

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA

Studijní program: N4101 Zemědělské inženýrství

Studijní obor: Agroekologie – Péče o krajinu

Katedra: Katedra agroekosystémů

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

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Možnosti využití vyhníchlých kalů z městské čistírny k pyrolýze a jejich použití v sorpčních procesech na příkladu fosforečnanů z městské odpadní vody

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Radka Váchalová, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce: prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.

Autor diplomové práce: Bc. Jan Janoušek

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Zemědělská fakulta

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan JANOUŠEK**
Osobní číslo: **Z14360**
Studijní program: **N4101 Zemědělské inženýrství**
Studijní obor: **Agroekologie – Péče o krajinu**
Téma práce: **Možnosti využití vyhnílych kalů z městské čistírny k pyrolýze a jejich použití v sorpčních procesech na příkladu fosforečnanů z městské odpadní vodyfosforečnanů z městské odpadní vody**
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 fosforečnanů z městské odpadní vody

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 fosforečnanů 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/elektronická**

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., DUMONTEI, S., PONTONIO, M., BASILE, G. & MARINO, P. (1998). 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., MUHLBACHOVÁ, G. (1997). Využití různě zpracovaných kalů z ČOV v zemědělství, Sborník Cizorodé látky v zemědělských ekosystémech, s. 92 – 101, VÚRV.
- [6] ŠÁŇKA, M. (2001). Sledování a vyhodnocování půdních vlastností a vstupů látek do půdy. Chemické listy, vol. 95, s. 584-589
- [7] VALEČKO, Z. (2003). Čistírenská kalů – proklaté 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 12. Zákon 185/2001 Sb. o odpadech


Doporučené zdrojové databáze:

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

Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. Radka Váchalová, Ph.D.
Katedra agroekosystémů


Konzultant diplomové práce: prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.
Katedra agroekosystémů

Datum zadání diplomové práce: 15. října 2019
Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2020


JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA
střední oddělení
Budejovická 1956, 370 08 Česká Budějovice



prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc., dr. h. c.
děkan



doc. Ing. Petr Konvalina, Ph.D.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 18. prosince 2019

Abstrakt

Diplomová práce je zaměřená na zpracování vyhnilých kalů z městských čistíren odpadních vod. Kal je hlavním odpadním produktem při čištění odpadních vod. Vyhnilý kal je pomocí pyrolýzy přeměněn na biouhel. Biouhel je látka bohatá na uhlík a při jejím smíchání s půdou by mělo dojít ke zlepšení půdních vlastností.

Cílem práce je zjistit sorbční vlastnosti biouhlu na příkladu fosforečnanů a jejich využití.

Klíčová slova

Pyrolýza, biochar, kalové hospodářství, sorpce

Abstract

The diploma thesis is focused on the processing of digested sludge from municipal wastewater treatment plants. Sludge is the main waste product in wastewater treatment. The digested sludge is converted to biochar by pyrolysis. Biochar is a carbon-rich substance and when mixed with soil, soil properties should be improved.

The aim of this work is to determine the sorption properties of biochar on the example of phosphates and their use.

Key words

Pyrolysis, biochar, sludge management, sorption

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, v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných zemědělskou fakultou, 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 kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

Datum 29.6.2020

.....

Bc. Jan Janoušek

Poděkování

Chtěl bych poděkovat paní doc. Ing. Radce Váchalové, Ph.D. a panu prof. Ing. Ladislavovi Kolářovi, DrSc., za odborné rady a poskytnutou pomoc k diplomové práci.

Obsah

Úvod.....	9
Literární řešerše	10
1. Vznik čistírenských kalů	10
1.1 Primární kal	11
1.2 Sekundární kal.....	11
1.3 Stabilizace a hygienizace čistírenských kalů.....	11
1.4 Vedlejší produkt stabilizace kalu.....	13
1.5 Snižování obsahu vody v čistírenských kalech	13
1.6 Zahušťování čistírenských kalů	14
1.7 Odvodňování čistírenských kalů	14
1.7.1 Přirozené způsoby odvodnění.....	15
1.7.2 Strojní (mechanické) odvodňování	15
1.8 Sušení čistírenských kalů.....	16
1.8.1 Kontaktní sušení (nepřímé).....	17
2. Pyrolýza	19
2.1. Základní charakteristiky pyrolýzy.....	19
2.2 Pyrolýzní postupy.....	20
2.2.1. Pomalá pyrolýza	21
2.2.2. Rychlá pyrolýza	21
2.3 Produkty pyrolýzy	22
2.3.1 Pevné produkty	23
2.3.2 Kapalné produkty	23
2.3.3 Plynné produkty	24
3. Biouhel	26
3.1 Jiná definice.....	26
3.2 Základní vlastnosti biouhlu	26
3.2.1 Charakterizace vlastností biouhlu	27
3.3 Použitelné suroviny.....	28
3.3.1 Problémové látky ve výchozích surovinách	29
4. Sorpce	30
4.1 Adsorpce	30
4.2 Sorpční izoterma	31
Cíl práce.....	33
Metodika	34

Výsledky	39
Diskuze	42
Závěr	43
Použitá literatura	44
Seznam tabulek a grafů.....	49

Úvod

Při čištění odpadních vod je kal nevyhnutelným odpadem. Kaly představují přibližně 1-2% objemu čištěných odpadních vod.

Spalování kalů je dnes jeden z nejperspektivnějších způsobů jak se vypořádat s čistírenskými kaly odpadních vod, ale také zajímavý a složitý technický problém. Vysoký podíl vody v odvodněném kalu - cca 75 % a v sušině až 50% podíl popelovin klasifikuje čistírenský kal spíše na hasivo než palivo. Komplikací je též obsah těžkých kovů.

Biouhel je produkt bohatý na uhlík získaný tepelným rozkladem organického materiálu. Termochemický proces rozkladu organických materiálů se nazývá pyrolýza. Při pyrolýze je vstupní materiál zahříván a rozkládán na molekuly plynu, oleje a pevný zbytek (biochar). Tyto produkty se používají jako biopaliva, přičemž biouhel díky svým specifickým vlastnostem lze využít jako půdní aditivum. Biouhel se začal využívat v šedesátých letech ke zlepšení půdní struktury a k vytvoření velmi úrodných půd.

Za pomoci fosforečnanů budu sledovat sorpční vlastnosti biocharu z odpadních kalů. Tyto výsledky jsou velmi důležité pro budoucí nakládání s těmito kaly.

Literární rešerše

1. Vznik čistírenských kalů

Čistírenský kal je hlavním odpadním produktem procesu čištění odpadních vod. Náklady na zpracování a likvidaci kalu nejsou malé, běžně se pohybují okolo poloviny provozních nákladů ČOV. Nakládání s kalem, jakožto odpadem kategorie „O“, legislativně upravuje Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. a navazující vyhlášky.

Kaly představují suspenzi pevných látek a agregovaných koloidních látek původně přítomných v odpadních vodách a vzniklých při různých způsobech jejich čištění. Koncentrace kalů se vyjadřuje jako obsah sušiny kalu. Nejčastěji je tato koncentrace vyjádřena v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo v %. Složení a obsah sušiny kalu závisí především na charakteru znečištění odpadních vod a na čistírenských procesech, kterým byla daná odpadní voda podrobena. (14)

Podle § 32 zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech se za kal považuje: • kal z čistíren odpadních vod zpracovávajících městské odpadní vody nebo odpadní vody z domácností a z jiných čistíren odpadních vod, které zpracovávají odpadní vody stejného složení jako městské odpadní vody a odpadní vody z domácností; • kal ze septiků a jiných podobných zařízení; • kal z čistíren odpadních vod výše neuvedených. (15)

Vzhledem k extrémní nehomogenitě je velmi obtížné provést jednoznačnou charakteristiku složení čistírenského kalu. Čistírenské kaly obsahují celou řadu potenciálně znečišťujících látek. Jedná se především o různé organické látky, které mají hormonální účinky, různé infekční látky, těžké kovy, rezidua léčiv nebo drog. (16)

Čistírenský kal je v současné době z dostupných materiálů jedním z nejlevnějších zdrojů fosforu a nutrientů. Získávání fosforu z kalů v podobě suroviny, která by nebyla znečištěna nežádoucími látkami, bude v příštích letech nutností. V současné době již existuje řada metod, které dokáží fosfor z kalu separovat. Míra výtěžnosti však zatím není vždy uspokojivá. Aplikace těchto metod je často spojena s vysokými investičními nebo provozními náklady. V Německu je již od roku 2005

zavedený Program ekologických inovací Spolkového ministerstva pro životní prostředí, který podporuje zavádění technologií snižujících zátěž na životní prostředí. (17)

Zároveň čistírenský kal obsahuje vysoké koncentrace organických látek vytvářejících humus. Dostupnost fosforu pro rostliny je určena hlavně procesem zachycení fosforu (biologicky, chemicky) při čištění odpadních vod a následně pak i metodou jeho získání z kalů. Pokud jde o humus, je nutno zmínit, že organický podíl v kalu však hraje malou roli, neboť tvorby humusu v půdě je dosahováno především jinými způsoby. (16)

Při procesu čištění odpadních vod rozlišujeme druhy kalů podle toho, odkud je kal ze systému odebírán, a to na primární a sekundární kal.

1.1 Primární kal

Odděluje se ze surové odpadní vody v usazovacích nádržích nebo jiných separačních zařízeních. Má zpravidla zrnitou strukturu a je tvořen nerozpuštěnými látkami, které prošly lapákem písku a česlemi. Množství kalu dosahuje 2,5 až 50 g·l⁻¹ sušiny. Protože kal obsahuje i značné množství koloidních látek, má schopnost vázat vodu a udržovat ji, a proto se špatně odvzdušňuje (vysouší). (15) (18)

1.2 Sekundární kal

Častěji označován jako přebytečný aktivovaný kal je oddělován z biologického stupně čištění v dosazovacích nádržích. Má vločkovitou strukturu a jeho charakter je ovlivněn čistícím zařízením, v němž vznikl. Podstatný vliv na charakter přebytečného kalu z biologického čištění má složení a koncentrace odpadních vod. (15)

1.3 Stabilizace a hygienizace čistírenských kalů

Za stabilizovaný lze považovat takový kal, u kterého je po dané úpravě sníženo množství rozložitelných organických látek v % celkového množství kalu a biologická aktivita kalu na takovou hodnotu, že již kal nepodléhá spontánnímu biologickému rozkladu. Stupeň stabilizace kalu se chápe jako míra určitých jeho vlastností. Tento stupeň stabilizace vyjadřuje vhodnost kalu pro daný způsob jeho využití. Pro

posouzení stability kalu tedy neexistuje univerzální kritérium. Stabilizovaný kal je nepáchnoucí hygienicky nezávadný kal, který lze snadno odvodnit. (6) (18)

V procesu čištění odpadních vod rozeznáváme dva druhy stabilizace: • anaerobní stabilizace – je nejrozšířenější metodou a je často označována jako methanizace nebo vyhnívání. Probíhá v podmínkách za nepřístupu vzduchu prostřednictvím mikroorganismů, které rozkládají biologicky rozložitelné organické látky obsažené v surovém kalu; • aerobní stabilizace – která naopak probíhá v podmínkách za přístupu vzduchu prostřednictvím mikroorganismů, které rozkládají biologicky rozložitelné organické látky obsažené v surovém kalu. (18)

Za hygienizovaný se pokládá kal, který prošel takovou úpravou, že počty indikátorů patogenních mikroorganismů byly sníženy na požadovanou hodnotu. Patogeny jsou viry, bakterie a parazité, kteří opouští zažívací trakt. Před finální likvidací kalů je nutno zničit, nebo alespoň snížit množství těchto patogenních mikroorganismů. Během čištění odpadních vod a zpracování kalu je většina choroboplodných zárodků zničena, přesto v něm určité množství patogenů přežívá. Při hygienizaci kalů je nutno tyto mikroorganismy v maximální míře redukovat. Míra hygienického zabezpečení se odvozuje od účelu, pro jaký bude kal následně použit. (6) (18)

Obecně lze k hygienizaci kalů použít všech metod, při kterých dochází k usmrcování mikroorganismů. Základní hygienizační metody je možno rozdělit do tří skupin: • chemické metody – zahrnují reakci s chemickými činidly (vápno, minerální kyseliny); • fyzikální metody – zahrnují působení teploty, radiace, ultrazvuk apod; • biotechnologické metody – zahrnují souběžný proces stabilizace a hygienizace kalů. (15)

Proces stabilizace a hygienizace může, ale nemusí probíhat současně tou samou technologií. Pro další využívání kalu je nutné, aby byl kal stabilizovaný a hygienizovaný. Zároveň platí, že stupeň stabilizace není závislý na stupni hygienizace. (6)

1.4 Vedlejší produkt stabilizace kalu

Vedlejším produktem stabilizace kalu je bioplyn. Ten je jedním z hlavních produktů methanizace a vzniká při anaerobní stabilizaci kalů. Většinou je považován za vedlejší produkt, ale z hlediska energetického využití se jedná o velmi důležitou surovinu. Bioplyn se skládá převážně z CH₄, CO₂ a menšího množství H₂, N₂ a H₂S. Dále může obsahovat menší podíl vody (3-4 %), stopy amoniaku a mastných kyselin. Složení bioplynu závisí na složení substrátu a na podmínkách procesu vyhnívání Methan jako hlavní součást bioplynu je bezbarvý plyn bez zápachu. Se vzduchem tvoří zápalnou směs. Vysoký obsah methanu mu dává vysokou výhřevnost (18–25 MJ·m³) a řadí ho tak mezi zdroje energie. (19)

Bioplyn je skladován v plynojemech a odtud odváděn k dalšímu zpracování. Část je využívána většinou v kotlích na ohřev vody do výměníků nebo jako ohřev vody pro vytápění objektů ČOV. Nejeftektivnější je využívání bioplynu pro pohon spalovacích motorů spojených s agregátem na výrobu elektrické energie, kterou částečně ČOV pokrývá svůj provoz. (19)

1.5 Snižování obsahu vody v čistírenských kalech

Jelikož jsou kaly řídkou suspenzí ve vodě, je právě snižování množství vody jednou z nejdůležitějších technologických operací technologie zpracování kalu. Zpracování kalu zahrnuje zahušťování, stabilizaci, odvodňování a finální likvidaci. Často se do procesu zpracování kalů zařazuje i hygienické zabezpečení kalu a možnosti předúpravy kalů. (20)

Technologické kroky při snižování obsahu vody lze rozdělit do čtyř základních skupin:

- sedimentace (0,5 % - 3 %)
- zahušťování (3 % - 10 %)
- odvodňování (10 % - 45 %)
- sušení (45 % - 95 %) (6)

1.6 Zahušťování čistírenských kalů

Zahušťování kalů je první etapou zpracování kalů v kalovém hospodářství ČOV. Jeho provedení ovlivňuje veškeré další nakládání s kaly. V zásadě má vliv na investiční i provozní náklady kalového hospodářství. Odstraněním části volné vody dochází při zahušťování ke snížení objemového množství kalu. Optimální obsah sušiny kalu po zahuštění se pohybuje mezi 5–6 %, kdy má kal stále ještě tekutou konzistenci potřebnou pro čerpání k dalšímu zpracování. (18)

Zahušťování je definováno jako schopnost kalu zvýšit koncentraci obsahu tuhých částic (2–3x). Zahušťování se provádí filtrací, gravitačně nebo centrifugací.

Zahušťování kalu je také často využíváno k redukci hydraulického zatížení kalového hospodářství. Gravitační a mechanické způsoby jsou používány k odstranění vody, čímž se podstatně snižuje objem kalu, který musí být v systému zpracován. Redukovaný objem kalu zvýší kapacitu jednotek založených na hydraulickém zdržení (vyhřívání kalu). Provozní náklady budou výrazně nižší (cena ohřevu kalu je přímo úměrná objemu kalu, který musí být vyhříván na provozní teplotu). Redukovaný objem kalu pro konečné zpracování zjednodušuje a zlevňuje ukládání kalu. Přetížení nebo špatně nadimenzované zahušťování kalu ovlivňuje kapacitu ČOV. Obecně biologické kaly mohou být zahuštěny v rozmezí 3 až 6 %, primární kal může být zahuštěn v rozmezí 6 až 8 % sušiny. (15)

1.7 Odvodňování čistírenských kalů

Odvodnění kalu slouží k dalšímu podstatnému snížení obsahu vody v kalu a tím zmenšení jeho objemu. Tato redukce snižuje nároky na transport i na samotnou další zpracovatelnost. Výsledným produktem je odvodněný kal s obsahem sušiny 20–50 %, se kterým je možné zacházet jako se zeminou. Zmenšením objemu kalu odstraněním přebytečné kalové vody dochází dále ke snížení dávek Ca(OH)_2 nebo CaO při hygienizaci kalu. To vše vede k úsporám nákladů na zpracování, využití a likvidaci kalů. Před samotným vstupem do odvodňovacího zařízení by měl být kal co nejlépe homogenizován. Před finálním zpracováním je odvodněný kal většinou akumulován v kontejnerech. (15)

1.7.1 Přírozené způsoby odvodnění

Přírozené odvodňování kalu se provádí na kalových polích nebo lagunách. Kalové pole je otevřená mělká nádrž s betonovým dnem pokrytým vrstvou štěrkopísku. V této vrstvě je zabudovaná drenáž, která odvádí odseparovanou vodu z kalu. Do nádrží se vypouští stabilizovaný kal ve vrstvě 20 – 40 cm. Kal je odvodněn vsakováním vody do drenážní vrstvy a částečným vypařováním. Po dosažení požadovaného odvodnění je kal odebrán a transportován k finálnímu zpracování. Kal lze tímto způsobem odvodnit na hodnoty kolem 40 % obsahu sušiny. (18)

Kalové laguny jsou otevřené hlubší nádrže, do kterých se napouští stabilizovaný kal o hloubce 0,7 – 1,5 m. Odvodnění kalu probíhá především odpařováním vody z hladiny. Vsakování se v tomto procesu uplatňuje v menší míře. Proces odvodnění v kalových lagunách je ještě více časově náročný než u kalových polí. Jeden cyklus může trvat i jeden rok. (18)

1.7.2 Strojní (mechanické) odvodňování

Strojní odvodňování odpadních kalů je účinnější a rychlejší než odvodňování přírozené. K zařízením běžně používaným pro tento účel náleží: • pásové lisy; • kalolisy; • vakuová filtrace; • dekantační odstředivky.

Na pásových lisách je kal odvodňován mezi dvěma nekonečnými filtračními pásy. Kal se zde smíchá s flokulantem a směs se dostává na povrch filtračního pásu, kde se odděluje velká část vody. Následně je kal vtěsnán do klínového prostoru mezi dvěma pásy, kde se stlačováním vytváří kalový koláč. Ten je vtlačován mezi kladky a je z něj vytlačována další voda. Na výslednou sušinu až 40 % stačí přídavek 100 – 150 g flokulantu na 1 m³. (19)

Kalolisy, zvané také jako tlakové komorové lisy, jsou filtrační zařízení pracující na tlakovém principu. Kal je po smíchání s flokulantem čerpán do komor lisu, kde je voda pod tlakem 1 – 2 MPa filtrována přes filtrační plachetku v rámu. Po několikahodinové filtraci je z lisu odstraněn kalový koláč. Nevýhodou kalolisu je přerušovaný provoz, náročná obsluha a vysoké investiční náklady. (19)

Jako vakuová filtrace je nejběžněji používán bubnový filtr. Plášť tohoto bubnu je tvořen z děrovaného plechu a je umístěn ve žlabu s kalem. Na povrchu má buben přidanou jemnou filtrační tkaninu, na které se zachytává kal. Uvnitř bubnu je vakuum, do kterého se odsává voda. Na konci je z bubnu odstraněn kalový koláč. (19)

Dekantační odstředivky jsou používány k zahuštění kalu i k jeho odvodnění. Je to jediné zařízení, kde může dojít k odvodnění i bez flokulantu. Kal se dávkuje do tělesa odstředivky v hlavní ose. Kal se usazuje na vnitřních stěnách rotačního bubnu a zahuštěný kal je pak šnekem uvnitř bubnu vynášen ven. (19)

1.8 Sušení čistírenských kalů

Proces sušení představuje podstatný technologický krok při zpracování kalů z ČOV a umožňuje variantní použití získaného granulátu pro následné procesní postupy (spoluspalování, spalování, zplyňování či pyrolýzu). Čistírenské kaly jsou dále sušeny z důvodu minimalizace jejich objemu a úspory nákladů na jejich odvoz. Nakládání s vysušeným kalem a jeho skladování je totiž snadnější. Sušený kal může být použit jako palivo. Svými kalorickými hodnotami se podobá hnědému uhlí. Pro energetické využití je sušení čistírenských kalů nevyhnutelným krokem předúpravy, jelikož je spalování nevysušených kalů energeticky nevýhodné. Vzniká tedy nutnost tyto kaly předem zbavit vody.

Běžně používanými odvodňovacími procesy, zmíněných v předchozích bodech, lze snížit obsah vody v čistírenském kalu na cca 70 až 75 % (30 – 25 % TS). Dalšího snížení obsahu vody lze dosáhnout pouze zařazením vhodné technologie sušení čistírenských kalů. (21) (22)

Během termálního sušení se vypaří téměř veškerá voda obsažená v kalu (povrchová, kapilární i vázaná). Termální sušení vyžaduje vhodný zdroj tepla. Ideální je kombinace elektrických topných těles s recirkulací odpadního tepla, která může výraznou mírou přispívat k dosažení požadovaných tepelných podmínek. Tímto systémem je docíleno podílu sušiny v kalu 90 %, i více. (22)

Výhody sušení kalů:

- Při teplotách sušení, které jsou vyšší než 100 °C, a relativně dlouhé době prodlení při této teplotě dochází k jisté likvidaci enterobakterií, salmonel, zárodků červů a parazitů. Tuto výhodu však postrádají technologie, založené na nízkoteplotním sušení (např. pásová sušárna). Výhodou uvedeného způsobu je však nižší energetická náročnost.
- Usušený kal s obsahem TS vyšším než 90 % je velmi dobře chráněn proti následné rekontaminaci, protože množení bakterií je podmíněno vyšší vlhkostí. Přesto je nutné v průběhu sušení zamezit tvorbě „vlhkých hnízd“ zejména při transportu a manipulaci, které by mohly být budoucími zdroji reinfekce. • Od obsahu sušiny 85 % je skladovatelnost suchého kalu z ČOV velmi dobrá, a to i bez přídavku stabilizujících přísad (až 3 roky). Při nižším obsahu sušiny je možno kal stabilizovat například 1 % přídavkem močoviny. • Velkou předností sušení kalů před jejich následným využitím je redukce hmotnosti, která významně snižuje dopravní náklady a umožňuje dobrou manipulovatelnost. (21)

Existuje velká řada různých sušících zařízení, jen několik z nich je ale běžně používáno pro sušení čistírenských kalů. Tyto sušárny se liší především způsobem, jakým je dodávána energie potřebná k sušení a způsobem transportu materiálu sušárnou. V praxi nacházejí uplatnění tři základní fyzikální principy sušení, a to: • kontaktní sušení (nepřímé sušení); • konvekční sušení (přímé sušení); • sálavé sušení (solární). (13)

1.8.1 Kontaktní sušení (nepřímé)

V případě nepřímého sušení je teplo přenášeno k sušenému materiálu nepřímo prostřednictvím tepelných ploch (kontaktní sušení). Teplotní médium, např. pára nebo horký olej, není tedy v přímém kontaktu s kalem.

Při kontaktním sušení se přenáší teplo do vysoušeného kalu přes vyhřívané plochy. Tepelné médium tudíž nepřichází do styku s vyhřívacím médiem, nýbrž je vedeno zvláštním uzavřeným okruhem topného systému. Brýdy zpravidla kondenzují v patřičně dimenzovaném výměníku, čímž se získává zpět část tepla. Protože brýdy

nejsou smíchány s topným médiem, může být jejich kondenzace jednodušší než u konvekčních způsobů sušení. (15)

Diskové sušárny

Diskové sušárny jsou typickým představitelem kontaktní metody sušení kalů. Základním konstrukčním prvkem je válcové těleso sušárny, jehož vnitřní vyhřívání žebrování tvoří stator diskové sušárny. Vyhřívavý rotor slouží k provzdušňování, kypření a transportu sušeného kalu. Systém stěrek a lopatek zabraňuje tvoření nápeků na vyhřívavých plochách. Neustálý kontakt mezi vyhřívavými plochami a sušeným kalem zaručuje vysokou účinnost sušícího procesu. Diskové sušárny umožňují zpracování jak vyhnilého, tak nevyhnilého kalu z čistíren odpadních vod. (15)

Mezi výhody diskových sušáren patří především:

- specifikovaný konečný produkt (pasta, prach, granulát, brikety);
- jednoduchý provoz (pouze jeden pomalu rotující díl);
- samočistící efekt vyhřívavých rotujících ploch; • jednoduchý systém a s tím spojená nenáročná údržba;
- vysoká spolehlivost;
- jednoduchá obsluha;
- nízké nároky na prostor. (15)

2. Pyrolýza

Slovo pyrolýza vychází z řeckého jazyka a je to spojení slova pyros (oheň nebo žár) a lýsis (uvolňovat). Tento název je trochu zavádějící, jelikož se nabízí domněnka, že se jedná o proces, jehož základem je spalování (uvolňování tepla). U pyrolýzy tomu tak není. Slovo lýsis (uvolňovat) je zde ve smyslu rozdělení dílčích složek vstupního produktu. Definice: Pyrolýza je termický rozklad látek bez přístupu kyslíku, nebo s jeho sníženou koncentrací, tedy v atmosféře, ve které nedochází ke spalování. Proces pyrolýzy je také v některých starších literaturách nazýván jako odplyňování. (27)

2.1. Základní charakteristiky pyrolýzy

Pyrolýza je tepelně-chemický rozklad biomasy a odpadu s vysokým podílem organických sloučenin na širokou škálu dále využitelných produktů. Během pyrolýzy dochází k rozkladu velkých uhlovodíkových řetězců na jednodušší řetězce uhlovodíků. (27) Produkty můžeme rozdělit na plynné, kapalné a pevné. Pyrolýza probíhá za relativně nízkých teplot od 300 – 800 °C nejčastěji se však provádí při teplotě 300 – 650 °C a jako taková se v některých aspektech podobá procesu krakování ropy a je tvořena několika po sobě jdoucími dílčími procesy. (27)

Na náročnost tepelného štěpení má významný podíl vlivu disociační (vazební) energie vazby, viz. Tabulka 1 (28) a Tabulka 2 (28). Štěpení se uskutečňuje u tuhých látek, kapalných i plynných i za nízkých teplot okolo 400 °C. Tak jak je tomu u některých dalších chemických reakcí, se zvyšováním teploty se zvyšuje rychlost reakce. Během pyrolýzy můžeme pozorovat také rozklad až na prvky jako je uhlík ve formě koksu nebo sazí a na vodík. (28)

Tabulka 1- Disociační energie jednoduchých vazeb (28)

Vazba	C – S	C – N	C – C	C – O	C – H
Energie vazby (kJ.mol ⁻¹)	270	300	350	360	400

Tabulka 2 – Disociační energie násobných vazeb (28)

Vazba	C=S	C=N	C=C (alkeny)	C=C (aromáty)	C=C
Energie vazby (kJ.mol ⁻¹)	530	620	470	620	700

Hodnoty disociační energie v tabulkách jsou jen experimentální, mohou být tedy považovány za střední hodnoty. Přesné hodnoty jsou prakticky nezměřitelné, protože jsou ovlivněny dalšími faktory, jako je složení a uspořádání molekul, přítomnost skupin atd. Rozkladem během pyrolýzy dochází převážně k vytváření násobných vazeb, z čehož vyplívá výrazně endotermní charakter procesu pyrolýzy. (28)

2.2 Pyrolýzní postupy

Ovlivněním hlavních parametrů jako je teplota a reakční doba je možné přímo ovlivnit jednotlivé výtěžky reakcí a to plynné, kapalné, nebo pevné. Jak už bylo v předchozí kapitole zmíněno, reakční teplota má nejzásadnější vliv na produkty pyrolýzy. (27,28,29) Dle kritéria teplotního rozsahu můžeme pyrolýzu rozdělit na:

- Nízkoteplotní – probíhá při teplotě do 500 °C
- Středněteplotní – probíhá při teplotě 500–800 °C
- Vysokoteplotní – probíhá při teplotě nad 800 °C (27,28,30)

Druhým nejzásadnějším faktorem ovlivňující produkt pyrolýzy je reakční doba. Jinými slovy čas, během něhož je vsázka v pyrolýzním reaktoru aktivně zpracovávána. (27) Dle reakční doby pyrolýzu dělíme na:

- Pomalá pyrolýza
- Rychlá pyrolýza

Zda se jedná o pomalou nebo rychlou pyrolýzu rozhodují dva parametry. Čas ohřevu a takzvaný charakteristický reakční čas. Jestli-že platí, že čas ohřevu je významně větší než charakteristický reakční čas, pak se jedná o pomalou pyrolýzu.

Jestliže čas ohřevu je významně menší než charakteristický reakční čas, pak hovoříme o rychlé pyrolýze. (27)

Přibližné procentuální zastoupení jednotlivých skupenských fází výtěžků udává Tabulka 3. (28)

Tabulka 3 – Procentuální zastoupení produktů dle skupenských fází ve výtěžku u základních typů pyrolýzy (28)

Produkty	Rychlá pyrolýza	Pomalá pyrolýza
Kapalné	60–80 %	30–35 %
Plynné	12–20 %	25–30 %
Tuhé	5–15 %	25–35 %

2.2.1. Pomalá pyrolýza

Nejjednodušší a energeticky nejméně náročná pomalá pyrolýza běžně nazývána jako karbonizace, jejímž hlavním produktem je dřevěné uhlí. Probíhá při teplotě přibližně 450 °C. Jedná se o nejstarší, ale stále používanou metodu zpracování biomasy. Rychlost zahřívání je velmi nízká a fáze sušení probíhá relativně dlouho. Vsázka setrvává v pyrolýzním reaktoru v řádu minut až hodin. Moderní aplikace této metody poskytují přibližně vyrovnaný podíl pevného, kapalného a plynného produktu. (27,31)

V současnosti se dřevěné uhlí vyrábí v takzvaných karbonizačních pecích, nebo retortách, které zajišťují kromě efektivnější výroby také stálou kvalitu produktu. V retortách i karbonizačních pecích probíhá řízený karbonizační proces. Řízení je zajištěno řídicí jednotkou, z čehož vyplývá, že tento proces je snadno automatizovatelný. (31)

2.2.2. Rychlá pyrolýza

Principem rychlé pyrolýzy je rychlý přívod tepla do vsázky, která setrvává v reaktoru v řádu sekund. Produkty jsou zpravidla kapalné a plynné. Rychlá pyrolýza se dále dělí na ultra rychlou takzvanou „ultra rapid“ a bleskovou takzvanou „flash pyrolýzu“. Teplotní rozsah závisí na požadovaném produktu. Pro získání kapalných produktů to bývá okolo 450–650 °C s krátkou dobou setrvání vsázky v reakční zóně

(v řádu jednotek sekund). Primárními produkty jsou zkapalnitelné plyny, aerosoly, tuhé zbytky a nezkapalnitelné plyny. Po rychlém ochlazení a zkondenzování zkapalnitelných plynů je produktem pyrolýzní olej o nízké viskozitě. Pro získání plynných produktů je vsázka rychle zahřívána až na teplotu 1000 °C. Po odtahu zkapalnitelných plynů se provádí jejich ochlazení a dochází ke kondenzaci. Ve větší míře jsou však zastoupeny nezkapalnitelné plyny. (27,28,31)

Jedná se o moderní a perspektivní proces, na jehož vývoji se stále pracuje. Tímto způsobem je možné zpracovávat biomasu, bioodpady, ale i tuhé domácí odpady s vysokým podílem organických látek. (31)

2.2.2.1 Ultra rychlá pyrolýza

Ultra rychlá pyrolýza požaduje kromě rychlého přívodu tepla také rychlé promíchávání vsázky. Dosahuje se tak snížení času sušení a uvolňování zkapalnitelných i nezkapalnitelných plynů, které jsou separátorem oddělovány od pevných částic. Výhodou této metody oproti normální rychlé pyrolýze je vyšší výnosnost produktů. Nevýhodou je nutnost speciálního pyrolýzního zařízení se separátorem pevných částic a míchačem, nebo obračečem vsázky. (27,28)

2.2.2.2 Blesková pyrolýza

Takzvaná blesková pyrolýza se používá pro získání kapalných produktů. Sušení a odtah nezkapalnitelných plynů probíhá v řádu milisekund. Zastoupení kapalného produktu je v celkovém výtěžku 70 až 75 %. (27)

2.3 Produkty pyrolýzy

Jak už bylo zmíněno, během procesu pyrolýzy dochází k v průběhu mnoha chemických reakcí k rozkladu velkých uhlovodíkových řetězců na jednodušší uhlovodíkové sloučeniny. Tyto produkty pyrolýzy mohou být pevné, plynné nebo

kapalné. Přičemž všechny tyto produkty nabízí potenciál využitelnosti jako paliva. Vlastnosti jednotlivých produktů pyrolýzy se od sebe významně liší v závislosti na zvolené pyrolýzní technologii, i způsobu přívodu tepla do pyrolýzního reaktoru. Energetické kvality produktů se navzájem významně liší v závislosti na podmínkách v reaktoru. (27,29,32,33)

2.3.1 Pevné produkty

Mezi pevnými produkty jsou v největší míře zastoupeny sloučeniny s vysokým obsahem uhlíku ve formě popela, pyrolytického koksu a uhelných zbytků, většinou tvořených elementárním uhlíkem nebo vázaných s kyslíkem nebo vodíkem. Byť se uhelné zbytky mohou jevit jako nepoužitelné, není tomu tak. V procesu pyrolýzy hrají velmi významnou úlohu jako elementy vstupující do chemických reakcí, které buď přímo umožňují, nebo se jich účastní. Například pevné produkty pyrolyzované biomasy mohou mít spodní hladinu výhřevnosti okolo 32MJ/kg. (27,29,32,33)

V průmyslu mají pevné produkty následující využití:

- jako pevné palivo ve formě pelet nebo briket po smíchání s dalšími organickými látkami jako je dřevní štěpka, piliny, hobliny atd.
- jako suroviny pro syntézu aktivního uhlí a uhlíkových nanovláken
- jako vstupní materiál pro proces zplyňování k získání plynu bohatého na vodík (27,33)

2.3.2 Kapalné produkty

Kapalný produkt pyrolýzy znám jako pyrolýzní olej, nebo také bio olej je tekutina, některými vlastnostmi podobná dehtu, obsahující až 20 % vody, která je nežádoucí a je nutné ji extrahovat. Pyrolýzní, nebo též pyrolytický olej je komplexní uhlovodíková sloučenina tvořená převážně organickými i anorganickými sloučeninami. V případě pyrolýzy biomasy je kapalina nebo olejová frakce pyrolýzního oleje vysoce zoxidovaná a složitá, tmavo-hnědé až černé barvy. Je chemicky nestálá a její mísitelnost s konvenčními palivy je velmi nízká. Proto je nutné kapalné produkty zušlechtit snížením obsahu kyslíku a odstraněním usazenin a vody. Takto získaný a zpracovaný produkt je snadno transportovatelný a nenáročný na skladování, proto nemusí být použit v místě výroby a má v průmyslu mnohé využití.

Složitost sloučeniny pochází z rozkladu různorodých primárních sloučenin obsažených ve výchozí surovině, přičemž, během pyrolýzy dochází k nekontrolovatelným rozkladům a slučováním převážně uhlovodíkových sloučenin. Kvalita produktu je přímo ovlivněná zvolenou pyrolýzní technologií, ale také vlastnostmi výchozích surovin. (27,28,29, 33)

Zpracovaný kapalný produkt může mít v průmyslu například tato využití:

- jako palivo na spalování pro výrobu tepla, elektřiny, nebo kogenerační výrobu tepla a elektřiny
- výrobu chemikálií a pryskyřic
- konzervační látka pro konzervaci dřeva a jiných materiálů
- surovina pro výrobu bionafty po smíchání s motorovou naftou
- surovina pro výrobu lepidel (33)

2.3.3 Plynné produkty

Během procesu pyrolýzy se tvoří plyny zkapalnitelné a nezkapalnitelné. Zkapalnitelné kondenzují po ochlazení a podílí se na tvorbě kapalných produktů. Během primárního krakování dochází zpravidla k uvolňování plynů s nízkou molekulární hmotností, jako jsou CO, CO₂, methan, ethan a ethen. Tyto plyny jsou nazývány primárními plyny a jejich spalitelné složky se vyznačují spodní hladinou výhřevnosti od 11 MJ.m⁻³. [6] Sekundární plyny jsou takové nezkapalnitelné plyny, které se uvolňují během sekundárního krakování, zpravidla jsou to oxidy síry, oxidy dusíku, vodík a acetylen se spodní hladinou výhřevnosti spalitelných složek od 20 MJ.m⁻³. (34) Konečný nezkapalnitelný výtěžek, tedy pyrolýzní plyn je tvořen kombinací primárních a sekundárních plynů. (27,28,32,33)

Vedle jmenovaných povětšinou užitečných složek plynného výtěžku obsahuje pyrolýzní nebo též pyrolytický plyn také vedlejší složky jako amoniak, sirovodík, chlorovodík a fluorovodík. Po zásaditém praní pyrolýzního plynu k odstranění těchto škodlivin je pak k dispozici pyrolýzní plyn, který může mít dokonce kvalitu zemního plynu. (29)

Plyny produkované pyrolýzou se v průmyslu většinou užívají přímo jako palivo v mnoha energetických aplikacích, jedná-li se o spalitelné plyny, mohou mít tato využití:

- palivo pro přímé spalování
- v plynových turbínách /motorech pro výrobu elektřiny
- pro výrobu syntetického plynu ($H_2 + CO$) (33)

Pyrolýzní plyn je také vhodný pro výrobu vodíku a syntézu amoniaku. Vodík nabízí do budoucna perspektivní možnost nahrazení fosilních paliv s téměř neomezenou zásobou suroviny pro jeho syntézu, nebo výrobu. Touto surovinou je voda. Nicméně získávání vodíku je v současné době zatím velmi energeticky náročné. (28,33)

Pyrolýzní technologie však není pro získávání plyných produktů příliš výhodná. Mnohem výhodnější technologií je takzvané zplyňování, kdy se na plyný produkt přemění až 95 % výchozí suroviny. (28)

3. Biouhel

Biouhel je pevný materiál získaný karbonizací (termochemickou přeměnou v prostředí s omezenou dostupností kyslíku) biomasy. Z technického hlediska se biouhel vyrábí tepelným rozkladem organických materiálů jako je dřevo, hnůj nebo listy za omezené dodávky kyslíku a při relativně nízkých teplotách pod 700 °C. Tento proces odráží výrobu dřevěného uhlí, což je snad nejstarší průmyslová technologie vyvinutá lidským společenstvím. Biouhel se liší od uhlí používaného hlavně jako palivo v tom, že jeho hlavní aplikací je použití jako doplněk půdy se záměrem zlepšení její funkce a snížení emisí z biomasy, které by jinak přirozeně degradovaly na skleníkové plyny. (1)

3.1 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. (2)

3.2 Základní vlastnosti biouhlu

Na výsledné vlastnosti biouhlu mají vliv dvě klíčové veličiny: výchozí surovina, jež je klíčovým faktorem určujícím fyzikálně-chemické vlastnosti, a teplota pyrolýzy. Teplota pyrolýzy je nejdůležitějším parametrem procesu, ovlivňuje zejména výtěžek a obsah C v biouhlu a také velikost jeho povrchu. Například ve studii Yasuyuki Okimori a kol. vzrostl obsah uhlíku v biouhlu z 56 % na 93 % v rozmezí 300 až 800 °C, zatímco výtěžek se snížil z 67 % na 26 % (3). Nad určitou teplotní mezí hodnotou může pokračovat pokles výtěžku biouhlu bez dalšího zvýšení koncentrace uhlíku v něm. (3) Teplota pyrolyzního procesu zvyšující se od 400 °C na 900 °C vede k nárůstu povrchové plochy ze 120 m² g⁻¹ až na 460 m² g⁻¹ (4). Důležitost teploty vede k domněnce, že biouhly vytvořené při nízké teplotě mohou být vhodné pro kontrolu uvolňování živin z hnojiv (4), zatímco biouhly vzniklé za vysoké teploty by vedly k podobnému materiálu jako je aktivní uhlí, tedy materiálu s vysokým

sorpčním povrchem (5). Z toho plyne, že forma a velikost suroviny a pyrolýzní teplota mají kontrolní vliv na kvalitu biouhlu a jeho potenciální využití.

3.2.1 Charakterizace vlastností biouhlu

Okimorim a kol. (3) byla stanovena předběžná sada sedmi základních vlastností pro hodnocení biouhlu:

- pH,
- obsah těkavých sloučenin,
- obsah popílku,
- kapacita zadržování vody,
- sypná hustota,
- objem pórů,
- specifický povrch.

Vedle těchto vlastností je možné u biouhlů stanovit i další kvalitativní a kvantitativní parametry, a to s použitím sofistikovaných (např. spektrálních) metod viz schéma níže. Tyto metody umožňují hlubší poznání chemického složení biouhlu i jeho fyzikálních vlastností za účelem studia mechanismů sorpce, přítomnost funkčních skupin a osudu biouhlu v půdě (stárnutí apod.).

Chemické vlastnosti K podrobnějšímu zkoumání chemie povrchu biouhlu 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 (NEXAFS) (7), (8), (9). Tyto analýzy poskytují kvalitativní informace, které mohou umožnit, aby byly objasněny mechanismy stárnutí a funkcionalizace biouhlů. Je možné využít také různé poměry obsahu elementárních látek, např. O:C, O:H a C:H, jako indikátorů rozsahu pyrolýzy, úrovně oxidačních změn biouhlu v půdě.

Fyzikální vlastnosti Makroporézní struktura (póry přibližně o průměru 1 mm) biouhlu obvykle vychází z architektury původní suroviny a je potenciálně důležitá pro

vodní hospodářství a adsorpční kapacitu půdy (4), (5), (10). K popisu výsledné fyzikální struktury biouhlu je možno využít rastrovací elektronovou mikroskopii (SEM)-viz příloha. Plocha biouhlu 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 biouhlu 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 biouhlem a půdní hmotou (např. zalepení pórů biouhlu půdními částicemi, organickou hmotou apod.). Z tohoto vyplývá, že vlastnosti biouhlu je vhodné sledovat jak pro čisté biouhly, tak po jejich smíchání s půdou.

3.3 Použitelné suroviny

Biouhel může a měl by být vyráběn z biomasy odpadních materiálů. Vytváření biouhlu z odpadní biomasy by nemělo znamenat konkurenci pro pozemky s jinou možností využívání půdy, jako je výroba potravin nebo zanechání země v původním stavu. Odpadové materiály, které jsou vhodné pro výrobu biouhlu, zahrnují zbytky plodin (jak polní zbytky, tak zbytky ze zpracování, jako jsou skořápky z ořechů, ovoce, bagasa (rozmělněná stébla cukrové třtiny po vylisování šťávy), dále odpady ze zahrádek a lesů, zbytky potravin a živočišný hnůj. Téměř jakákoli forma organického materiálu může být zavedena do pyrolyzéry, včetně průmyslových vedlejších produktů, živočišných hnojiv a splaškových kalů. (10) Velké množství zemědělské, komunální a lesní biomasy je v současnosti spáleno nebo ponecháno k rozkladu za uvolňování CO₂ a methanu zpátky do atmosféry. Mohou také znečistit místní povrchové a podpovrchové vody, což je u živočišných odpadů velký problém. Použitím k výrobě biouhlu se nejen tyto materiály odstraní z cyklu znečištění, ale biouhel může být získán i jako vedlejší produkt při výrobě energie z této biomasy. (1)

3.3.1 Problémové látky ve výchozích surovinách

Složení výchozích surovin má značný vliv na kvalitu a složení získaného biouhlu. Při použití v zemědělství je zásadní, aby výchozí suroviny neobsahovaly nepřijatelnou úroveň toxinů, jako jsou těžké kovy, které lze nalézt např. v kalu z čistíren odpadních vod a v průmyslových nebo skládkových odpadech. (1) Na druhou stranu teplota pyrolýzního procesu dokáže neutralizovat řadu organických toxinů (např. aflatoxin) a patogenů v surovinách. (10) V případě, že biouhel je pouze sekundárním produktem výroby, zatímco primárním cílem je produkce biooleje, podřizuje se kvalita výchozí suroviny primárnímu produktu. Například přítomnost popílku a dalších anorganických sloučenin v biomase nepříznivě ovlivňuje kvalitu a výtěžek biooleje. (11) Pyrolýza celulózové biomasy poskytuje biooleje, které obsahují kromě uhlovodíků vodu a organické kyseliny. Kyselá povaha těchto bioolejů je činí nevhodnými pro přímé použití jako palivo v naftových nebo benzínových motorech. (12), (13)

4. Sorpce

Sorpce se ve vztahu k životnímu prostředí rozumí všechny relevantní procesy, které probíhají při kontaktu znečišťující látky s pevnou matricí. Pokud se sloučeniny připojují k dvojrozměrnému povrchu, jedná se o adsorpci. Absorpce se používá k označení pronikání molekul do trojrozměrné matrice. (35), (36) Sorpce pak zahrnuje oba tyto procesy.

4.1 Adsorpce

U **adsorbce** rozlišujeme dva základní typy - fyzikální a chemickou.

Fyzikální adsorpce (fyzisorpce) je zprostředkována slabými (několik jednotek až desítek kJ na mol adsorbované látky) a nespecifickými interakcemi typu van der Waalsových interakcí. Fyzikální adsorpce může díky dosahu těchto sil probíhat do více vrstev a adsorbované molekuly lze snadno odstranit zahřátím. Fyzikální adsorpce je tak prakticky dokonale reverzibilní.

Chemická adsorpce (chemisorpce) je naopak zprostředkována silnými (na úrovni chemické vazby, tedy řádu stovek kJ na mol adsorbované látky) a specifickými interakcemi. Obvykle jsou molekuly adsorbátu zachyceny jen na určitých místech povrchu adsorbentu (aktivní místa) a tvoří tak na povrchu monomolekulární pevně vázanou vrstvu. Desorpce adsorbovaných molekul z povrchu adsorbentu je proveditelná jen za velmi vysokých teplot a reverzibilita adsorpce je tak v tomto případě problematická. (37)

Adsorpční rovnováha je definována jako poměr mezi adsorbovaným množstvím a množstvím zbývajícím v roztoku. Je ustavena, když je fáze obsahující adsorbát ve styku s adsorbentem po dostatečně dlouhou dobu. (38), (39) Typická matematická korelace je obvykle znázorněna grafickým vyjádřením koncentrace v pevné fázi proti zbytkové koncentraci v roztoku. (40), (41)

Adsorpce je pravděpodobně nejdůležitějším způsobem interakce mezi půdou a pesticidy, která kontroluje koncentraci v půdní a kapalně fázi. Adsorpční procesy se mohou měnit od úplně reverzibilních k téměř nezvratným. Rozsah adsorpce závisí na vlastnostech půdy a sloučeniny, které zahrnují velikost, tvar, konfiguraci a strukturu molekuly, chemické funkční skupiny, rozpustnost, polaritu, polarizovatelnost,

distribuci náboje a acidobazickou povahu molekuly pesticidu. (42), (43), (44), (45) Z toxikologického hlediska platí, že vazba xenobiotik k pevné matici vede ke snížení frakce dostupné pro interakci s biotou, snížení toxicity sloučeniny a i jejího vymývání a transportu. (46), (47), (48), (49), (45)

4.2 Sorpční izoterma

Sorpční izoterma vyjadřuje závislost sorbovaného množství složky na její koncentraci za konstantní teploty. S tlakem se adsorbované množství monotónně zvětšuje. (50)

Obecně platí, že sorpční izoterma je křivka popisující jev, kterým se řídí retence (nebo uvolnění), případně pohyblivost látky z vodného porézního média nebo vodního prostředí na pevnou fázi při konstantní teplotě a pH. (51), (52)

Sorpční izotermy mohou být generovány na základě četných teoretických vysvětlení. Nejjednodušší model, který lze použít k popisu jednovrstvé adsorpce, je Langmuirova rovnice. (53)

Langmuirova rovnice je založena na kinetickém přístupu a předpokládá rovnoměrný povrch, jednu vrstvu adsorbovaného materiálu a konstantní teplotu.

Tento model je užitečný, když existuje silná specifická interakce mezi povrchem a adsorbátem tak, že se vytvoří jediná vrstva a žádná vícevrstvá adsorpce nenastane. Míra uchycení k povrchu by měla být úměrná proporcionálně k hnací síle násobené plochou. Hnací silou je koncentrace v kapalině a plocha je velikost holého povrchu. (54)

Nejoblíbenější model adsorpce pro systém s jednou rozpuštěnou látkou je **Freundlichův model**, což je empirická rovnice založená na distribuci rozpuštěné látky mezi pevnou fází a vodnou fází při rovnováze (55).

Základní Freundlichova rovnice je:

$$\frac{x}{m} = k \times c_e^{1/n}$$

kde

x je množství sorbované látky

m je množství sorbátu

x/m je koncentrace sorbované látky

C je rovnovážná koncentrace látky v roztoku

k a n jsou empirické konstanty

Rovnici lze přeskupit do lineární podoby:

$$\log(x/m) = \log k + (1/n)\log C$$

Pro graf X-Y, kde $y = \log(x/m)$ a $x = \log C$, je sklon (slope) $1/n$ a intercept $\log k$

Jedná se o empirický vztah bez základu v teorii, který předpokládá exponenciální změnu v energii místa. Také se předpokládá, že adsorpce na povrch není krokem omezujícím rychlost. (56) Koeficienty modelu n a k musí být nalezeny analýzou specifického systému v řadě rovnovážných koncentrací.

Větší hodnota pro $1/n$ znamená větší změnu účinnosti při různých rovnovážných koncentracích. Když $1/n$ je $> 1,0$, změna adsorbované koncentrace je větší než změna koncentrace rozpuštěné látky. Jakmile byly koeficienty určeny, lze x/m vypočítat pro všechny koncentrace. (54)

Freundlichův model je vhodný pro použití k charakterizaci sorpce na heterogenním povrchu. Historicky byl tento model vyvinut pro stanovení sorpce látek na živočišné uhlí, které demonstruje, že poměr sorbátu k hmotnosti sorbentu v roztoku není při různých koncentracích roztoku konstantní. (57) V tomto pohledu je sorbované množství součet sorpce na všech místech (každé s vazebnou energií) s tím, že silnější vazebná místa jsou obsazena nejprve, dokud není adsorpční energie exponenciálně snížena do dokončení sorpčního procesu. (58) V současné době se Freundlichova izoterma široce používá v heterogenních systémech zejména pro organické sloučeniny nebo vysoce reaktivní sloučeniny na aktivním uhlí a na molekulových sítích. Směrnice v rozhraní mezi hodnotami 0 a 1 je mírou intenzity adsorpce nebo heterogenity povrchu, čím je heterogennější, tím víc se hodnota blíží nule. Zatímco hodnota pod 1 znamená proces chemisorpce, kde $1/n$ nad jedna je indikací kooperativní sorpce. (41), (59)

Cíl práce

Stanovení maximálního sorbovaného množství fosforečnanů z odpadní vody sorbentem a vyčíslení Freundlichovy isotermy

Cílem diplomové práce je zjistit možnosti využití vyhnilých kalů z městské čistírny k pyrolýze a následné jejich použití v sorpčních procesech na příkladu fosforečnanů z městské odpadní vody.

Tento výzkum je pro budoucí využití kalů velmi zajímavý a může do budoucna pomoci vyřešit problematiku využití kalů z městských čistíren odpadních vod.

Budou zkoumány sorpční schopnosti získaného biocharu. V některých zdrojích se můžeme dočíst, že produkt pyrolýzy vyhnilých kalů je nazýván kalochar.

V práci se budu věnovat přesnému navážení a odměření jednotlivých surovin. Veškeré postupy budu provádět podle předepsaných postupů ve výzkumné laboratoři Jihočeské univerzity.

Výsledkem mé práce bude zjištění sorbovaného množství fosforečnanů z odpadních kalů.

Metodika

Pracovní pomůcky:

- Erlenky o objemu 250ml
- Pipeta
- Filtrční papír
- Odměrný válec
- Laboratorní váha
- Reflektrometr RQFLEX PLUS
- Fosfátový test
- Kyselina sírová H_2SO_4
- Destilovaná voda
- Biochar (sorbent)

Postup:

- 1) Pyrolýza odvodněného kalu ČOV a analýza biocharu byla provedena v akreditované laboratoři MORAVA s.r.o. Po pyrolýze bylo stanoveno množství 15,8% C_{org} v sušině.
- 2) Připravil jsem si zásobní roztok fosforu. Rozpustil jsem $c_p = 450 \text{ mg.l}^{-1}$: 1,976 g KH_2PO_4 v 400ml kádince v 200 ml destilované vody. Pak v odměrné baňce nařadil destilovanou vodou na 1000 ml.
- 3) Do sedmi připravených erlenek jsem si namíchal pracovní roztoky ze zásobního roztoku fosforu ($c_p = 450 \text{ mg/l}$) dle uvedené tabulky 4.

Tabulka 4 – Zásobní roztoky

Roztok	1	2	3	4	5	6	7
Zásobní roztok [ml]	3,1	6,2	12,5	25	50	100	200
Destilovaná voda [ml]	194,9	193,8	187,5	175	150	100	-
Koncentrace P v 200 ml	1,4	2,8	5,6	11,2	22,5	45	90

- 4) Zjistil jsem skutečnou koncentraci fosforu v 7 roztocích. K roztoku 1 – 7 se pipetuje do dalších 7 kádinek toto množství v ml:

Tabulka 5 – Následný postup

Roztok	1	2	3	4	5	6	7
Kádinka v ml	100	50	20	20	10	3	2

Koncentrace P v kádinkách 1 – 7 jsem stanovil pomocí reflektrometru a fosfátového testu.

Z každé kádinky jsem odpipetoval 2 ml roztoku do zkumavek, přidal jsem 10 kapek činidla z fosfátového testu a řádně promíchal. Pak se do zkumavky ponoří testovací proužek a nechá okapat na filtračním papíru. Následně se testovací proužek vloží do reflektrometru, který po 90 sekundách zobrazí přesnou koncentraci fosforu.

Tabulka 6 – Výsledné hodnoty

Roztok	1	2	3	4	5	6	7
Teoreticky podle tab. 2	7	7	6	11	11,2	7	9
Skutečně podle tab. 2	20	23	18	39	40	18	27
Výchozí roztok A	200	460	900	1950	4000	5994	13500
Analýza po sorpci	21	18	19	35	13	19	24
Rovnovážný roztok po sorpci (C)	210	360	950	1750	1300	6327	1200

5) Provedl jsem sorpční pokus. Do 7 Erlenek se zábrusem jsem odvážil 1 g sorbentu. Následně jsem sorbenty zalil 100 ml z roztoků 1 – 7. Erlenky jsem uzavřel zátkami a na třepačce nechal 30 minut. Z filtrátu jednotlivých roztoků jsem pipetoval uvedené množství z tabulky 5 do 7 nových kádinek. V těchto kádinkách jsem srovnal objem na 100 ml destilovanou vodou.

6) Pomocí reflektrometru a fosfátového testu jsem zjistil koncentrace absorbovaného množství P u jednotlivých roztoků. viz. tabulka 7.

Tabulka 7 – Výsledná koncentrace absorbovaného množství P

Roztok	1	2	3	4	5	6	7
Absorbované množství P	10	100	150	250	2600	333	1500

7) Z koncentrací rovnovážného roztoku C a absorbovaného množství P, označené jako a jsem sestavil tabulku.

Z tabulky 6 jsem zjistil rozdíly mg P v množství pipetovaném k analýze a po absorpci. Poté se zjištěná množství použítá při sorpčním pokusu přepočtou na 100 ml roztok.

Rozdíl se tedy násobí pro roztoky:

$$1 = 10$$

$$2 = 20$$

$$3 = 50$$

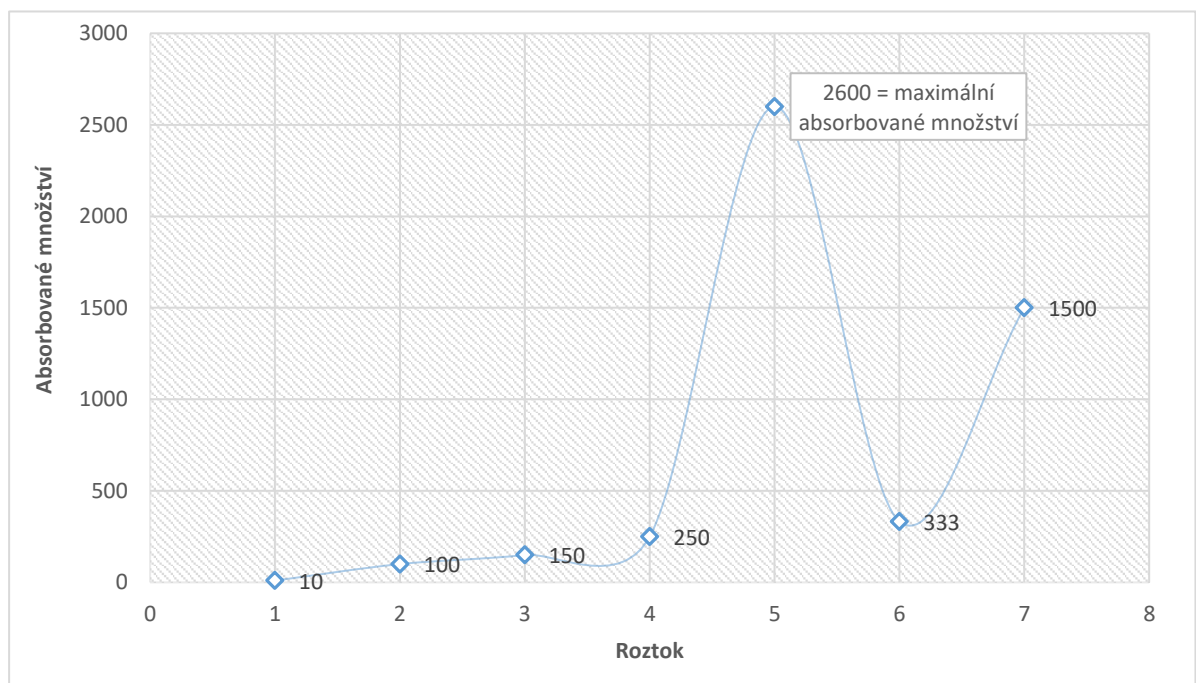
$$4 = 50$$

$$5 = 100$$

$$6 = 333$$

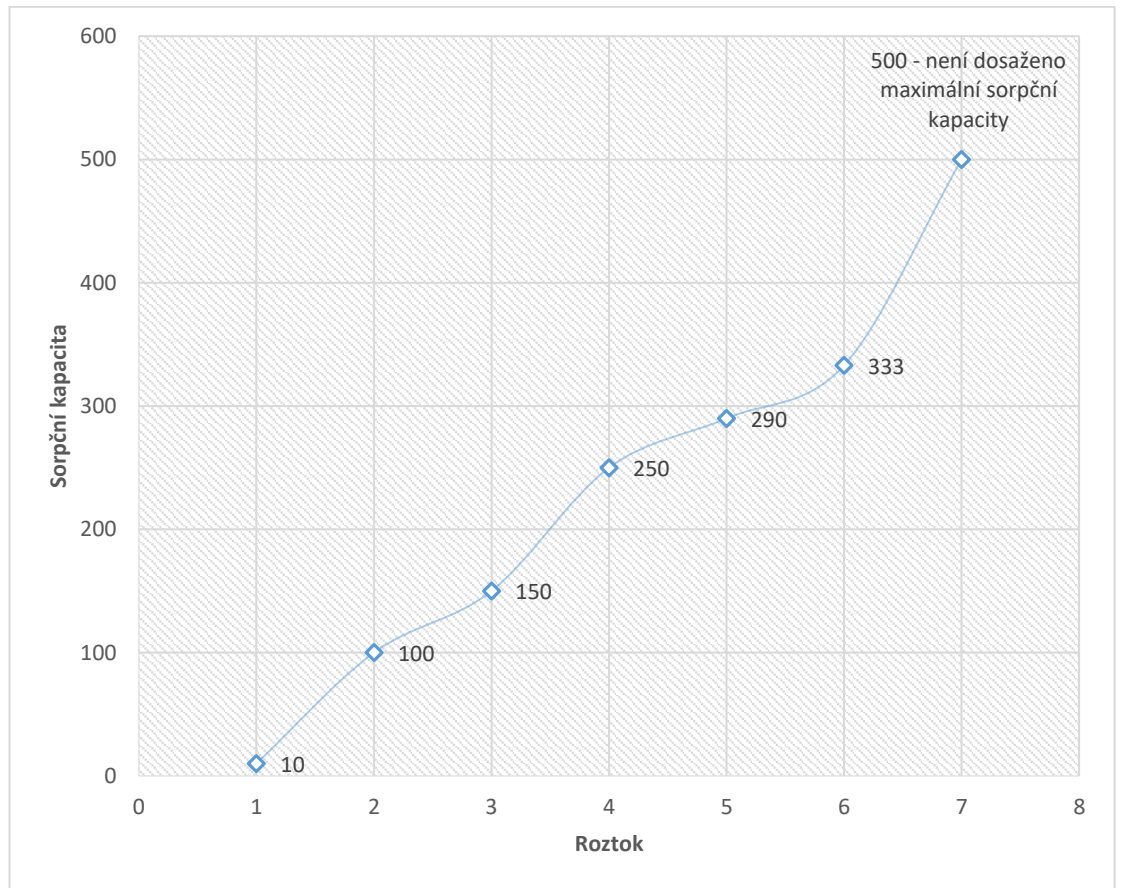
$$7 = 500$$

8) Zjištění maximálního absorbovaného množství vyjádřené v grafu



Graf 1 – Absorbované množství P

- 9) Po zhotovení grafu jsem mohl zlogaritmovat hodnoty absorbovaného množství P a Rovnovážného roztoku po sorpci. Následně jsem z vypočtených hodnot sestavil graf



Graf 2 - Sorpční kapacita

Výsledky

Roztok č. 1

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 1,4 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 100 ml.

Po provedení analýzy roztok 1 obsahuje 20 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 1 je číslo 10. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $20 \cdot 10 = 200$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 1 obsahuje 21 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 1 je číslo 10. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $21 \cdot 10 = 210$ mg P/100 ml.

Roztok č. 2

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 2,8 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 50ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 2 obsahuje 23 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 2 je číslo 20. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $23 \cdot 20 = 460$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 3 obsahuje 18 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 2 je číslo 20. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $18 \cdot 20 = 360$ mg P/100 ml.

Roztok č. 3

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 5,6 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 20 ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 3 obsahuje 18 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 3 je číslo 50. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $18 \cdot 50 = 900$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 3 obsahuje 19 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 3 je číslo 50. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $19 \cdot 50 = 910$ mg P/100 ml.

Roztok č. 4

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 11,2 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 20 ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 4 obsahuje 39 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 4 je číslo 50. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $39 \cdot 50 = 1950$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 4 obsahuje 35 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 4 je číslo 50. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $35 \cdot 50 = 1750$ mg P/100 ml.

Roztok č. 5

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 22,5 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 10 ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 5 obsahuje 40 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 5 je číslo 100. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $40 \cdot 100 = 4000$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 5 obsahuje 13 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 5 je číslo 100. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $13 \cdot 100 = 1300$ mg P/100 ml.

Roztok č. 6

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 45 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 3ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 6 obsahuje 18 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 6 je číslo 333. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $18 \cdot 333 = 5994$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 6 obsahuje 19 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 6 je číslo 333. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $19 \cdot 333 = 6327$ mg P/100 ml.

Roztok č. 7

Před adsorbci:

Roztok má teoreticky 90 mg P/200 ml. Z roztoku pipetujeme 2 ml a zředíme na 100 ml destilovanou vodou.

Po provedení analýzy roztok 7 obsahuje 27 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 7 je číslo 500. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $27 \cdot 500 = 13500$ mg P/100 ml.

Po adsorbci:

Po provedení analýzy roztok 7 obsahuje 24 mg P/100 ml. Násobitelem pro roztok 7 je číslo 500. Koncentrace rovnovážného roztoku je tedy $24 \cdot 500 = 12000$ mg P/100 ml.

Diskuze

U každého ze vzorků byla provedena analýza fosforečnanů. Každý vzorek měl odlišnou koncentraci fosforu. Díky tomu jsem mohl vyzkoušet, jaké množství fosforu může biouhel vyrobený z čistírenských kalů vstřebat. Výsledky analýzy byli shrnuty do tabulek, z nichž byli vyhotoveny dva grafy.

Podle vyhotovených grafů můžeme vidět sorbční vlastnosti biouhlu. Z grafu 1 můžeme vidět maximální absorbované množství fosforu, které obsahuje vzorek číslo 5. Na grafu 2 vidíme, že při použití analyzovaných koncentrací fosforu nebylo dosaženo maximální sorbční kapacity tohoto biouhlu.

Freundlichovu isotermu proto nelze vyčíslit, protože nebylo dosaženo maximální sorpční kapacity.

Výsledky mé práce bohužel nemohu porovnat, protože touto problematikou se ještě nikdo nezabýval. Momentálně lze uvažovat o způsobu získávání biouhlu z čistírenských kalů. Pokud bychom zvolili vhodnou technologii a pyrolýza byla prováděna přímo na ČOV, mohl by vzniknout provoz, který by byl energeticky nezávislý na vnějších zdrojích. Pro další využití našeho biouhlu je zapotřebí provést certifikaci, která je náročná jak časově, tak finančně. Pokud by se tento krok povedl, mohl by biouhel pomoci snížit ztráty fosforu v půdě a podpořit transformaci dusíku a zadržování vody v půdě.

Závěr

V současné době v České Republice dochází k významné změně koncepce nakládání s čistírenskými kalů. Změn mikrobiologických parametrů pro ukládání čistírenských kalů na zemědělskou půdu tím odstartovala postupné odklánění ukládání čistírenských kalů do kompostů či k termickému zpracování.

Při zpracování čistírenských kalů pomocí pyrolýzy je nutné zajistit kladné posouzení EIA. Problematické je také využití vzniklého biouhlu. Biouhel z čistírenských kalů nemá žádnou certifikaci, protože ve většině případů nesplňuje požadavky na hnojiva. Bude tedy muset být likvidován jiným způsobem například výrobou briket.

Pyrolýzní technologie čistírenských kalů také představuje vysoké investiční a provozní náklady. Zejména ve spotřebě chladicí vody. Ta se pohybuje v tisících m³ za rok. Tento problém by se mohl vyřešit, pokud by pyrolýzní jednotka byla součástí ČOV nebo byla vystavena v blízkosti vodního zdroje. Pokud by pyrolýzní stanice byly do budoucna součástí ČOV, mohlo by se výrazně ušetřit za převoz kalů. Nehledě na to, že zde vznikají vedlejší produkty, které lze využít k vytápění a získání elektrické energie.

Pokud se najde způsob jak certifikovat biouhel z čistírenských kalů, bude jej možné využívat jako hnojivo, které obohatí půdu o uhlík a také dokáže dobře sorbovat fosforečnany a další látky obsažené v půdě.

Použitá literatura

1. Initiative, International Biochar. International Biochar Initiative.
2. S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. [pdf] : Advances in Agronomy, 2010.
3. Yasuyuki Okimori, Makoto Ogawa, Fumio Takahashi. Potential of Co₂ emission reductions by carbonizing biomass waste from industrial tree plantation in South Sumatra, Indonesia. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 8, 2003, Sv. 3, 261-280.
4. Danny Day, Robert J. Evans, James W. Lee, Don Reicosky. Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration. Energy. 2005, Sv. 30.
5. Makoto Ogawa, Yasuyuki Okimori, Fumio Takahashi. Carbon Sequestration by Carbonization of Biomass and Forestation: Three Case Studies. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2006, Sv. 11
6. Havlíčková, Sabina. Hygienizace kalů – prezentace, 2015. [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/11815016-Hygienizace-kalu-metody-hygienizacekalu-hygienizace-kalu-muze-probihat.html> Jeffrey Baldock, Ronald J Smernik. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. Organic Geochemistry. 33, 2002, Sv. 9.
7. Fernandes MB, Brooks P. Characterization of carbonaceous combustion residues: II. Nonpolar organic compounds. Chemosphere. 53, 2003, Sv. 5.
8. Johanness Lehmann, John Gaunt , Marco Rondon. Bio-char sequestration in terrestrial. Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change. 2006, Sv. 11.
9. Xiang-Yang Yu, Guang-Guo Ying, Rai S. Kookana. Sorption and Desorption Behaviors of Diuron in Soils Amended with Charcoal. Journal of agricultural and food chemistry. 2006, Sv. 54, 22.
10. R. Fahmi, A.V. Bridgwater, I. Donnison, N. Yates, J.M. Jones. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. Fuel. 2008, Sv. 87, 7.
11. Perlack, Robert D., a další. Biomass as Feedstock for A Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply. Fort Belvoir : Defense technical Information center, 2005. Technical report. ADA436753.

12. David A. Laird, Robert C. Brown, James E. Amonette, Johannes Lehmann. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2009, Sv. 3, 5.
13. Hartig K., Problematika kalového hospodářství – sušení kalů, Sweco Hydroprojekt a.s., Táborská 31, Praha, časopis *Vodní hospodářství* 04/2017 [cit. 2019-12-31].
14. Dohányos, Michal: Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2006-05-09 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z [www: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskychkalu>](http://www.biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskychkalu). ISSN: 1801-2655.
15. Lyčková, Barbora, Peter Fečko a Radmila Kučerová. Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zpracování kalů [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/index.html>. Projekt FRVŠ č.639/2008. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.
16. Kos, Miroslav. Použití pyrolýzy k produkci hnojiva z čistírenských kalů [online]. Praha, 2016 [cit. 2019-12-31]. ISBN Kaly a odpady 2016. Dostupné z: http://www.cpga.cz/files/prednasky/1603_Kos_Pyrolyza_hnojiva_fulltext.pdf
17. Kožíšková, Yveta. Recyklace fosforu a její perspektivy. *Sovak*. 1/2018, 36-38. [cit. 2019-12-31]
18. Hlavínek, Petr, Jan Mičín, Petr Prax, Petr Hlušík a Radim Mífek. Stokování a čištění odpadních vod: Čištění odpadních vod Modul 2. Brno, 2006. Studijní opora. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. [cit. 2019-12-31].
19. Česalová, Marcela: Nebezpečné chemické látky a přípravky: skripta: Kalové hospodářství, odstraňování nutrientů [online]. Olomouc: Katedra fyzikální chemie Universita Palackého v Olomouci [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/tv/index.htm>
20. Kutil, Josef, Dohányos, Michal: Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2005-01-05 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z [WWW: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskychkalu2>](https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskychkalu2). ISSN: 1801-2655.
21. E.I.C., spol. s r.o. Realizační program Plánu odpadového hospodářství Libereckého kraje. Kalové hospodářství Libereckého kraje [online]. Liberec, 2005, 236 [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: https://www.krajlbc.cz/public/ozivpr/realizacni_program_kh_lk_6af0ffdfc9.pdf
22. Huber Technology: Huber řešení pro sušení kalů [online]. [cit. 2019-12-31]. Dostupné z: <https://www.huberics.cz/cz/reseni/uprava-kalu/suseni.html>

23. Lellák, J. Hydrologie. Kubíček. F. 1. vydání, vydavatelství Praha: Univerzita Karlova, 1991, ISBN 80-7066-530-0.
24. Eutropfyzace na přelomu tisíciletí. Vladimír Kočí, Jiří Burkhard, Blahoslav Maršálek, Ústav chemie ochrany prostředí VŠCHT Praha. Dostupné z [www:<http://ekotoxikologie.sweb.cz/toxlab/knihovna/eutrofizace.htm>](http://ekotoxikologie.sweb.cz/toxlab/knihovna/eutrofizace.htm)
25. Obecná ekologie Doc. Mgr. Miroslav Šálek, Dr., Česká zemědělská univerzita v Praze, elektronický studijní materiál, Dostupné z [www:<http://etext.czu.cz/php/skripta/skriptum.php?titul_key=68>](http://etext.czu.cz/php/skripta/skriptum.php?titul_key=68).
26. Pitter, P.: Hydrochemie. SNTL. PRAHA 1990., Vydal: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009, ISBN 978-80-7080-701-
27. Basu, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis – Practical Design and Theory. B.m.: Elsevier, 2010, s. 65-96. ISBN 978-0-12-374988-8.
28. Ochodek, Tadeáš, Jan Koloničný a Michal Branc. "Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy": studie v rámci projektu "Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy". 1. vyd. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2007, s. 88-99. ISBN 978-80-248-1426-1.
29. Nesvatba, Jindřich. Pyrolýza a odpady: Část 4. Praha : Inkoteka, 1997
30. VŠB – Technická univerzita fakulta strojní a fite a.s. Studie zařízení na pyrolytický rozklad odpadů I. [online]. 2010, [cit. 2019-12-19] Dostupné z: http://www.opzp.cz/soubor-ke-stazeni/36/10821-003_pyrolyza_i.pdf
31. Bínek, Ing. Lukáš. *Technika a technologie zpracování odpadní biomasy*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Bc. Ing. Zdeněk Konrád Ph.D.
32. Heralová, Kateřina. *Pyrolýzní zpracování odpadů*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Ústav aplikované a krajinné ekologie. Vedoucí práce Ing. Bohdan Stejskal, Ph.D.
33. Yolanda Fernandez, Ana Arenillas and J. Angel Menendez(2011). Microwave Heating Applied to Pyrolysis. Advances in Indusction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials, Prof. Stanislaw Grundas (Ed.), ISBN: 978-953-307-522-8, OnTech, [cit. 2019-01-31]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-induction-and-microwave-heating-of-mineral-and-organic-materials/microwave-heating-applied-to-pyrolysis>

34. Šejvl, Radovan: Energie z odpadů I. *Biom.cz* [online]. 2013-03-18 [cit. 2019-11-21]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/energie-z-odpadu-I>>. ISSN: 1801-2655.
35. George A. C. Ehlers, Andreas P. Loibner. Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution*. 2006, Sv. 3, 141.
36. R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden. *Environmental Chemistry*. New Jersey : John Wiley and Sons, 2003.
37. doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc. *Přednáška KFC/FC2 Fyzikální chemie 2 - Elektronická skripta - Rovnováhy na fázovém rozhraní - adsorpce*. [www stránka] : Univerzita Palackého, 2015.
38. K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*. 2007, Sv. 1, 72.
39. M.Ghiaci, A.Abbaspur, R.Kia, F.Seyedeyn-Azad. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*. 2004, Sv. 3, 40.
40. ChakerNcibi, Mohamed. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, Sv. 1-2, 153.
41. K. Y. Foo, B. H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*. 2010, Sv. 1, 156.
42. Bailey, G.W., White, J.L.,. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soils. *Residue Reviews*. 1970, 32.
43. NicolaSenesi. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of The Total Environment*. 1992, 123-124.
44. Joseph J. Pignatello, Baoshan Xing. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environmental Science & Technology*. 1996, Sv. 1, 30.
45. B. Gevao, K.T. Semple, K.C. Jones. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*. 2000, 108.
46. Berry, D.F., Boyd, S.A. Decontamination of soil through enhanced formation of bound residues. *Environmental Science and Technology*. 1985, 19.

47. Calderbank, A. The Occurrence and Significance of Bound Pesticide Residues in Soil. George W. Ware. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. : RECT, 1989.
48. Jean-Marc Bollag, Carla J. Myers, Robert D. Minard. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *Science of The Total Environment*. 1992, 123-124.
49. Dec, Jerzy a Bollag, Jean-Marc. Determination of covalent and noncovalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. *Soil Science*. 1997, Sv. 12, 162.
50. 12.2 Adsorpční rovnováhy. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, VŠCHT. Příklady z fyzikální chemie online.
51. G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 2007, Sv. 2, 22.
52. S.J. Allen, G. McKay, J.F. Porter. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, Sv. 2, 280.
53. A. Meghea, H. H. Rehner, I. Peleanu, R. Mihalache. Test-fitting on adsorption isotherms of organic pollutants from waste waters on activated carbon. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1998, Sv. 1-2, 229.
54. Chilton Ng., Jack N. Losso, Wayne E. Marshall, Ramu M. Rao. Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in a geosmin–water system. *Bioresource Technology*. 2002, Sv. 2, 85.
55. Freundlich, H. *Colloid and Capillary Chemistry*. New York: E.P. Dutton and Co., 1928.
56. Mattson, J., Mark, H. *Activated Carbon*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1971.
57. Md. Ahmaruzzaman. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008, Sv. 1-2, 143.
58. Zeldowitsch, J. Adsorption site energy distribution. *Acta physicochimica U.R.S.S.* 1934.
59. F. Haghseresht, G. Q. Lu. Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy Fuels*. 1998, Sv. 6, 12.

Seznam tabulek a grafů

1. Tabulka 1- Disociační energie jednoduchých vazeb (28)
2. Tabulka 2 – Disociační energie násobných vazeb (28)
3. Tabulka 3 – Procentuální zastoupení produktů dle skupenských fází ve výtěžku u základních typů pyrolýzy (28)
4. Tabulka 4 – Zásobní roztoky
5. Tabulka 5 – Následný postup
6. Tabulka 6 – Výsledné hodnoty
7. Tabulka 7 – Výsledná koncentrace absorbovaného množství P
8. Graf 3 – Absorbované množství P
9. Graf 4 - Sorpční kapacita