 800 °C

Při dosažení požadované rozkladové teploty, klesá stabilita vysokomolekulárních látek, které se začnou štěpit a dojde k uvolňování nízkomolekulárních látek (oenergetice.cz).



Obrázek č. 6 Schéma pyrolyzní jednotky (<https://biom.cz/cz/obrazek/schema-pyrolyzni-jednotky>)

2.5.1 Produkty pyrolýzy

Pyrolýza spolu se spalováním a zplyňováním patří mezi procesy termochemické konverze. Tyto procesy se navzájem výrazně odlišují v obsahu kyslíku v reakčním prostoru. Na rozdíl od spalování či zplyňování dochází konkrétně při pyrolýze k rozkladu materiálu bez přístupu oxidačních médií, nebo při jejich velmi omezeném množství. Proces je endotermní, je tedy nutné dodat tepelnou energii, aby reakce proběhla (www.enviweb.cz).

Základním principem pyrolýzy je tepelný rozklad, kdy klesá chemická stabilita vysokomolekulárních látek, což vede k jejich štěpení na látky nízkomolekulární. Dochází k uvolnění prchavé hořlaviny z tuhého materiálu. Vznikají zpravidla tři hlavní produkty, a to pyrolyzní plyn, kapalný kondenzát

a pevný karbonizační zbytek. Vlastnosti produktů pyrolýzního procesu se odvíjí od jeho průběhu. Velkou roli hraje intenzita a rychlost ohřevu spolu s dobou zdržení vsázky v reakčním prostoru a samotnými provozními parametry prostředí (www.opzp2007-2013.cz), (www.enviweb.cz).

Během pyrolýzního procesu vznikají především čtyři hlavní produkty:

- tuhý zbytek
- pyrolýzní plyn
- organický kapalný produkt – pyrolýzní olej
- pyrolýzní voda – vzniklá z vlhkosti obsažené v odpadu

Jak pyrolýzní olej, tak pyrolýzní plyn je možné využívat jako palivo a oba tyto produkt je také možné rafinací zušlechťovat.

2.5.2 Pyrolýzní reaktory

Hlavní část celého procesu probíhá v reaktoru. Do reaktoru se přivádí teplo a dochází zde k samotnému termickému rozkladu vkládaného materiálu. Těchto reaktorů je pro zpracování odpadů a biomasy několik hlavních druhů:

- reaktor s pevným ložem
- reaktor s rotační pecí
- fluidní reaktor se stacionární vrstvou
- fluidní reaktor s cirkulující vrstvou

- rotační kuželový reaktor

- šnekový reaktor

- ablační (pánvový) reaktor

V souvislosti s reakčními podmínkami, většina těchto procesů probíhá za atmosférického tlaku. Druhou možností je průběh pyrolýzního procesu ve vakuu. Vakuová pyrolýza se ale používá v daleko menší míře, protože se jedná o celkově náročnější proces, ačkoli má vakuová pyrolýza řadu výhod před ostatními způsoby, jako např. zkrácení času pobytu nestálých produktů ve vysokoteplotní zóně, čímž se snižuje sekundární rozklad a zvyšuje se tepelná hodnota plyných produktů (CHEN – 2014).

2.5.3 Pyrolýzní technologie ve světě

Pyrolýzní jednotka na směsný odpad a čistírenské kaly byla uvedena do provozu v německém Fürthu. V rotačních pyrolýzních pecích je zpracováván rozdrcený směsný odpad spolu s čistírenským kalem, tato směs je zahřívána na 450 °C. Zařízení má plánovanou kapacitu 100 000 tun odpadu ročně a dokáže z jedné tuny odpadu vyrobit 1, 05 MWh energie (oenergetice.cz).

2.5.4 Pyrolýzní technologie v ČR

Spolupráce Vysoké školy báňské, společnosti Arrowline a členů klastru Envycrack stála za vývojem pyrolýzní jednotky Pyromatic, která byla uvedena do provozu v květnu roku 2009. Jednotka Pyromatic dokáže zpracovávat 50 – 200 kg.hod⁻¹ odpadního materiálu. Pyromatic dokáže pomocí pyrolýzního zpracování energeticky zhodnotit pneumatiky, plasty, biomasu, směsný odpad i další

odpad a tím tak snižovat množství odpadu ukládaného na skládku (JÍLKOVÁ – 2012).

2.5.5. Mikrovlnná pyrolýza

Mikrovlnná pyrolýza byla v posledních době demonstrována jako slibná alternativa ke konvenční pyrolýze, a to především díky rychlému, selektivnímu a objemově rovnoměrnému zahřívání, čímž se zrychlují reakční rychlosti a zvyšuje se energetická účinnost. Mikrovlnný ohřev zajišťuje snadné ovládání pomocí zapnutí / vypnutí magnetronu – generátoru mikrovlnného záření, kterým se nastavuje i intenzita záření (Obrázek č. 7). Při vhodné volbě materiálů lze dosáhnout díky mikrovlnnému ohřevu výrazně lepší výtěžnosti a kvality požadovaných produktů pyrolýzy.

Princip mikrovlnného ohřevu spočívá v účincích rychle se měnícího mikrovlnného záření (elektromagnetického pole), což vede k vibracím molekul materiálu, což v podstatě vede ke zvýšení tření. Vibrace zvyšují střední teplotu, což zvyšuje vnitřní energii. Z hlediska reakce na mikrovlnné záření mohou být materiály rozděleny na absorpční materiály, vodiče a izolátory. Dielektrické materiály obsahující uhlík mají dobrou schopnost absorbovat a přeměňovat je na tepelnou energii. Takové absorbéry mikrovlnného záření obsahují minimální nosiče náboje a při vystavení mikrovlnnému záření přenášejí jen zanedbatelný podíl a absorbují většinu z nich a přeměňují je na tepelnou energii. Pyrolýza různých organických materiálů může tvořit tři základní komponenty: bionafta, pyrolýzový olej (nebo podobná kapalina složená z oleje a vody) a plyn, který opouští systém po kondenzaci par (RÁČEK a kol. 2018).



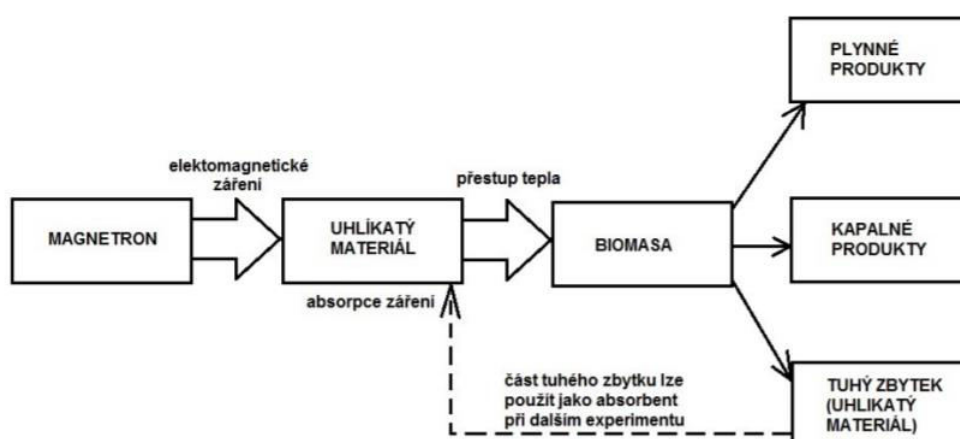
Obrázek č. 7 Velká provozní jednotka mikrovlnné pyrolýzy umístěná ve výzkumném středisku AdMaS (Radim Šimek)

Mikrovlnná pyrolýza je tedy slibným způsobem pro zlepšení výnosu, kvality produktů a ke zvýšení energetické účinnosti celého procesu. Rozdíl mikrovlnného ohřevu oproti konvenčnímu je v odlišnosti topného zařízení. Mikrovlnné ohřívání je zprostředkováno dielektrickým vytápěním, konvenční ohřev se provádí přiváděním tepla. Mikrovlnami také dochází k ohřevu materiálu v celém objemu, protože mikrovlny procházejí přímo materiálem. Mikrovlnný ohřev závisí na druhu materiálu, který je zpracováván, a to podle jeho dielektrického chování (HUANG a spol. 2016).

Mikrovlnná pyrolýza vyžaduje menší množství vstupní energie a kratší reakční čas, ale dochází k vyššímu stupni termochemického rozkladu. Ve srovnání s konvenčními způsoby pyrolýzy je rychlostní konstanta mikrovlnné pyrolýzy mnohem vyšší a aktivační energie mnohem nižší (HUANG a kol. 2016).

Mikrovlnný ohřev nám tedy nabízí řadu výhod oproti konvenčnímu ohřevu. Těmito výhodami jsou hlavně:

- nekontaktní ohřev;
- selektivní ohřívání materiálu;
- vyšší rychlost ohřevu;
- přenos energie, NE tepla;
- rychlý start a konec vyhřívání;
- ohřívání v objemu;
- vytápění zevnitř materiálu;
- vyšší úroveň bezpečnosti a automatizace.



Obrázek č. 8 Schéma mikrovlnné pyrolýzy (<https://dspace.vsb.cz/bitstream>)

Na obr. č. 8 je znázorněno schéma mikrovlnné pyrolýzy, kde magnetron vysílá elektromagnetické záření, které je pohlcováno absorbentem (uhlíkovým materiálem). V absorbentu dojde k přeměně elektromagnetické energie na energii tepelnou a následnému přenosu tepla na vzorek biomasy. Ze vzorku díky zahřívání vznikají plynné, kapalné a tuhé produkty, které se podrobují analýze a dají se dále využít (MALAŤÁK a VACULÍK 2008).

Plynný produkt neboli pyrolýzní plyn obsahuje především H_2 , CO , CO_2 , CH_4 a další uhlovodíky s krátkým řetězcem.

Vynikající mikrovlnné absorbenty jsou některé anorganické oxidy a většina uhlíkatých materiálů. Na druhé straně materiály, které jsou elektricky vodivé, odrážejí mikrovlny. Například grafit odráží nemalou část mikrovlnného záření. V případě uhlíků, kde se delokalizované π -elektrony mohou volně pohybovat v relativně širokých oblastech, může dojít k dalšímu a velmi zajímavému jevu. Kinetická energie některých elektronů se může zvýšit, což jim umožní vyskočit z materiálu, a to vede k ionizaci okolní atmosféry. Na makroskopické úrovni je tento jev vnímán jako jiskření nebo tvorba elektrických oblouků. Ale na mikroskopické úrovni jsou tyto horké body (hot-spoty) ve skutečnosti plazma. Většinou se tato plazma může považovat za mikroplazmu, jak z hlediska prostoru, tak času, protože je omezena na malou oblast prostoru a trvá jen zlomek sekundy (SURIAPPARAO a VINU 2015)

2.5.5.1 Mikrovlnné záření

Mikrovlnné záření leží mezi infračerveným zářením a radiačními paprsky v oblasti elektromagnetického spektra. Konkrétněji je definováno jako vlny s vlnovou délkou mezi 0,001 a 1 m, které odpovídají frekvencím mezi 300 a 0,3 GHz.

Materiály lze rozdělit do tří kategorií:

- izolační nebo mikrovlnné průhledné materiály;
- vodiče, kde mikrovlny nepronikají, ale jsou odráženy;

- absorbenty, kde mikrovlny jsou absorbovány, jako je voda nebo aktivní uhlí.

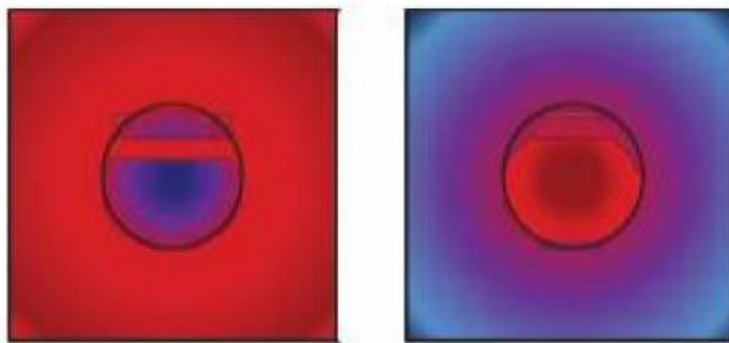
Na základě mechanismu ohřevu má mikrovlnná pyrolýza biomasy výhodu snížení požadavků na předúpravu surovin, podstatného zvýšení hodnoty produktu, což je účinný způsob využití energie z biomasy.

Dielektrické zahřívání se týká ohřevu vysokofrekvenčním elektromagnetickým zářením, tj. radiovými a mikrovlnnými frekvenčními vlnami. Interakce nabitých částic v některých materiálech s komponentou elektrického pole elektromagnetického záření způsobuje, že se tyto materiály zahřívají. Teplo vzniklé touto interakcí je způsobeno především dvěma různými účinky. V případě polárních molekul je vlivem elektrického pole mikrovlny způsobeno otáčení jak permanentních, tak i indukovaných dipólů, které se tvoří díky faktu, že se složka snaží vyrovnat se střídajícím se polem (toto otáčení je zhruba 2450 milionkrát za sekundu). Tento molekulární pohyb vytváří tření mezi rotujícími molekulami a následně se energie uvolní jako teplo (dipolární polarizace). To je případ vody a jiných polárních tekutin. V případě dielektrických pevných materiálů s nabitými částicemi, které se mohou volně pohybovat ve vymezené oblasti materiálu, jako jsou π -elektrony v uhlíkových materiálech, je indukován proud, který se pohybuje ve fázi s elektromagnetickým polem. Protože se elektrony nemohou spojit se změnami fáze elektrického pole, energie se rozptýlí ve formě tepla v důsledku takzvaného Maxwell-Wagnerova efektu (LAM a CHASE 2012).

2.5.5.2 Mikrovlnné zahřívání

Mikrovlnné zahřívání je proces bezkontaktního přenosu energie z elektromagnetické energie na tepelnou energii. Pokud je elektromagnetická energie účinně absorbována zpracovanými materiály v mikrovlnném záření, dochází k rychlému ohřevu. Konvenční metody přenosu tepla, jako je vedení, konvekce a záření, musí překonat bariéru přenosu tepla a zpravidla trvají delší dobu. Doba, než se dosáhne požadované teploty cílových materiálů u konvekčních přenosů tepla, je ve srovnání s ohřevem mikrovlnným delší. Elektromagnetická vlna může být spuštěna z emitoru a vedena k cíli.

Na obr. č. 9 lze vidět rozdíl mezi konvekčním ohřevem (vlevo) a mikrovlnným ohřevem (vpravo). U konvekčního ohřevu teplo přechází z vnější strany směrem dovnitř materiálu. U mikrovlnného ohřevu se teplo šíří zevnitř materiálu ven, a aby došlo k tomuto jevu, musí být použit katalyzátor.



Obrázek č. 9 Konvekční a mikrovlnný ohřev

(https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=84538)

Mikrovlnné ohřívání dielektrického materiálu, ke kterému dochází prostřednictvím přeměny elektromagnetické energie na teplo uvnitř ozařovaného materiálu, nabízí řadu výhod oproti běžnému ohřevu. Vyšší úroveň bezpečnosti a jednodušší automatizaci.

V případě mikrovlnného ohřevu je volba materiálu pro absorpci mikrovlnného záření nejdůležitějším parametrem. Absorbent mikrovlnného záření může také sloužit jako katalyzátor. Díky katalyzátoru dochází ke snížení energetické bariéry u chemických reakcí. Použitím vhodného katalyzátoru u mikrovlnné pyrolýzy lze dosáhnout zvýšení podílu plynu nebo kapaliny. Katalýza v pyrolýze biomasy se používá hlavně ke štěpení těžkých sloučenin za účelem získání lehčích plynů.

Katalyzátory používané v pyrolýze ke zlepšení kvality plyných produktů jsou kovové katalyzátory, zejména katalyzátory na bázi niklu, katalyzátory alkalických kovů, dolomitů, olivínu a kombinace kovů na minerálních substrátech.

Kovové katalyzátory jsou obvykle nanášeny na oxidy kovů (např. Al_2O_3) nebo na přírodní materiály (např. dolomit, olivín). Tyto nosiče jsou poměrně drahé a kroky přípravy katalyzátoru jsou časově a energeticky náročné.

Nedávno někteří vědci zjistili (ZHANG 2015), že kovové katalyzátory na bázi uhlíku mohou překonat výše uvedené nevýhody a mohou účinně štěpit těžké sloučeniny ke komerčně cenným plynným produktům. Je pozoruhodné, že bio-uhel získaný z pyrolýzy je uváděn jako levný mikrovlnný absorbér, a tudíž jako výhodná přísada pro přípravu plynných produktů z mikrovlnné pyrolýzy.

Materiály, jako je aktivní uhlí nebo uhlí, absorbují záření víc než destilovaná voda. Proto je uhlíkový materiál vhodný k použití jako účinný absorbent mikrovlnného záření. Zahřívání materiálu nastává, když částice uhlíku absorbují mikrovlnné záření a tato energie se přemění na tepelnou energii přesměrováním dipólů (polarizací) a iontovým vedením (LESTINSKY 2017).

2.5.6 Pyrolýza usušených čistírenských kalů

Pyrolýza je termický proces, který je v mnohé odborné literatuře povznášen a opěvován. Na čistírenské kaly je působeno anaerobně teplotami, které přesahují mez termické stability organických sloučenin a dochází k jejich štěpení až na stálé nízkomolekulární výrobky a tuhé zbytky. Podle dosahované teploty, rozdělujeme pyrolýzní proces na nízkoteplotní (do $500\text{ }^\circ\text{C}$), středoteplotní ($500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$) a vysokoteplotní (nad $800\text{ }^\circ\text{C}$). U čistírenského kalu je produktem pyrolýzy kapalný odpad (vlastnosti podobné např. naftě a lehkým topným olejům), tuhý zbytek a pyrolýzní plyn. Proces probíhá za rozsahu teplot $450\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$, kde poměr produkovaných látek souvisí s teplotou procesu a složením biomasy. Vyšší teplota podporuje produkci plynných produktů za současného poklesu pyrolýzního koksu. Kapalné produkty jsou produkovány při krátkém zdržení produktu v plynné fázi. Při teplotě působení do $500\text{ }^\circ\text{C}$ vznikají kyslíkaté sloučeniny, při teplotách do $850\text{ }^\circ\text{C}$ vznikají uhlovodíkové dehty.

V teplotním rozmezí 850 – 1 000 °C vznikají terciální neboli aromatické dehty. Hlavní složkou plynné pyrolýzy je oxid uhelnatý a uhlíčitý, amoniak, vodík a dusík. Koks produkovaný procesem pyrolýzy má zásaditou povahu a obsahuje více jak 50 % popela. Pyrolýzní jednotky jsou velmi často provozovány diskontinuálně (HLAVÍNEK 2015)

Jako efektivní transformace čistírenských kalů na výrobu hnojiva se jeví proces pomalé pyrolýzy, který má nastavené parametry ve složení produkce žádaného materiálu, uhlíkatý zbytek a biochar. Do reaktoru se vkládá úplně nebo částečně vysušený kal, který je zahříván a rozkládán na oleje, biochar a jednodušší molekuly plynu. Rychlost ohřevu a finální teploty určuje pyrolýzu pomalou a rychlou. Rychlá pyrolýza je charakteristická rychlým zvýšením teploty, krátkou dobou zdržení v reaktoru (za několik sekund) a finální teplotou okolo 1 000 °C. Výsledkem je produkt s vyšším obsahem pyrolytických olejů (60–70 % celkové hmotnosti), a nižším podílem biocharu (15–25 % hmotnosti) a pyrolýzního plynu (10–20 % hmotnosti). Je potřeba, aby produkovaný plyn měl co nejnižší obsah vody, proto je velmi důležité, aby vstupní biomasa byla už předsušená, s vlhkostí pod 10%. Další podmínkou je drcení biomasy na částice nepřesahující velikost 3 mm, čímž zabezpečíme rychlý průběh reakce a snadnou separaci pevných částic. Při pomalé pyrolýze dochází k pomalému zvyšování teploty a finální teplota je v rozmezí 500–800 °C. V procesu pomalé pyrolýzy vzniká 20 – 25 hm. % bio-oleje, 25–35 hm. % pyrolýzního plynu a 35–55 hm. % biocharu. Pokud se jedná o výrobu hnojiva z čistírenských kalů je nastaven proces pyrolýzy tak, aby byla produkce biocharu co nejvyšší, potlačuje se produkce bio-oleje a je podporována produkce pyrolýzního plynu, který se může nadále využívat například jako palivo pro motory nebo plynové turbíny v kogeneračních jednotkách. Plyn z procesů pyrolýzy je také vhodný jako zdroj energie pro zabezpečení pyrolýzy, obvykle se spaluje v nízkoemisních hořácích. Proces je energeticky soběstačný, až dokonce v mnoha případech i přebytkový. Odpadní teplo se využívá pro sušení vstupního materiálu. Termochemické procesy současně likvidují škodliviny.

2.6 Sorpce a sorpční procesy

2.6.1 Sorpce

Jde o schopnost půdy poutat (sorbovat) ionty nebo celé molekuly různých sloučenin z půdního roztoku do pevné fáze půdy. Takto poutané látky (živiny) jsou podle druhu a intenzity sorpce chráněny proti vyplavení, vytváří rezervoár lehce přijatelných živin pro rostliny umožňující postupný příjem živin během vegetace a podstatně omezují nežádoucí zvýšení koncentrace solí v půdním roztoku.

Každá půda vykazuje několik druhů sorpce živin. Rozlišujeme následující druhy sorpce živin v půdě:

1. mechanická,
2. fyzikální,
3. chemická,
4. fyzikálně chemická,
5. biologická.

2.6.1.1 Mechanická sorpce

Mechanická sorpce se uskutečňuje mechanickým zadržováním disperzních částic nebo velkých agregátů koloidních částic a sražením v povrchových, zúžených nebo slepě končících pórech. Pro výživu rostlin má omezený význam.

2.6.1.2 Fyzikální sorpce (*Adsorpce*)

Fyzikální sorpce souvisí s povrchovými jevy na fázovém rozhraní. Je daná obsahem jemně disperzních částic, které zvyšují výrazně celkový povrch.

Při fyzikální sorpci dochází k vyvázání iontů i celých molekul vlivem fyzikálních sil. Jsou-li molekuly určité látky půdního roztoku přitahovány k pevným částicím půdy většími fyzikálními silami než-li molekuly vody, jde o kladnou fyzikální sorpci. V opačném případě se jedná o zápornou fyzikální adsorpci, která vede k vyplavování živin do spodních vrstev a ke kontaminaci podzemních vod.

2.6.1.3 Chemická sorpce

Jedná se o schopnost půdy zadržovat některé živiny v důsledku chemických reakcí, při nichž vznikají ze sloučenin rozpustných ve vodě (iontů) sloučeniny ve vodě málo rozpustné nebo nerozpustné (sraženiny).

Např. kationty Ca^{2+} vytváří s anionty CO_3^{2-} a SO_4^{2-} ve druhém stupni disociace ve vodě málo rozpustný uhličitan vápenatý (15 mg CaCO_3 se rozpouští v 1 l vody) a rozpustnější síran vápenatý ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), jehož rozpustnost se zvyšuje se stoupajícím obsahem vody v půdním prostředí. MgCO_3 je rovněž ve vodě málo rozpustný. CaCO_3 i MgCO_3 se však rozpouští již ve slabých kyselinách (H_2CO_3).

Anionty kyseliny ortofosforečné (H_2PO_4^-) mohou na neutrálních nebo alkalických půdách vytvářet s ionty Ca^{2+} tři druhy solí. První je ve vodě rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Druhou je hydrogenfosforečnan vápenatý - CaHPO_4 , který je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný již ve slabých kyselinách. Třetí solí je fosforečnan vápenatý - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, resp. oktokalciumpfosfát - $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, z něž po letech vzniká pravděpodobně apatit - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, v němž je fosfor velmi pevně chemicky sorbován, zvláště po jeho přeměně z amorfni do krystalické formy.

K chemisorpci iontů kyseliny ortofosforečné s trojmocnými kationty Al^{3+} a Fe^{3+} , za vzniku nerozpustných sraženin, dochází hlavně v kyselých půdách (např. $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ apod.).

Čerstvě vysrážené fosfáty zejména hlinité, jsou amorfni a fosfor v nich je pro rostliny podstatně přístupnější nežli z fosfátů starších, kde již došlo k vytvoření krystalové mřížky.

K chemisorpci a tím i ke snížení přístupnosti pro rostliny dochází i u mikroelementů (B, Fe, Zn, Cu, Mn, Mo) v souvislosti se změnami některých půdních vlastností, např. pH, obsahu organických látek, vlhkosti aj.

Z hlediska praktické výživy rostlin je důležité omezit chemisorpci, při níž vznikají těžce rozpustné sloučeniny, z nichž rostliny nemohou živiny přijmout vůbec nebo v nedostačujícím množství (<http://web2.mendelu.cz/>).

2.6.1.4 Fyzikálně chemická (výměnná) sorpce

Její podstatou jsou elektrostatické síly, resp. vzájemná neutralizace opačně nabitých částic. Na jedné straně jsou to koloidní částice minerálního i organického podílu pevné fáze půdy, na druhé straně je to půdní roztok, obsahující ionty živin. Na rozhraní obou těchto fází vznikají povrchové náboje a v důsledku toho i různé adsorpční jevy. Výměna iontů mezi pevnou a kapalnou fází půdy je reverzibilní proces. Soubor všech půdních koloidů se běžně označuje jako výměnný sorpční komplex, který je tvořen půdními koloidy (do 0,001 mm), vyznačujícími se některými vlastnostmi shodnými s koloidy. Půdní koloidy představují látky organické (humusové), minerální, jílové minerály, oxidy Al a Fe a organominerální.

2.6.1.5 Biologická sorpce

Jde v podstatě o živiny poutané v živých i odumřelých tělech půdních mikroorganismů, jejichž hmotnost na 1 ha dosahuje 5 i více tun. V průběhu svého životního cyklu spotřebovávají půdní organismy značnou část rostlinných živin nacházejících se v půdě v přijatelném stavu, které kumulují v hmotě svých těl, a tím snižují obsah živin přijatelných rostlinami.

Živiny vázané biologickou sorpcí jsou do přijatelné formy uvolňovány teprve po odumření a úplné mineralizaci organické hmoty. Intenzita biologické sorpce, množství biologicky sorbovaných živin a intenzita mineralizace je závislá na celé řadě podmínek: obsah organických látek, poměr C:N, vlhkost, teplota, aerace aj. Nepříznivým projevem biologické sorpce živin v půdě může být tzv. dusíková deprese, ke které dochází při zaorávání organické hmoty s širokým poměrem C:N.

Biologická sorpce má význam při bilancování živin. Výrazně ovlivňuje zvláště dynamiku N v půdě. Průměrně asi 30% N z hnojiv je zabudováno touto sorbcí. U hnojiv ledkových představuje biologická sorpce 10-20 % a z hnojiv amonných 20-40 % z dodaného dusíku (<http://web2.mendelu.cz/>).

2.7 Pevný uhlíkatý zbytek – Biouhel, Biochar

Definice:

Biouhlí (anglicky biochar) je spalitelným produktem pyrolýzy biomasy (v našem případě čistírenských kalů), kdy se tato biomasa zahřívá za nepřítomnosti kyslíku. Výroba biocharů byla původně spojena s "pomalou pyrolýzou". Při tomto druhu pyrolýzy je doba trvání v rozmezí od několika sekund do 10 hodin a vrcholové teploty jsou relativně nízké. Existují však zprávy o biotvorbě vzniklé během "rychlé pyrolýzy" s krátkou dobou trvání a vyššími teplotami, a dokonce i novými technikami, jako je například konverze mikrovln. Během procesu výroby bioplynu je transformace z energie na teplo poměrně nízká, což vedlo k vysokému ukládání uhlíku v biosyntéze a k výrazně nízkým emisím globálních oteplovacích plynů do atmosféry (Biochar for sustainable soils 2015).

Jiná definice:

Charakteristikou biouhlu (*angl.* biochar), která je společná pro saze (*angl.* char), obecně je, že zahrnuje zejména stabilní aromatické formy organického uhlíku, které v porovnání s uhlíkem z původní suroviny nemohou být snadno vráceny

do atmosféry jako CO₂, a to ani za příznivých environmentálních a biologických podmínek, jako jsou ty, které mohou převládat v půdě (SOHI, 2010)

2.7.1 Chemické vlastnosti

K podrobnějšímu zkoumání chemie povrchu biocharu může být použita difuzní odrazivá infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS), Energiově disperzní spektroskopie (EDX), spektroskopie s blízkou hranou s jemnou strukturou rentgenového záření (BALDOCK 2002). Tyto analýzy poskytují kvalitativní informace, které mohou umožnit, aby byly objasněny mechanismy stárnutí a funkcionalizace biocharů. Je možné využít také různé poměry obsahu elementárních látek, např. O:C, O:H a C:H, jako indikátorů rozsahu pyrolýzy, úrovně oxidačních změn biocharu v půdě.

2.7.2 Fyzikální vlastnosti

Makroporézní struktura (póry přibližně o průměru 1 mm) biocharu obvykle vychází z architektury původní suroviny a je potenciálně důležitá pro vodní hospodářství a adsorpční kapacitu půdy. K popisu výsledné fyzikální struktury biocharu je možno využít rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM). Plocha biocharu se také často stanovuje adsorpcí plynů. Takto stanovená plocha je však ovlivněna mikropóry (měřítko nm), které nejsou relevantní pro kořeny rostlin, mikroby nebo mobilní půdní roztok. Další otázkou je, jak se při a po aplikaci biocharu do půdy mění jeho zrnitostní složení a velikost aktivního povrchu v důsledku mechanického drcení hrubších částic na menší (při aplikaci, při úpravě zemědělské půdy) a na základě interakcí mezi biocharem a půdní hmotou (např. zalepení pórů biocharu půdními částicemi, organickou hmotou apod.). Z tohoto vyplývá, že vlastnosti biocharu je vhodné sledovat jak pro čisté biochary, tak po jejich smíchání s půdou.

Technologie pomalé pyrolýzy usnadňuje zahřívání biomasy (organických zdrojů pevného uhlíku) ve velmi nízkém kyslíkovém prostředí na teploty nad 400 ° C (BRIDGEWATER, 2007). Výsledný tepelný rozklad poskytuje pevné uhlí, kapalné bio-oleje a dehty a plynné syngy. Když je uhlí použito

pro environmentální management a výhody pro produktivitu půdy, je popisováno jako biochar (LEHMANN, 2009). Reakční podmínky procesu výroby pyrolýzy mohou být navrženy tak, aby změnilly poměry a vlastnosti produktu (BRIDGEWATER 2007, DI BLASI 2008).

Technologie pomalé pyrolýzy, poukazující na nižší rychlosti zahřívání použité ve srovnání s jinými návrhy reaktorů pyrolýzy, je optimalizována pro produkci biopaliv a syngas před výrobou bio olejů. Produkce uhlí jako pevného paliva a metalurgického redukčního činidla je jedním z nejstarších odvětví (Organizace pro výživu a zemědělství, 1983). Produkce uhlí tradičními prostředky je známa tím, že způsobuje znečištění ovzduší (MOSCOWITZ 1978, Organizace pro výživu a zemědělství 1983, ADAM 2009, BROWN 2009). Výrobní techniky proto od těchto raných průmyslových procesů pokročily, aby se zajistilo splnění rostoucích regulačních požadavků. Dramatických zlepšení bylo dosaženo jak v oblasti kontroly znečištění, tak energetické účinnosti, například přijetím regulovaných kontinuálních pecí ve srovnání s dávkovými pecemi (MOSCOWITZ 1978, BROWN 2009).

2.7.3 Použití biocharu

Vysoký obsah uhlíku a povrchová plocha uhlí produkovaného pomalou pyrolýzou ho činí vhodným pro řadu účelů, kvůli uhlíku, který zachycuje. Příklady zahrnují použití uhlí jako betonového kameniva nebo jako tepelně izolačního materiálu. Roste však zájem o jeho použití jako doplněk půdy, který zvyšuje růst rostlin a efektivitu využití živin (CHAN a kol., 2007; CHAN a kol., 2008; BLACKWELL a kol., 2009; VAN ZWIETEN a kol., 2010) a snižuje emise oxidu dusného z půd (VAN ZWIETEN a kol., 2009, SINGH a kol., 2010). Uhlí se široce používá jako doplněk půdy pro pěstování směsi orchidejí a pro pěstování travníkové trávy po mnoho desetiletí. V Japonsku má silná tradice používání uhlí jako schváleného zlepšovače půdy pro zahradnické a zemědělské aplikace, že se na půdu ročně aplikuje nejméně 15 000 tun karbonizovaného materiálu (OKIMORI et al., 2003). Problémy jako zajištění potravin, snižování úrodnosti půdy, přizpůsobení se změně klimatu a ziskovost jsou hnací silou pro zavádění nových technologií nebo nových zemědělských systémů. Výzkumné pokusy ukázaly, že aplikace biochartu na půdu má účinky od velmi pozitivních

až po neutrální až negativní dopady na rostlinnou výrobu (SOHI et al., 2009). Je proto nezbytné, aby byly mechanismy pro interakce biocharu v půdě pochopeny a zkoumány jako například v této práci dříve, než budou doporučeny pro širokou aplikaci.

Je však třeba poznamenat, že uhlí je přirozenou součástí většiny půd. Bylo zjištěno, že aktivní uhlí přetrvává téměř ve všech půdách na světě (SCHMIDT a NOACK, 2000; SKJEMSTAD, 2001; LEHMANN a kol., 2008), v důsledku výskytu přírodních požárů v historii. Použití biochartu na půdu proto nelze považovat za cizí pro přirozený ekosystém půdy. Půdy Terra Preta Existuje několik příkladů, ve kterých k antropogennímu přidávání velkého množství biochartu do půd došlo v dlouhých časových rámcích. Patří k nim brazilské půdy Terra Preta de Indio (SOMBROEK a kol., 2002), evropská půda Plaggen (DAVIDSON a kol., 2006) a starověké zemědělské půdy v Andách (SANDOR a kol., 1995). Tyto příklady zahrnují různé klimatické oblasti, typy půdy a postupy hospodaření s půdou.

Výsledky zlepšené kvality půdy pro zemědělství jsou v těchto studiích univerzální, což dokazuje, že tomu tak není pouze potenciál využít techniku ke zvýšení zemědělské produktivity dnes, ale také to, že riziko nepříznivých vedlejších účinků v dlouhodobém horizontu je na místě. Půdy získaly zájem kvůli své antropologii, zvýšené plodnosti po delší dobu a prokázaly dlouhodobou sekvestraci půdy (LEHMANN et al., 2003). Zvýšená plodnost Terra Preta v Amazonu byla vysvětlena vyššími hladinami organických látek v půdě, zlepšenou zadržovací schopností živin, jako je dusík, hlavně fosfor, vápník a draslík, vyšším pH a vyšší zadržovací schopností ve srovnání s okolím půdy (SOMBROEK, 1966; SMITH, 1980; LEHMANN a kol., 2003a; LEHMANN a kol., 2003b). Tyto půdy demonstrují potenciální výhody přidávání spálených organických látek do půdy, a to jak z hlediska sekvestrace, tak zlepšování úrodnosti půdy, a byly přímo spojeny s myšlenkou změny biocharu v moderních zemědělských půdách.

Ačkoli půda poskytuje příležitost prozkoumat dlouhodobé důsledky přidávání biocharu, výsledky budou téměř jistě ovlivněny typem půdy, klimatickými podmínkami a antropologickým procesem, kterým jsou vytvářeny. Také pozorované rozdíly mezi půdami Terra Preta a sousedními půdami se mohou vyvinout stovky let. K jasným výhodám změny biochartu v půdách Terra Preta Amazonie proto nemusí

nutně dojít v jiných regionech. Proto existuje velký zájem o nalezení příkladů, kde se v různých půdách a podnebí vyskytuje antropologický biochar.

Fyzikální vlastnosti biocharu závisí nejenom na výchozím organickém materiálu (biomasa), ale také po karbonizaci nebo pyrolytickým systémem, kterým jsou vyrobeny (včetně předběžného a následného zpracování biomasy a biocharu). Stupeň změny původních struktur biomasy, prostřednictvím mikrostrukturního přeskupení, opotřebení během zpracování a formování závisí na podmínkách zpracování kterému jsou vystaveni. Vzhledem k tomu, biochar je termín používaný jako pevná látka o vysokém obsahu C, která se vytvořila jako výsledek pyrolýzy organické hmoty, materiál může pocházet z rozmanité řady materiálů z biomasy. Původní struktura většina typů materiálů je zveřejněna na internetu biocharový produkt (LAINE a kol., 1991, WILDMANN a DERBYSHIRE, 1991) a má tedy drtivý vliv na jeho konečnou fyziku a strukturální charakteristiky. Během pyrolýzy je hmotnost ztracena (většinou ve formě těkavých látek-organické látky) a nepřiměřené množství dojde ke zmenšení nebo snížení objemu.

3. Cíle práce

Cílem této diplomové práce je zjistit možnosti využití vyhníklých kalů z městských čistíren odpadních vod k procesům pyrolýzy a následné jejich použití v sorbčních procesech na příkladech kyseliny šťavelové. Biouhlí z čistírenských kalů (biochar) může obsahovat těžké kovy a organické znečišťující látky, které by mohly při použití biouhlí jako hnojiva pro zemědělské využití, spíše kontaminovat půdu než ji zlepšit. Označování výstupního pevného zbytku čistírenských kalů po pyrolýze jako biochar není pro tento případ vhodné, a to např. kvůli faktu, že není získáván pouze z organické hmoty. Pro biochar již navíc existují vlastní certifikace. Mezi nejzásadnější patří European Biochar Certificate (EBC) Internationala a Biochar Initiative (IBI). Tyto certifikace nezahrnují biochar získaný z čistírenského kalu. Vstupní čistírenský kal totiž obsahuje i značný podíl anorganických složek. Jako další varianty značení se nabízejí např. microchar, pyrolýzní uhlí apod. Nicméně pro potřeby této práce a následných rozborů a měření je použita terminologie biochar i přes uvedené omezení. Kvůli této možnosti je zapotřebí dalších výzkumů k charakterizaci různých typů kalů z čistíren odpadních vod za různých podmínek. Úroveň kontaminace se může v různých místech a časech lišit. Mokrý suroviny, jako je splaškový kal a živočišná hnojiva, navíc kladou otázku, jaký druh karbonizačního procesu by byl nejlepší, protože by vyžadovaly značnou energii k sušení dřívě, než projdou pyrolýzou. Tento výzkum je pro budoucí použití velmi aktuální a důležitý, jelikož se zatím u nás více podobných výzkumů neprovádělo a můžeme říci, že jsme jedni z prvních, kteří se budou zabývat touto problematikou a hledat možná řešení s jeho budoucím nakládáním. Budou zkoumány sorpční schopnosti obdrženého biocharu neznámého původu. U tohoto produktu se pomocí kyseliny šťavelové, zahříváním a následnou pomalou titrací manganistanem draselným (KMnO_4) bude pozorovat jeho sorpční schopnost v různých poměrech a dále zjišťovat, jestli má význam pro další využití v zemědělství. Pokud by naše výsledky byly kladné, vyřešil by se problém s ukládáním biocharu pro další spoustu let, než se objeví novější a dokonalejší technologie zpracovávání čistírenských kalů. Dále se pokusíme o stanovení maximálního sorbovaného množství a koeficientů Freundlichovy isotermy $(\text{COOH})_2$.

V experimentální části bude nejprve potřeba věnovat pozornost přesnému odměření a navážení všech potřebných látek, mít všechny pomůcky předem zcela vymyté a čisté. Všechny postupy se budou provádět pod dohledem profesorů, kteří mají již mnohem větší zkušenosti a také umí ovládat potřebné přístroje ve výzkumné laboratoři Jihočeské univerzity. Přesné odměření všech roztoků a látek povede k přesnějším výsledkům celého výzkumu. Po provedení výzkumu zjistíme vlastnosti námi použitého biocharu a jeho případné další využití pro zemědělské účely.

4. Materiál a metody

Celé laboratorní práce probíhaly na fakulním vybavení laboratoře katedry Agrosystémů.

Přístroje a zařízení:

- erlenky o objemu 250 ml
- pipeta
- trychtýř
- filtrační papír
- třepačka erlenek
- zahřívací lázeň
- odměrný válec

Chemikálie:

- kyselina šťavelová (COOH)₂
- manganistan draselný KMnO₄
- kyselina sírová H₂SO₄
- destilovaná voda H₂O

Nejdříve pro náš výzkum byly připraveny tyto tři základní roztoky:

- a) kyselina šťavelová v poměru 63,034g na 1000 ml destilované vody
- b) manganistan draselný v poměru 3,161g na 1000 ml destilované vody
- c) kyselina sírová v poměru 1:3

Dále bylo naváženo do sedmy připravených byretek na laboratorní váze přesně

po 1 g biocharu. Po přesném navážení biocharu byly základní roztoky kyseliny šťavelové ředěny na 6 roztoků v námi označených kádinkách (1 až 6) takto:

číslo roztoku	1	2	3	4	5	6
zásobní roztok (ml)	200	50	25	12,5	6,2	3,1
destilovaná voda (ml)	-	150	175	187,5	193,8	196,9
Teoretická koncentrace kyseliny šťavelové (mg)	12 606	3 151	1 575	787	393	146

Tabulka č. 4 Typy roztoků (zdroj: vlastní)

Po odlití kyseliny šťavelové do odměrného válce bylo přesně odměřeno do každé erlenky jiná dávka kyseliny šťavelové, jak je vidět v tabulce č. 4 pro to, abychom mohli zjišťovat, jak námi zkoumaný biochar je schopný adsorpce. Všechny těchto 6 erlenek bylo dolito přesným množstvím destilované vody tak, aby bylo v každé přesně 200ml roztoku.

Poté do dalších šesti erlenek bylo nalito stejné množství manganistanu draselného. Všechny tyto erlenky byly alespoň 3x promíchány i ty bez námi přidaného biocharu.

Poté se zjišťovala skutečná titrační koncentrace kyseliny šťavelové v 6 roztocích (Tabulka č. 5). Z roztoků 1 – 6 bylo s velkou přesností pipetováno do dalších 6 kádinek toto množství:

roztok	1	2	3	4	5	6
kádinka (ml)	2,5	5	10	10	25	25

Tabulka č. 5 Množství pipetovaného roztoku (zdroj: vlastní)

Po vypláchnutí odměrného válce byla do kádinek dolita destilovaná voda tak, aby bylo v každé stejné množství roztoku. Poté bylo do kádinek přidáno přibližně 10 ml H_2SO_4 v poměru 1:3. Všechny kádinky byly uchopeny a ponořeny do přístroje značky GFL, ve kterém je zahřátá vodní lázeň na 85 °C. Mezitím, než se nám roztoky zahřáli, byl biochar neustále promícháván. Postavili jsme si stojany s trychtýři a byl do nich dán filtrační papír.

Nyní byla provedena titrace. Roztokem manganistanu byla naplněna byreta. Roztoky v kádinkách byly zředěny destilovanou vodou, do kádinek 1-2 po 100 ml, kádinky 3-4 po 75 ml a kádinky 5-6 po 50ml. Po 15ti až 20ti minutách byly kádinky vyndány z lázně.

Poté bylo velmi zvolna titrováno po malých kapičkách manganistanem draselným do prvního růžového zbarvení. Reakce byla nejprve pomalá!!! Potom mizelo červené zbarvení rychleji a bylo proto možno, ale s velkou opatrností, také rychleji titrovat. Při titraci bylo nutné neustálé míchání.

Spotřeba manganistanem byla přepočtena na obsah kyseliny šťavelové takto:

1 ml roztoku $\text{KMnO}_4 = 6,303$ mg kyseliny šťavelové. Poté byla provedena sorpce kyseliny šťavelové na sorbent: Do 6 erlenek 250 ml bylo naváženo na 2 desetinná místa 1 g sorbentu. Poté byly sorbenty zality 100 ml pracovních roztoků

1-6.

Erlenky byly uzavřeny zátkami a byly dány na třepačku, kde se třepaly 30 minut. Poté byl obsah erlenek zfiltrován na dalších 6 kádinek, označených 1P, 2P, 3P,...6P.

Tyto roztoky byly opět titrovány manganistanem stejným způsobem, jak je již výše uvedeno. Vypočtené množství kyseliny šťavelové podle titrace před sorpcí bylo

poněkud malé odlišné od teorie v tabulce č. 3. Množství kyseliny šťavelové bylo po sorpci pochopitelně mnohem menší (Tabulka č. 6).

Koncentrace kyseliny šťavelové byly po sorpci zaznamenány do níže uvedené tabulky č. 6, byly to rovnovážné koncentrace označené „c”.

Rozdíl koncentrace před sorpcí a po sorpci každého roztoku 1-6 je absorbované množství, označené „a”.

roztok	1	2	3	4	5	6
a (mg)	258	36	47	32	49	28
c (mg)	7780	1499	699	352	140	63
log c	3,89	3,175	2,844	2,546	2,146	1,799
log a	2,411	1,556	1,672	1,505	1,69	1,447

Tabulka č. 6 Hodnoty koncentrace kyseliny šťavelové ve výchozím roztoku (zdroj: vlastní)

5. Výsledky

V tomto oddíle jsou prezentovány výsledky, kterých bylo v diplomové práci dosaženo.

Roztok č. 1

Před adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 31,9 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $31,9 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 201,06 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $201,06 \times 100/2,5 = 8042,4 \text{ mg (COOH)}_2$

Po adsorpci:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 30,9 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $30,9 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 194,76 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $194,76 \times 100/2,5 = 7790,4 \text{ mg (COOH)}_2$

Roztok č. 2

Před adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 12,2 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $12,2 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 76,89 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $76,89 \times 100/2,5 = 3075,6 \text{ mg (COOH)}_2$

Po adsorpci:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 11,9 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $11,9 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 75,01 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $75,01 \times 100/2,5 = 3000,4$ mg (COOH)₂

Roztok č. 3

Před adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO₄ je 11,85 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $11,85 \times 6,303$ mg (COOH)₂ tj. 74,69 mg (COOH)₂

v 100ml je tedy $74,69 \times 100/2,5 = 2987,6$ mg (COOH)₂

Po adsorpci:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO₄ je 11,1 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $11,1 \times 6,303$ mg (COOH)₂ tj. 69,96 mg (COOH)₂

v 100ml je tedy $69,96 \times 100/2,5 = 2798,4$ mg (COOH)₂

Roztok č. 4

Před adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO₄ je 6,1 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $6,1 \times 6,303$ mg (COOH)₂ tj. 38,44 mg (COOH)₂

v 100ml je tedy $38,44 \times 100/2,5 = 1537,6$ mg (COOH)₂

Po adsorpci:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO₄ je 5,6 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $5,6 \times 6,303$ mg (COOH)₂ tj. 35,29 mg (COOH)₂

v 100ml je tedy $35,29 \times 100/2,5 = 1411,6$ mg (COOH)₂

Roztok č. 5

Před adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 7,5 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $7,5 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 47,27 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $47,27 \times 100/2,5 = 1890,8 \text{ mg (COOH)}_2$

Po adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 5,5 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $5,5 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 34,66 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $34,66 \times 100/2,5 = 1386,4 \text{ mg (COOH)}_2$

Roztok č. 6

Před adsorpcí:

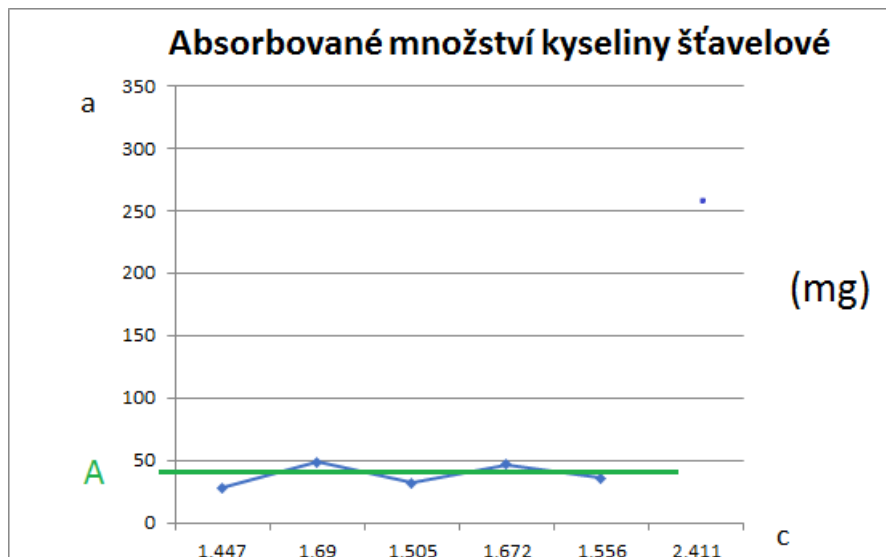
pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 3,6 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $3,6 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 22,69 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $22,69 \times 100/2,5 = 907,6 \text{ mg (COOH)}_2$

Po adsorpcí:

pipetováno 2,5 ml, zředěno destilovanou vodou, okyseleno, titrováno, spotřeba KMnO_4 je 2,5 ml v 2,5 ml roztoku je tedy $2,5 \times 6,303 \text{ mg (COOH)}_2$ tj. 15,75 mg $(\text{COOH})_2$

v 100ml je tedy $15,75 \times 100/2,5 = 630 \text{ mg (COOH)}_2$



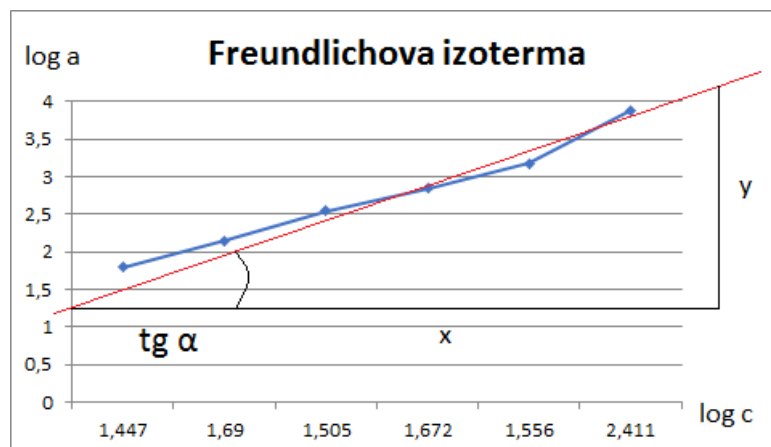
Graf č. 1 Absorbované množství kyseliny šťavelové (a) na rovnovážné koncentraci (c). A maximální absorbované množství (A) (na 1g sorbentu), zdroj: vlastní

Zde můžeme z grafu vyzorovat, že poslední hodnota (bod) absorbovaného množství kyseliny šťavelové (a) je vychýlena z předpokládané křivky. To nám právě ukazuje nezdárné výsledky budoucího využití tohoto biocharu pro zemědělské využití. Tento biochar je příliš chemicky reaktivní a jeho vápník právě reaguje se sorbentem, tedy s kyselinou šťavelovou.

Také byla v grafu proložena absorbovanými hodnotami přímkou (A) tj., maximální absorbované množství na 1 g sorbentu.

$$\underline{\underline{A = 46 \text{ mg.g}^{-1}}}$$

Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že se nejedná o sorpci, ale již o chemickou reakci. Biochar je tím pádem z hlediska využití v půdě nekvalitní.



Graf č.2 Freundlichova izoterma, zdroj: vlastní

Zde jsme v grafu znázornili přímkou, která vytíná na ose y úsek $\log K$, její hodnota je $\log K = 1,2$. Po odlogaritmování dostaneme hodnotu K .

$$\log 1,2 = 0,079$$

$$\underline{\underline{K = 0,079}}$$

Po vyjádření (K), bylo vyjádřeno i (k). Je to rychlostní konstanta a její hodnota je stejná jako (K).

$$\underline{\underline{k = 0,079}}$$

$$\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{2,8}{3,5} = \frac{y}{x}$$

$$\underline{\underline{\operatorname{tg} \alpha = 0,8}}$$

Freundlichova izoterma:

$$a = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

$$a = k \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

$$\underline{\underline{a = 0,0632}}$$

6. Diskuze

V dřívějších dobách, kdy byla pyrolýza aplikována při zpracování uhlí, bylo cílem získat maximální možné množství tuhého polokoksu a poté až kapalných produktů, které se dále zpracovávaly do stavu použitelných pohonných hmot. Nejpreferovanějším a nejvyužívanějším postupem je tedy dle dostupných zdrojů pyrolýza, kdy je omezen vznik sekundárních reakcí, výtěžky kapalných produktů jsou tak maximální a produkce tuhého zbytku (biocharu) je omezena. Předností několika uvedených pyrolýzních jednotek je, že jejich vyprodukovaný pyrolýzní plyn zajišťuje energetickou soběstačnost procesu tím, že je spalován plynovými hořáky za účelem dodání tepla samotné pyrolytické reakci. Velkou výhodou pyrolýzního biocharu je jeho trvanlivost, malý objem a možnost ho skladovat. Pyrolýzní plyn se obvykle stlačuje do tlakových lahví a pyrolýzní olej stáčí do barelů, kde vyčká na své další zpracování a využití. Komplikací v rozvoji této technologie a především v uvádění pyrolýzních jednotek do praxe je, že se tomuto charakteristickému procesu stále nedostalo úpravy v Evropské legislativě. Úřady stále nahlíží na pyrolýzní technologii jako na konvenční spalování a pro vybudování pyrolýzní stanice je nutné splnit náročné požadavky, téměř stejné jako pro schválení výstavby spalovny. To znesnadňuje práci potenciálním investorům i vývojářům těchto technologií, což má za následek omezení rozvoje.

Z naměřených výsledků a výše znázorněných grafů můžeme vypožorovat, že poslední hodnota absorbovaného množství kyseliny šťavelové je vychýlena z předpokládané křivky. To nám právě ukazuje nezdárné výsledky budoucího využití tohoto biocharu pro zemědělské využití. Tento biochar je příliš chemicky reaktivní a jeho vápník právě reaguje se sorbentem, tedy s kyselinou šťavelovou. V tomto případě se již nejedná o námi požadovanou a zkoumanou sorpci, ale o chemickou reakci. Proto tento typ biocharu volíme jako nevhodný pro aplikaci do půdy. Nenašli jsme u tohoto biocharu vlastnosti, které jsme chtěli. Jiné biochary s jiným složením mohou mít zcela odlišné výsledky, ale tímto tématem se již bude zajímat jiný výzkum než tento při mé diplomové práci. Je velmi pravděpodobné, že s vývojem

pyrolýzních jednotek se v budoucnu dostaneme na námi požadované hodnoty, a i nové technologie umožní nové typy zpracování čistírenských kalů.

Moje vize, jak by mohla být budoucí pyrolýzní technologie při zpracování čistírenských kalů v budoucnosti využívána je taková, že by i v malé obci mohla fungovat pyrolýzní jednotka, která by dokázala pokrýt lokální produkci kalů. Bylo by pak splněno, že se čistírenské kaly budou likvidovat bez drahé a zdlouhavé přepravy na odlehlé skládky a úložiště. Zároveň by byl rozkladem kalu zajištěn vznik látek energeticky bohatých, které by bylo možné na místě využívat k výrobě elektrické a tepelné energie v kogeneračních jednotkách, nebo je vyvážet k dalšímu zpracování, případně prodeji do petrochemického průmyslu. Také by mohlo být zajištěno ukládání biocharu do půdy, pokud by měl čistírenský kal vhodné složení k výrobě. Pokud by byly splněny tyto podmínky a vzniklý biochar by měl požadovanou sorpční schopnost, mohl by být aplikován na zemědělské půdy a dodával by i potřebné živiny půdě. To celé by snížilo závislost dané obce na dodávkách elektřiny a tepla z jiných zdrojů a přispělo by to k její energetické soběstačnosti. Umístění pyrolýzní jednotky by díky zabezpečenému provozu nemuselo být daleko od centra obce. Šíření zápachu v okolí pyrolýzní jednotky je technologicky zabráněno a většina dnes funkčních zařízení splňuje s velkou rezervou emisní i hlukové limity. Doporučený rozsah této práce bohužel neumožňuje detailní popis a porovnání většího množství nyní provozovaných funkčních zařízení. Ze shromážděných informací v této rešeršní práci je ale stále zřejmé, že pyrolýzní technologie se v posledních letech více zkoumá a vyvíjí. Například jeho aplikace do půdy ve zpracování čistírenských kalů je do budoucnosti významným tématem, neboť legislativa EU do budoucna zakazuje skladování a skládkování čistírenských kalů a bude nutné začít technologie termických rozkladů naplno využívat i v tomto směru.

7. Závěr

V úvodu se teoretická část diplomové práce se zabývá problematikou a současnými možnostmi úpravy kalů a snižováním obsahu vody, mezi které patří například odvodňování a stabilizace kalu, desinfekce, dále jejich vysoušení a zahušťování kalů. Také uvádí současné možnosti nakládání s kaly jako je například použití pyrolýzy pro další účely zpracování. Kalové hospodářství ČOV je velmi důležitou částí celého procesu čištění odpadních vod. Z ekonomického pohledu zaujímá nakládání s kaly okolo 50 % celkových nákladů ČOV. Z hlediska znečištění, přiváděná odpadní voda obsahuje až 80% objemu kalů, přičemž kaly tvoří přibližně 2% celkového objemu přítékajících odpadních vod na ČOV. Ve většině provozoven ČOV nakládání s kaly sami provozy neřeší, předávají zpracovaný kal společně s licencemi, které s kalem dále nakládají sami. ČOV zajišťují obvykle hygienizaci a stabilizaci kalu a dále např. vysoušení za účelem snížení obsahu vody. Důvodem snížení obsahu vody je cena, která je účtována za tunu materiálu bez ohledu na obsah sušiny. Cena, která se odvíjí od stavu kalu, který automaticky spadá pod nebezpečný odpad, jestliže nebyla provedena stabilizační úprava. Cena za stabilizovaný materiál je několikanásobně menší než za odpad nebezpečný podle legislativní kategorizace. Právě obsah znečištění je důsledkem nátlaku národní legislativy i legislativy Evropské unie. Současným trendem je snižování produkce čistírenských kalů navzdory zpřísnujícím se limitním hodnotám pro další využívání kalů. Technologie kalového hospodářství, které se v současné době využívají, jsou, dalo by se říci provizorním řešením oproti tomu, jaké technologie se do procesu budou muset zapojovat v budoucnu. Současné řešení kalové koncovky na jednotlivých čistírnách vychází především z technicko-ekonomických možností každého provozovatele a je nutné počítat s její přestavbou a modernizací. Nově využívané technologie zpracování čistírenských kalů budou také úzce spjaty s produkcí i spotřebou elektrické a tepelné energie. Také se přemýšlí o nových výstavbách dalších pyrolýzních jednotek, kde by se kal zpracovával na biochar a dostávali se při pyrolýze z něj další suroviny. Kromě ekonomického pohledu je tedy také zásadní sestavovat pro budoucí projekty energetické bilance pro konkrétní ČOV, jelikož je každé složení kalu rozdílné z důvodu např. průmyslu, z kterého jsou odpadní vody do ČOV přiváděny. Průmysl má právě obrovský vliv na

složení přiváděné odpadní vody. Na trhu je veliké zastoupení jednotek, která pomáhají snížit objem kalů a dodávají mu takové vlastnosti, aby bylo možné co nejširší využití. Největším faktorem je ale cena, která určí, v jaké míře budou využívány a které se postupem času stanou aktuálními, třeba i inovativní technologie, v procesech kalového hospodářství. Dalo by se říci, že novinkou této problematiky je zákaz ukládání kalů na skládky, s kterým je propojena celá tato kalová politika.

V České republice měl tento způsob nakládání s kaly stále nemalé zastoupení a tímto rozhodnutím vzroste množství kalů, které se budou muset zpracovávat jiným způsobem. Hned dalším v pořadí bude významné omezení zpracování kalů v zemědělství s ohledem na životní prostředí a lidské zdraví. Třeba právě tyto kroky povedou k rychlejšímu vývoji a větší dostupnosti lepších technologií, které nám umožní jednak snížit produkci kalů a jednak rozšíří možnosti využití.

V této diplomové práci jsem chtěl nastínit současnou situaci této problematiky, sestavit základní přehled možného složení technologické linky kalového hospodářství a uvést možnosti, jak s kaly nakládat a využívat je. V rešeršní části práce jsou uvedeny legislativní ustanovení jak na republikové, tak na mezinárodní úrovni, dále jsou uvedeny základní charakteristiky čistírenských kalů, metody jejich zahušťování a následného odvodnění. Obsahem je také téma stabilizace a hygienizace kalů, zde jsou uvedeny i faktory, které tyto procesy ovlivňují. Důležitou kapitolou jsou možnosti využití, kde jsou popsány metody využívané v současné době i metody, které jsou teprve ve fázi laboratorních testů. Zmiňuji také, do budoucna nezbytné, procesy zpětného získávání potřebných prvků z čistírenských kalů jako je například fosfor. Celkově je kalové hospodářství velmi obsáhlé téma, ve kterém je podstatný výzkum, rozšiřování stávajících i nových poznatků a hlavně vývoj nových procesů a technologií.

Použití čistírenských kalů k přímému hnojení i kompostování má být v budoucí době evropskými nařízeními zakázáno. Jelikož je v České republice každý rok vyprodukováno kolem 200 000 tun těchto kalů, bude se muset nalézt řešení, jak s tímto vzniklým odpadem naložit. Také je nutné si uvědomit, že při procesu pyrolýzy čistírenských kalů, bude vzniklé hnojivo podstatně znehodnoceno, protože zbylé živiny (N) se při procesu pyrolýzy znehodnotí.

Podle mého názoru a námi zkoumaných výsledků nebyl efekt na zvýšení dusíku v půdě prokázán. Námi zkoumaný biochar je velmi chemicky reagující a proto nebylo dosaženo uspokojivých výsledků pro další možné využití v přímé aplikaci do půdy.

8. Seznam literatury

Seznam klasické literatury:

BALDOCK, J., SMERNIK, R., (2002) Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*. 33s

BLACKWELL, P., KRULL, E., BUTLER, G., HERBERT, A., SOLAIMAN, Z., (2010) Effect of banded biochar on dryland wheat production and fertiliser use in south-western Australia: an agronomic and economic perspective. *Aust J Soil Res* 48, 531-545s

BRIDGEWATER, A.V., (2007) IEA Bioenergy Update 27: Biomass Pyrolysis. Biomass and Bioenergy, 31s

BROWN, R., (2009) Biochar Production Technology. In: Lehmann, J., Joseph, S. 45s

DAVIDSON, D.A., DERCON, G., STEWARD, M., and WATSON, F. (2006). The legacy of past urban waste disposal on local soils. *J. Archaeol. Sci.*, 33, 778–783s

DAY, D., EVANS, R.J., LEE, J.W., REICOSKY, D. (2005) Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. *Energy* 352-353s

DI BLASI, C., (2008) Modelling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34s

(Eds.), (2008) *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London, 127-139s

FERNANDES, M.B., BROOKS, P. (2003) Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. *Chemosphere*. 53s

HANES, J., (1999) Analýza sorpčních vlastností pod 136s

HANES, J., a kol.: (1995) *Pedológia (praktikum)*. VES VŠP Nitra, 154s

CHAN, K.Y., VAN ZWIETEN, L., MESZAROS, I., DOWNIE, A., JOSEPH, S., (2007) Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. *Aust J Soil Res* 45, 629-634s

LEHMANN, J., GAUNT, J., RONDON, M. (2006) BIO-CHAR SEQUESTRATION IN TERRESTRIAL. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*.

LEHMANN, J., JOSEPH, S., (2009) Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan, London..

MALAŤÁK, J., VACULÍK, P. (2008) *Biomasa pro výrobu energie*. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, ISBN 978-80-213-1810-6.

OGAWA, M., OKIMORI, Y., TAKAHASHI, F. (2006) Carbon Sequestration by Carbonization of Biomass and Forestation: Three Case Studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*

RAČEK, J., ŠEVČÍK, J., KUČERÍK, J., HLAVÍNEK, P. (2018) *Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review*. Brno, [cit. 2018-12-31].

RAČEK, J.; ŠEVČÍK, J.; CHORAZY, T.; KUČERÍK, J.; HLAVÍNEK, P., (2018) Biochar – recovery material from microwave pyrolysis of sewage sludge , , ČSCHI,

ROTTINI, O.T., LOTTI, G., BALDACCI, P.V.: (1963) On the ratio of cation to anion exchange capacity as an index to characterise clays. *Agrochimica*, 123-130s

SCHMIDT, M.W.I., and NOACK, A.G. (2000). Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 777–793s

SINGH, B., SINGH, B.P., COWIE, A.L., (2010) Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Aust J Soil Res* 48, 516-525s

SKEJMSTAD, J. (2001). Charcoal and other resistant materials. Paper presented at the Nee Workshop, CRC for Greenhouse Accounting: CSIRO Land & Water.

SOMBROEK, W.G., KERN, D.C., RODRIGUES, T., CRAVO, M., da CUNHA, S., WOODS, T.J., and GLASSER, B. (2002). *erra preta and Terra Mulata, pre-colombian kitchen middens and agricultural fields, their sustainability and replication*. Paper presented at the 17th World Congress of Soil Science, Bangkok, Thailand.

VALLA, M., KOZÁK, J., DRBAL, J.: (1983) *Cvičení z půdoznalství II*. SPN Praha, 280s

VAN ZWIETEN, L., KIMBER, S., DOWNIE, A., MORRIS, S., PETTY, S., RUST, J., CHAN, K.Y., (2010) A glasshouse study on the interaction of low mineral ash biochar with nitrogen in a sandy soil. *Aust J Soil Res* 48, 569-576s

XIANG-YANG, Y., YING, G., RAI, S. (2016) Sorption and Desorption Behaviors of Diuron in Soils Amended with Charcoal. *Journal of agricultural and food chemistry*.

Seznam legislativy:

EBC (2012) 'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.' European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. <http://www.europeanbiochar.org/en/download>. Version 6.4E of 2nd June 2018

IBI (2015) International Biochar Initiative. Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. Product Definition and Specification Standards (2015)

Seznam internetových zdrojů:

HLAVÍNEK, P. (2015) Mikrovlnná pyrolýza čistírenského kalu. *Vodovod.info - vodárenský informační portál*[online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://vodovod.info>. ISSN 1804-7157.

HUANG, Y., CHIUEH, P., KUAN, W., LO, S. (2016) Microwave pyrolysis, of lignocellulosic biomass: Heating performance and reaction kinetics. *Energy* [online]. Elsevier Ltd, 100, 137-144s [cit. 2018-12-31]. ISSN 03605442.

CHEN, D., YIN, J., WANG, H. (2014) Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste management* [online]. 34(12), 2466-2486 [cit. 2016-08-08]. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.08.004. ISSN 0956053x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X14003596>..

JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., (2012) Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. [online]. 74-80s [cit. 2018-08-08]. Dostupné z: paliva.vscht.cz/download.php? =76.

KOS, M. (2016) Použití pyrolýzy k produkci hnojiva z čistírenských kalů [online]. [cit. 2018-12-31]. ISBN Kaly a odpady 2016. Dostupné z: http://www.cpga.cz/files/prednasky/1603_Kos_Pyrolyza_hnojiva_fulltext.pdf

LAM, S., CHASE, H. A (2012) Review on Waste to Energy Processes Using Microwave Pyrolysis. *Energies* [online]. 5(10), 4209-4232 [cit. 2018-04-28]. DOI: 10.3390/en5104209. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1073/5/10/4209>.

LESTINSKY, P., GRÝCOVA, B., PRYSZCZ, A., MARTAUS, A., MATEJOVA, L. (2017) Hydrogen production from microwave catalytic pyrolysis of spruce sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 175-179s DOI: 10.1016/j.jaap.2017.02.008. ISBN 10.1016/j.jaap.2017.02.008. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237016308476>

PEER, V., PAVEL, F. (2016) Zplyňování - principy a reaktory. *Tzb-info* [online] [cit. 2019-01-06]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>

REN, S., LEI, H., WANG, L., BU, Q., CHEN, S., WU, Y., JULSON, J., RUAN, R. (2013) The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating. *Bioresource Technology*. 659-664s DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.091. ISBN 10.1016/j.biortech.2012.06.091. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241201005X>

SOHI, S.P., KRULL, E., LOPEZ-CAPEL, E., and BOL, R. (2010) *A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil*. [pdf] : Advances in Agronomy

SURIAPPARAO, D.V., VINU, R. (2015) Resource recovery from synthetic polymers via microwave pyrolysis using different susceptors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online] 113, 701-712s [cit. 2018-04-28]. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.04.021. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237015300309>.

ŠEJVL, R. (2003) Energie z odpadů II [online]. [cit. 2018-08-08]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/energie-z-odpadu>. ISSN: 1801-2655.

ZHANG, S., DONG, Q., ZHANG, L., XIONG, Y. (2015) High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts. *Bioresource Technology* [online]. 191, 17-23 [cit. 2018-04-28]. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.04.114. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852415006483>

Anonym. (2013) Pyrolýza odpadů – moderní způsob jejich zneškodnění [online] [cit. 2018-08-08]. Dostupné z:

<http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/94618/pyrolyzaodpadu-moderni-zpusob-jejich-zneskodneni>.

Český statistický úřad: Vodovody, kanalizace a vodní toky [online]. Praha [cit. 2018-01-06]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-avodni-toky-2016>

<https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>

https://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/sorpce.htm

[https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/D66DBC7CBF544E3AC1256FC8004A3515/\\$file/cast1.html](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/D66DBC7CBF544E3AC1256FC8004A3515/$file/cast1.html)

<https://wasten.cz/cs/articles/termicky-rozklad-cistirenskych-kalu-za-ucelem-ziskani-pevneho-zbytku-pro-ucely-zkvalitneni-zemedelske-pudy/>

<http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/>

http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/COV_pr_8.pdf

<https://biom.cz/cz/obrazek/schema-pyrolyzni-jednotky>

<https://dspace.vsb.cz/bitstream>

Studie zařízení na pyrolytický rozklad odpadů (2010) [online] [cit. 2018-08-08]. Dostupné z: <http://www.opzp2007-2013.cz/ke-stazeni/252/10821/detail/studiezarizeni-na-pyrolyticko-rozklad-odpadu>.

What is biochar?: Biochar for sustainable soils [online]. 2015 [cit. 2019-01-06]. Dostupné z: <https://biochar.international/the-biochar-opportunity/biochar-production-and-by-products/>

9. Přílohy

9.1 Seznam obrázků

Obrázek č. 1 Schéma čistírny odpadních vod (biom.cz)

Obrázek č. 2 Přehled produkce a zpracování kalů v ČR za rok 2016 (www.czso.cz)

Obrázek č. 3 Obecný postup zpracování kalů

(<http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/>)

Obrázek č. 4 Schéma čistírny odpadních vod (<https://www.mzp.cz>)

Obrázek č. 5 Schéma aerobního čištění (http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/COV_pr_8.pdf)

Obrázek č. 6 Schéma pyrolýzní jednotky (<https://biom.cz/cz/obrazek/schema-pyrolyzni-jednotky>)

Obrázek č. 7 Velká provozní jednotka mikrovlnné pyrolýzy umístěná ve výzkumném středisku AdMaS (Radim Šimek)

Obrázek č. 8 Schéma mikrovlnné pyrolýzy (<https://dspace.vsb.cz/bitstream>)

Obrázek č. 9 Konvekční a mikrovlnný ohřev

(https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=84538)

9.2 Seznam tabulek

Tabulka č. 1 Přehled produkce a zpracování kalů v ČR za rok 2016 (www.czso.cz)

Tabulka č. 2 Obvyklé množství prvků sledovaných v kalech (www.biom.cz)

Tabulka č. 3 Rozdílné třídy pyrolýzní úpravy podle doby trvání procesu. (zdroj: vlastní)

Tabulka č. 4 Typy roztoků (zdroj: vlastní)

Tabulka č. 5 Množství pipetovaného roztoku (zdroj: vlastní)

Tabulka č. 6 Hodnoty koncentrace kyseliny šťavelové ve výchozím roztoku (zdroj: vlastní)

9.3 Použité grafy

Graf č. 1 Absorbované množství kyseliny šťavelové (zdroj: vlastní)

Graf č.2 Freundlichova izoterma (zdroj: vlastní)

9.4 Seznam zkratk

ČOV – Čistírna odpadních vod

ČR – Česká republika

EU – Evropská unie

ČSÚ – Český statistický úřad

EO – evidování obyvatel

USA – Spojené státy americké

MP – Mikrovlnná pyrolýza

NPK – dusík, fosfor, draslík

GHz – Giga herz

FTIR – Fourierova transformace

XPS – rentgenová fotoelektronová spektrometrie

EDX – Energiově disperzní spektroskopie

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie

EBC – European Biochar Certificate

IBI – International Biochar Initiative