VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ OBCÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF MUNICIPAL WATER MANAGEMENT

PŘÍPRAVA ČISTÍRENSKÝCH KALŮ PRO PROCES PYROLÝZY

PREPROCESSING OF SEWAGE SLUDGE FOR PYROLYSIS PROCESS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DISSERTATION THESIS

AUTOR PRÁCE Ing. JAN ŠEVČÍK

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE prof. Ing. PETR HLAVÍNEK, CSc., MBA.

SUPERVISOR

BRNO 2020

ABSTRAKT

Koncepce kalového hospodářství na úrovni kalových koncovek čistíren odpadních vod (dále ČOV) na národní, kontinentální, či světové úrovni vyžaduje v zájmu trvale udržitelného rozvoje zásadní zdokonalení. Produkce čistírenských kalů (dále ČK) průběžně narůstá, přičemž ČK obsahují řadu polutantů, ale zároveň představují významný obnovitelný zdroj pro materiálovou transformaci a/nebo energetické využití. ČK je složen z anorganické minerální části a z organických složek. Jeho organická část je nejen zdrojem energie a nutrientů, ale zároveň obsahuje také škodlivé polutanty např. těžké kovy. Existují ale technologie, které nabízejí možnost redukci a/nebo zneškodnění polutantů a zároveň využití ostatních složek ČK ve smyslu recyklace energie, nutrientů a jiných atraktivních složek ČK. Mezi zmiňované technologie patří především termické způsoby zpracování ČK a jednou z nich je pyrolýza. Cílem této dizertační práce je příprava ČK pro pyrolýzní proces, která spočívá ve směšování ČK s aditivy a následné peletizaci připravené směsi za účelem následného zemědělského a materiálového využití. Technologie pro materiálovou transformaci i energetické využití ČK především zmiňovaná pyrolýza, či torefakce (slabá pyrolýza) vyžadují nezanedbatelnou míru detailního výzkumu, aby mohlo dojít k jejímu rozšíření v oboru a umožnění správného využití těchto technologií v reálném prostředí. Výsledky takového výzkumu jsou totiž podkladem pro tvorbu příslušné legislativy, která následně umožní rozšíření pyrolýzních technologií v praxi.

ABSTRACT

The concept of sludge management at the level of sludge treating technology of sewage treatment plants, as well as at national, continental or world level, requires fundamental improvement in the interest of sustainable development. Sewage sludge production is continuously increasing. Sewage sludge contains a number of pollutants but also a significant renewable resource for material transformation and / or energy recovery. Sewage sludge is composed of an inorganic mineral part and organic components. Its organic part is a source of energy and nutrients, but also contains harmful pollutants for exapmple heavy metals. However, there are technologies that offer the possibility of neutralizing pollutants while using other sludge components in terms of recycling energy, nutrients and other attractive sludge components. The mentioned technologies include mainly thermal methods of sewage sludge treatment and one of them is pyrolysis. Thessis focuses on sewage sludge prepartation for pyrolysis process, which includes mixing with additives and peletization of prepared mixture for purposes of agricultural or energetical utilisation. Technology for material transformation and energy utilization of sewage sludge, in particular the mentioned pyrolysis or torrefaction, require an insignificant degree of detailed research in order to expand it in the field of sludge management. Indeed, it is not only research that will enable direct correct use of this technology in practice. The results of such research are the basis for the drafting of the relevant legislation, which will subsequently enable the deployment of pyrolysis technologies in practice.

KLÍČOVÁ SLOVA

Nakládání s čistírenským kalem, pyrolýza, torefakce, čistírenský kal, biochar, aditiva, těžké kovy

KEYWORDS

Sewage sludge treatment, pyrolysis, torrefatcion, sewage sludge, biochar, additives, heavy metals

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

ŠEVČÍK, Jan. *Příprava čistírenských kalů pro proces pyrolýzy*. Brno, 2019. 179 s., 1 příloha, Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí. Vedoucí práce prof. Ing. Petr Hlavínek, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI PRÁCE

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem dizertační práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne ……..

……
podpis autora
Ing. Jan Ševčík

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

Prohlášení:

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané disertační práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne ……..

……
podpis autora
Ing. Jan Ševčík

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Petru Hlavínkovi, CSc., MBA. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky, podobně tak i Ing. Jakubu Račkovi, PhD., za jeho odbornou podporu, konzultace a spolupráci při výzkumu. Dále bych chtěl poděkovat výzkumnému centru AdMaS a případně i jeho subdodavatelům za veškeré možnosti, které mému výzkumu byly díky technologickému vybavení výzkumného centra poskytnuty, dále také za vstřícný přístup a spolupráci. Vřelé díky patří rovněž celému výzkumnému týmu včetně kolegů z Fakulty chemické VUT v Brně.

Obsah

1. ÚVOD 10
2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE 13
3. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ 15
3.1. Legislativa upravující nakládání s kaly 15
3.1.1. Legislativa v ČR 15
3.1.2. Legislativa v EU 17
3.2. Předpisy a omezení týkající se sekundárních „produktů“ z ČK 18
3.2.1. Biochar 18
3.2.2. Tuhá alternativní paliva 19
3.2.3. Pomocné půdní látky 20
3.3. Použité názvosloví 22
3.4. Čistírny, koncepce kalových koncovek 23
3.5. Redukce množství produkovaných čistírenských kalů 24
3.6. Aktuálně užívané metody zpracování kalu na ČOV 24
3.6.1. Zahuštění 26
3.6.2. Stabilizace 27
3.6.3. Odvodnění 30
3.6.4. Sušení 32
3.7. Způsoby energetického a termického zpracování čistírenských kalů 39
3.7.1. Aktuální situace ve světě a v ČR 40
3.7.2. Spalování kalů 41
3.7.3. Zplyňování 45
3.7.4. Pyrolýza 49
3.8. Procesy podobné pyrolýze 53
3.9. Mikrovlnná pyrolýza 53
3.9.1. Základy mikrovlnného ohřevu 54
3.9.2. Mikrovlnný reaktor 56
3.9.3. Produkty pyrolýzy 56
3.9.4. Katalyzátor pro pyrolýzu 58
3.9.5. Ostatní přísady 62
3.10. Transformace složek kalu termickými procesy 65
3.10.1. Fosfor 66
3.10.2. Těžké kovy 67
3.10.3. Ostatní polutanty 71

3.10.4. Perzistentní organické polutanty 71
3.11. Ukazatele pro biochar 72
3.11.1. Poměr C:N 73
3.11.2. Poměr H:C 73
3.11.3. Poměr O:C 73
3.11.4. Specifický povrch pórů 74
3.11.5. Těžké kovy a limity 74
3.11.6. pH 75
3.11.7. Kationtová výměnná kapacita a elektrická vodivost 75
3.12. Ukazatele pro tuhá alternativní paliva 75
3.13. Ukazatele pro pomocné půdní látky 76
3.14. Kritická rešerše 77
4. PRAKTICKÁ ČÁST – POPIS A OSVOJENÍ PROCESU PYROLÝZY 79
4.1. Původní koncept a materiály 80
4.2. Požadavky na vstupní materiály, jejich příprava 81
4.2.1. Peletizace 81
4.2.2. Základní materiál ke zpracování 82
4.2.3. Katalyzátory obecně 82
4.2.4. Ostatní příměsi 84
4.3. Předpoklady pro předúpravu čistírenských kalů 85
4.4. Požadavky na výsledek procesu pyrolýzy 86
4.5. Analytické metody 86
5. PŘÍPRAVA KALU PRO PROCES PYROLÝZY 88
5.1. Laboratoř, vybavení 88
5.1.1. Statický mikrovlnný reaktor 88
5.1.2. Laboratorní reaktor se skleněnou baňkou 89
5.2. Materiály 90
5.2.1. Kaly 90
5.2.2. Přísady 91
5.2.3. Výstupní složky 92
5.2.4. Systém značení vzorků 92
5.2.5. Příprava materiálů pro mikrovlnnou pyrolýzu 94
5.2.6. Výběr příměsí 94
5.2.7. Směšovácí poměr 95
5.2.8. Vstupní zrnitost a peletizace 95
5.3. Analytika 96

5.3.1. Podíl výstupních složek 96
5.3.2. Podíl organických a minerálních látek v materiálu 97
5.3.3. Sušina 98
5.3.4. Sledování bilancí těžkých kovů 98
5.3.5. Analýza povrchu a pórů 106
5.3.6. Výhřevnost 106
6. VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ 108
6.1. Průběh procesu 108
6.1.1. Procesní teplota 109
6.1.2. Procesní tlak 114
6.1.3. Podíl výstupních složek 115
6.1.4. Příkon magnetronu 116
6.2. Biochar a jeho parametry 117
6.2.1. Těžké kovy 117
6.2.2. Fosfor 136
6.2.3. Póry a povrch biocharu 138
6.2.4. Redukce objemu a hmotnosti granulátu 139
6.2.5. Výhřevnost biocharu a kalu 140
6.3. Pyrolýzní olej 141
6.4. Pyrolýzní plyn 143
6.5. Komplexní vyhodnocení 143
7. NÁVRH PŘÍPRAVY KALU PRO MIKROVLNNOU PYROLÝZU 144
7.1. Vhodná příprava kalu pro praxi 144
7.1.1. Sušení 144
7.1.2. Směšování s aditivy 145
7.1.3. Peletizace po aditivaci 145
7.2. Vyhodnocení s ohledem na rozlišné faktory 146
7.3. Shrnutí návhru přípavy kalu pro pyrolýzu 147
8. ZÁVĚR 149
8.1. Shrnutí 149
8.2. Přínosy pro vědní obor a praxi 151
8.3. Doporučení pro další směry výzkumu 153
9. POUŽITÁ LITERATURA 155
PŘÍLOHY 177
Příloha a) Porovnáni procesních teplot s výsledky jiných výzkumných týmů 178

1. ÚVOD

Čistírenský kal (dále ČK) je kontinuálně produkovaný odpad z čistíren odpadních vod (ČOV), kam od svých producentů surový a naředěný v odpadních vodách (dále OV) přitéká stokovou sítí. Jeho produkce s postupem času narůstá. S ohledem na skutečnost, že se nelze jeho produkci vyhnout je nezbytné najít a začít využívat vhodné metody jeho odstranění a využití jeho ukrytého potencionálu. Tyto metody by měly respektovat požadavky trvale udržitelného rozvoje a přitom zohledňovat energeticky atraktivní a cenné suroviny v ČK obsažené. Jedním z potencionálních řešení je termické zpracování ČK. Z historického hlediska termické využívání ČK není novinkou. Jako příklad budiž uvedeno spalování vysušeného trusu dobytka za účelem zisku tepla pro ohřev, které je známo již stovky až tisíce let např. v Asii [1].

Ačkoliv je termické zpracování často spojováno se spalováním, nabízejí se i alternativní způsoby jako zplyňování, nebo pyrolýza, jejíž produkt pyrolýzní uhlí (zde dále biochar) nabízí atraktivní uplatnění např. právě v zemědělství. Označení biochar by mohlo být předmětem diskuze. Nabízí se totiž i řada dalších alternativních označení jako např. polokoks [2], mikrochar, pyrochar, případně i obecnější označení v angličtině „solid carboncaneous product“ [3] produkovaný z „biosolids“ nebo-li ČK [4]. Zde v této práci bude dále použito označení biochar i přes případnou polemiku poukazující na nedostatečný podíl uhlíku původem z organických složek. Podstatnější otázkou než diskuze nad značením je globálnější environmentální perspektiva, kde hlavně biochar, ale i pyrolýzní olej, případně plyn představují určité řešení pro oběhové hospodářství (oběhovou ekonomiku s využitím odpadů), redukci uhlíkové stopy, fixaci těžkých kovů (dále TK) a zadržování vody.

Z výše uvedeného vyplývá, že se stává aktuální otázka, jakým směrem se bude ubírat nakládání s ČK, a to ať už v legislativní, nebo praktické rovině. Vývoj v celé EU se pravděpodobně bude postupně přibližovat situaci v Německu, Rakousku, Belgii, či Holandsku, kde je podíl termicky zpracovaného ČK ze zemí EU nejvyšší [5].

V praktickém prostředí oboru čistírenství však v našich lokalitách takové termické využití není široce rozšířeno. V ČR je sušeno a spalováno pouze minimum ČK. V některých zemích západní Evropy je podíl energeticky využitých ČK výrazně vyšší. Využíváno je spalování ČK, ale objevují se i instalace využívající principy zplyňování, či pyrolýzy. Jedná se však většinou spíše o pilotní projekty. S procesy pyrolýzy je tedy často odborná veřejnost obeznámena, nebo je alespoň informována o jejich existenci. Pyrolýzních procesů je celá řada a mohou být děleny dle procesních parametrů apod. Mikrovlnná pyrolýza (dále MP) ČK však rozšířena není a tím pádem unikátnost této práce spočívá v řešení aspektů spojených s technologií, která zatím při využití full-scale komponentů a s přiblížením reálnému prostředí možné instalace na ČOV nebyla detailně popsána. Tab. 1.1 níže uvádí množství ČK produkovaných v ČR v roce 2018 v tunách sušiny. Za zmínku stojí skutečnost, že žádné z ČK produkovaných v ČR v roce 2018 nebyly evidovány jako pyrolyzované.

Tab. 1.1 Produkce a zpracování ČK v ČR za rok 2018 v tunách sušiny [6]

Lokalita / kraj	Celková produkce	Přímá aplikace a rekultivace	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jiné
	[t suš./r]	[t suš./r]	[t suš./r]	[t suš./r]	[t suš./r]	[t suš./r]
Česká republika	202 358	88 883	64 515	17 728	19 440	11 792
Hl. město Praha	21 865	19 621	1 681	0	0	563
Středočeský	20 681	5 013	13 159	2 215	0	294
Jihočeský	12 627	6 737	5 647	59	0	184
Plzeňský	8 843	5 783	2 237	535	0	288
Karlovarský	4 144	0	1 710	1 006	39	1 389
Ústecký	35 307	14 743	216	4 980	15 255	113
Liberecký	4 933	4 589	0	269	1	74
Královéhradecký	9 277	3 696	4 790	258	0	533
Pardubický	7 702	747	2 342	389	0	4 224
Vysočina	7 155	3 391	3 236	99	0	429
Jihomoravský	20 261	1 780	13 095	298	2 534	2 554
Olomoucký	10 175	6 843	2 312	507	0	513
Zlínský	14 943	5 238	1 943	6 005	1 611	146
Moravskoslezský	24 445	10 702	12 147	1 108	0	488

Hodnoty uvedené v tabulce Tab. 1.1 výše poukazují na minimální podíl spalovaných, potažmo energeticky využívaných ČK (2,7 % z celkové produkce ČR). Vzhledem k faktu, že skládkování ČK už oficiálně možné není a vzhledem k tomu, že dochází k omezování jednotlivých používaných metod a zpřísňování limitů polutantů, což souvisí s omezením jak přímé aplikace, rekultivace, tak i kompostování, je možné považovat poměrně vysoký podíl ČK za potencionální pro energetické, materiálové, či jiné využití. Tento podíl dělal z celkové produkce ČK v ČR v roce 2018 74,5 %.

Odpadní vody a čistírenský kal

Původ vzniku komunálního ČK je přímo u producentů na stokové síti, kde jsou ještě jeho složky méně rozmělněny než na ČOV. ČK je produktem, kterému se při čistírenských procesech nedá vyhnout. Přesto, že samotný ČK představuje malý podíl objemu OV (cca 1–2 %), je v něm koncentrována většina celkového znečištění obsaženého v OV. Tyto nečistoty se skládají jak z anorganických, tak organických látek. Množství (hmotnost sušiny) těchto látek, jež za rok vyprodukuje průměrný obyvatel EU (v souladu s *91/271/EC*) se v roce 2006 pohybovalo mezi 20 a 35 kg [7]. Z dat uváděných pro ČR [6] však vycházejí po přepočtu na obyvatele hodnoty okolo 19,3 kg suš./ob/rok.

Tuhá fáze ČK se vyznačuje obsahem cca 20 % částic o velikosti pod 0,1 mm a přibližně 80 % suspendovaných částic o velikosti nad 0,1 mm. Charakteristika ČK je však individuální v závislosti na charakteristice OV v lokalitě. Většina částic obsažených v ČK je koloidní, nebo jsou blízké velikosti koloidů a mají velkou povrchovou plochu. Mimo to má organická hmota sušiny často kapilární povrch a zadržuje tak množství vody, tím je zapříčiněno komplikované odvodnění prostou sedimentací [8].

V procesu čištění komunálních OV jsou rozlišovány dva hlavní druhy ČK, jenž jsou primární a sekundární ČK (případně značené jinak). Oba druhy ČK obsahují mimo jiné v různých poměrech následující složky:

a) voda;
b) anorganické látky jako např. Al, Ca, Mg, Si apod.;
c) organické látky různého druhu;
d) toxické látky (např. TK, dioxiny, pesticidy, patogeny, aj.).

Složení ČK závisí na procesech aplikovaných na ČOV, která je produkuje. Každý ČK má své vlastní složení a vlastnosti, takže je možné uvést, že každý jednotlivý ČK je odlišný. Konečné vlastnosti jsou ovlivněny předchozími kroky trávení na ČOV. Obecně lze předpokládat, že splaškový kal je heterogenní směs nerozpuštěných organických látek (papír, zbytky rostlin, oleje ...), mikroorganismů, anorganický materiál a vlhkost. Nevyhnilou organickou část ČK tvoří uhlovodíky, jako jsou proteiny, peptidy, lipidy, polysacharidy, makromolekuly obsahující fenolické a alifatické členy, polycyklické aromatické uhlovodíky atd. [9] ČK jsou dostupným obnovitelným zdrojem energie a místo jejich produkce je navíc vždy v těsné blízkosti civilizace. V OV na ČOV přitéká množství energie, které při populačním ekvivalentu 120 g CHSK/EO/d odpovídá celkové roční energii 170 kWh/EO/r, z čehož asi 55 % přechází do ČK. Energie je vázána vždy k organickému podílu v ČK [2]. V ČK je obsažena celá škála škodlivých látek. V poslední době jsou stále častěji zmiňována farmaka a s tím spojené uvažované další doplňující stupně ČOV. Jedná se o závažný problém, zasahující životní prostředí. Neopomenutelnými polutanty jsou také dioxiny, pesticidy, jiné uhlovodíky, patogeny a jiné organismy, ale také TK, z nichž jsou jako nebezpečné pro životní prostředí označovány Cd, Hg, Pb, As, Cr a dále pak Zn a. Ni, od čehož se odvíjí předpisy [10].

Tab. 1.2 Složení primárního a anaerobně stabilizovaného ČK [11]

složka	Primární ČK [g/kg]	anaerobně stabilizovaný ČK [g/kg]
lipidy	57 - 440	20 - 170
bílkoviny	190 - 280	100 - 210
celulóza	38 - 108	6 - 98
hemicelulóza	32 - 46	10 - 16
lignin	58 - 85	51 - 84
humusové kyseliny	40	86
pentosany	10	16
veškerý N	20 - 45	10 - 40
veškerý P	11	7 - 12
Si	65 - 120	129
Fe	11	21
Al	5,6	11,6
Ca	19 - 40	41 - 88
Mg	-	3 - 16,8
K	0,8 - 1,6	1,2 - 2,4
Na	-	0,4 - 2,4

Představu o složení ČK můžou doplnit data uvedená v Tab. 1.2 výše. Pro téma této práce je podstatný především podíl lipidů, bílkovin, celulózy, hemicelulózy a ligninu, tedy uhlovodíků, které mohou být termicky degradovány na jednodušší uhlovodíky.

2. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Dizertační práce „**Příprava čistírenských kalů pro proces pyrolýzy**“ vědního oboru Vodní hospodářství a vodní stavby, řeší technologii a teorii přípravy ČK pro pyrolýzní proces. Práce cílí na přínos pro případnou aplikaci systému pyrolýzy ČK v praxi a je zaměřena především na přípravu ČK pro konkrétní mikrovlnnou pyrolýzní technologii, která využívá jako zdroj energie mikrovlnné záření [12]. Mimo výše uvedené se dizertační práce v rešeršní části věnuje i samotnému vzniku ČK v prvopočátku, kdy je součástí natékajících OV na ČOV. Postupně tedy shrnuje poznání kalového hospodářství a zpracování ČK v praxi. Následně se teprve dizertační práce věnuje termickým metodám zpracování ČK obecně a nakonec popisu pyrolýzního zpracování ČK a přípravě ČK pro zmíněný technologický proces. Vzhledem k aktuální úrovni vědního poznání v tomto směru je v celé práci zohledněna i snaha uchopit dané téma komplexně, neboť předchozí technologické kroky, kterými produkovaný ČK projde před samotným pyrolýzním zpracováním, mají v menší, či větší míře vliv na průběh pyrolýzního procesu.

Vzhledem k tomu, že je součástí výzkumu i posouzení aditivace a směšování ČK s jinými materiály, případně odpady mohou být výstupy z této práce přínosné i pro jiné obory spojené s odpadovým, energetickým a oběhovým hospodářstvím.

Cíle dizertační práce vycházejí z rešeršní části, která je sice zpracována v kapitolách 3 a 4, ale v podstatě se cíle dizertační práce vyvíjely za chodu výzkumu tak, že vycházejí i ze souvislostí z další navazující kapitoly, která svým označením také spadá do praktické části této práce (kap. 5). Cíle dizertační práce tedy jsou děleny na tyto základní body:

- **osvojení a popis pyrolýzního procesu** (především MP) **při zpracování ČK** (viz kap. 4)
- **příprava ČK pro MP** s ohledem na materiálovou transformaci a energetické využití (viz. kap. 5)
- **zavedení nové metodiky sledující transformaci TK** v průběhu procesu (v souladu s požadavky skupiny STRUBIAS na další výzkum popisující pyrolýzní procesy – viz kap. 5.3 a kap. 5.3.4.

Osvojení a popis pyrolýzních procesů při zpracování ČK je základním předpokladem pro další výzkum a úzce souvisí s rešeršní částí této práce. Existuje celá řada vědeckých prací uvedených v rešeršní části práce (viz. kapitola 3 a kap. 4) většinou od zahraničních autorů s různým detailním zaměřením zabývajících se tepelnou pyrolýzou ČK. Menší množství vědeckých výstupů se však zabývá aspekty souvisejícími s MP ČK a úplné minimum prací se věnuje "full-scale" řešení MP ČK. Tato technologie je totiž jako unikátní instalována v laboratořích výzkumného centra AdMaS. Pro popsání pyrolýzních procesů je nezbytné tyto procesy správně pochopit. Nezbytnou součástí výzkumu je tedy sledování řady procesních parametrů, mezi které patří především podíl a charakteristika výstupních složek, průběh procesních teplot apod. Souvisejícím a současně sledovaným cílem dizertační práce je mimo jiné i posouzení aplikace systému MP v koncepci, která již byla prověřena na lignocelulózní biomase a jiných materiálech, či recyklovatelných odpadech.

Příprava ČK pro MP s ohledem na materiálovou transformaci a energetické využití je stěžejním bodem dizertační práce spojeným se všemi ostatními kapitolami. (viz. kapitola 5). Součástí práce je totiž posouzení adopce systému předúpravy ČK pomocí granulace peletizačním lisem, která nabízí jisté výhody již ověřené na jiných (např. lignocelulózních) materiálech [13] a aditivace ČK katalyzátorem, či jeho směšování s jinými příměsemi. Cílem je totiž využití procesní materiálové transformace tak, aby bylo možné v zemědělském sektoru využít v ČK obsažené nutrienty, a přitom ale minimalizovat účinky kontaminantů, což souvisí s dílčími cíli dosáhnout pomocí pyrolýzního procesu výroby certifikovaného biocharu [14], nebo pomocných půdních látek (dále PPL) [15][16][17]. Dalším vedlejším cíleným směrem, na který je brán při přípravě ČK ohled je energetické využití ČK. Součástí dotčené kapitoly práce je úvaha nad případným využitím pyrolýzou transformovaného ČK bez jakékoli aktuální, byť třeba jen hypoteticky možné certifikace. Neopomenutelným cílem je rovněž další jiné využití produkovaného biocharu, a to např. pro různé adsorpční aplikace (adsorpce zápachu, léčiv, či org. polutantů a případně využití schopnosti vázat vodu pro parky, zelené střechy aj.).

Aplikace nové metodiky pro sledování transformace TK pyrolýzním procesem je rovněž klíčovou součástí dizertační práce, bez které by nebylo možné v některých případech ČK správně pro pyrolýzní proces připravit. (viz kap. 5.3.) TK jako jedny z hlavních polutantů v ČK představují důležité téma k detailnímu výzkumu. Zmiňovaná metodika může využívat nové unikátní vyhodnocování bilancí koncentrací TK ve zpracovávaném materiálu před a po pyrolýzním procesu. Cílem je zavést zjednodušený přístup k posouzení nebezpečnosti TK, který může být alternativou pro posuzování podle sekvenční extrakce BCR (Commission of the European Communities Bureau of Reference) [18][19][20][21][22] využívající širší škálu činidel a porovnávající více získaných výluhů.

Všechny 3 výše uvedené hlavní cíle spolu úzce souvisí a jednotlivé postupy aplikované při jejich výzkumu se prolínají. V pozadí všech zmiňovaných cílů stojí i stále se vyvíjející legislativa, která poukazuje na nutnost pyrolýzu ČK a případně jiné podobné procesy detailněji zkoumat, a to mimo jiné z důvodu budoucí možnosti určit závazné procesní parametry pomocí příslušných předpisů. Podle skupiny STRUBIAS jsou totiž nedostatečně popsané pyrolýzní procesy a chování polutantů k tomu, aby šly určit závazné procesní podmínky pro určení limitů a požadavků příslušných předpisů [23]. S ohledem na tuto skutečnost se dá předpokládat přímý přínos této práce pro vědní obor. Dalším podstatnou související skutečností je i postoj skupiny STRUBIAS k ČK jako k surovině. STRUBIAS totiž zatím spekuluje, zda je ČK vhodným materiálem pro produkci biocharu, protože je zatím ještě potřeba další výzkum popisující chování (eliminaci) organických polutantů vč. léčiv. Na druhou stranu by ČK měl být autorizován pro produkci hnojiva s označením CE a pokud případný produkt tuto značku nezíská, neznamená to, že jej nemůže podobným způsobem certifikovat na svém území konkrétní členský stát EU [23].

3. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

V současnosti je možné pozorovat rozdíly v přístupu k nakládání ČK v praktické a teoretické oblasti (včetně legislativy). Toto se týká evropského regionu ale i celého zbytku světa. Následující kapitoly ale poukazují na skutečnost, že v EU jsou tendence směřovat ke „konzistentnějšímu“ přístupu ke zpracování ČK.

3.1. Legislativa upravující nakládání s kaly

Legislativní omezení pro nakládání s ČK se napříč evropskými státy do jisté míry liší. V některých z nich je často skloňován princip předběžné opatrnosti a v některých z nich je naopak prakticky vyčkáváno na příchod trendů z ostatních zemí, které je přímo nebo nepřímo udávají. Proto je v následujících kapitolách využito dělení na legislativu ve zbytku EU a legislativu domácí – českou.

3.1.1. Legislativa v ČR

Povinnosti pro nakládání s ČK určuje hlavně zákon o odpadech (*185/2001 Sb.*), podle kterého je kalem ČK z ČOV zpracovávající městské OV, nebo OV z domácností a z jiných ČOV, které zpracovávají OV stejného složení, jako městské OV z domácností [24]. Dle §32 zákona o odpadech je ČK biologicky rozložitelným odpadem (zkráceně BRO). *Vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě* stanovuje aplikaci upravených ČK v zemědělství s cílem zamezit ohrožení životního prostředí a zdraví člověka [25].

Vyhláška 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

Limity koncentrací vybraných rizikových látek obsažených v ČK ve vztahu k jejich aplikaci v upravené podobě na zemědělskou půdu, nové povinnosti provozovatelů ČOV a zařízení na úpravu ČK, stejně jako skladování a použití ČK určuje vyhláška č. *437/2016 Sb*., která zároveň pozměňuje vyhlášku *383/2001 Sb*. *o podrobnostech nakládání s odpady*, ale i vyhlášku č. *341/2008 Sb*. *o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady* [26]. S tímto souvisejí i změny vyhlášek č. *294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky* a jejich využívání na povrchu terénu a č. *383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady*. Dle vyhlášky č. *93/2016 Sb.* o katalogu odpadů je v katalogu odpadů ČK přidělen kód 19 08 05 [25].
V souladu s limity uváděnými vyhláškou č. *437/2016 Sb*. jsou považovány za nejškodlivější tyto polutanty (pořadí od nejškodlivějšího k nejméně škodlivému, řazeno dle dovolené koncentrace v mg/kg): PCB (suma 7 kogenerů), Hg, Cd, PAU (suma více reprezentantů), As, Ni, Cr, Pb, AOX, Cu, Zn. Mimo to vyhláška limituje i mikrobiologická kritéria, a to limity Salmonela spp. a Eischerichia coli, nebo enterokoky [26][27]. Dále musí být sledovány rovněž agrochemické parametry jako pH, podíl sušiny, obsah organických látek, různé formy N, P, K, Ca a Mg [27]. Tab. 3.1 níže uvádí limitní hodnoty jednotlivých vybraných ukazatelů ze zmiňované vyhlášky.

Tab. 3.1 Limity polutantů vyhlášky č. 437/2016 Sb. [26]

Sledovaný polutant	Limitní hodnota
	[mg/kg sušiny]
Zn	2500,0
Cd	5,0
Pb	200,0
Cu	500,0
As	30,0
Cr	200,0
Hg	4,0
Ni	100,0
PAH16	6,0
PCB7	0,6

V souvislosti s vyhláškou č. *437/2016 Sb*. je diskutována řada různých názorů logicky souvisejících s pozicí autorů těchto komentářů. Uváděno je kupříkladu, že vzhledem k dotaci organické hmoty a živin do půdy je nejefektivnějším způsobem využití upravených ČK jejich přímá aplikace na zemědělskou půdu [27]. Existují i názory a komentáře, že nová vyhláška má přehnaně přísné limity a komentáře k zaváděnému zákazu využívání ČK v kompostárnách od roku 2020 [28]. Zmiňovaná vyhláška dále uvádí, že do konce roku 2019 lze běžně aplikovat ČK II. kategorie pouze k technickým plodinám a po jejich aplikace nelze na dotčeném půdním bloku po dobu následujících 3 let osadit polní zeleninu a určitou ovocnou výsadbu. Mimo jiné je součástí vyhlášky i omezení uskladnění ČK související s podílem sušiny. Vyhláška také zmiňuje, že zemědělec užívající ČK je provozovatelem zařízení pro nakládání s odpady s čímž souvisí požadavek programu použití upravených ČK na zemědělské půdě a s tím spojené vyhodnocování obsahu živin, rizikových prvků a látek a mikrobiologických ukazatelů v ČK [26][27].

Neopomenutelnou součástí vyhlášky č. *437/2016 Sb*. jsou i limity mikrobiologických kritérií, které jsou uvedeny v Tab. 3.2:

Tab. 3.2 Mikrobiologická kritéria vyhlášky č. 436/2016 Sb. [26]

Indikátorový mikroorganismus	Jednotky	Limitní hodnota
		[nález/ KTJ]
Salmonella spp.	nález v 50g	negativní
Escherichia coli nebo enterokoky	KTJ v 1 gramu	$< 10^3$
		$< 5 * 10^3$

Praktické nakládání s ČK na čistírnách je upraveno i technickou normou *TNV 75 8090 Hygienizace kalů v čistírnách odpadních vod* [25].

Mimo výše uvedené legislativní dokumenty upravující nakládání s ČK v ČR existují ještě dokumenty upravující možnosti využití ČK jako suroviny pro výrobu tuhého alternativního paliva (TAP) (viz kap. 3.2.2) a pomocných půdních látek (PPL) (viz kap. 3.2.3), které by sice mohly být zařazeny přímo v této kapitole, ale z důvodu toho, že jde o sekundární produkty z ČK jsou uvedeny ve zmiňovaných podkapitolách.

Podmínky spalování ČK v rámci české legislativy upravují následující legislativní dokumenty:

- zákon č. *201/2012 Sb. o ochraně ovzduší* [29];
- vyhláška č. *415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší* [30];
- zákon č. *76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů* (zákon o integrov. prevenci) [31].

3.1.2. Legislativa v EU

V ČR jakožto v členské zemi EU je nakládání s ČK upravováno v souvislosti s požadavky Evropského společenství. Ať už přímo, či okrajově tématicky souvisí mimo jiné např. následující směrnice a nařízení:

- směrnice Rady *86/278/EHS ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z ČOV v zemědělství;*
- směrnice Rady *91/271/EHS o čištění městských OV;*
- směrnice *91/676/EHS o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů;*
- směrnice rady *1999/31/ES o skládkách odpadů;*
- směrnice Evropského parlamentu a rady *2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky;*
- nařízení rady (ES) *834/2007 o ekologické produkci a označování ekologických produktů a o zrušení nařízení* (EHS) *č. 2092/91* [25].

Dále existují směrnice a nařízení, které souvisejí s produkty typu biochar, fosforečná hnojiva apod. Těmi jsou např. tyto uvedené zde níže:

- směrnice rady *2008/98/ES* (rámcová) *o odpadech;*
- směrnice *2010/75/EU o průmyslových emisích;*
- směrnice *75/440/EEC o povrchových vodách;*
- směrnice *2008/50/ES o kvalitě ovzduší;*
- směrnice rady *96/82/ES o kontrole nebezpečí závažných havárií s přítomností nebezpečných látek* [23];
- směrnice *2008/1/ES o integrované prevenci a omezování znečištění* [32];
- zemědělských aplikací materiálů typu „STRUBIAS“ se týká mimo jiné i následující směrnice související se systémem společné zemědělské politiky CAP (common Agricultural Policy);
- směrnice *200/60/EC* (rámcová) *o vodách* [23].

Mimo výčet jednotlivých směrnic, nařízení apod. pro EU je nezbytné okomentovat i vývoj legislativních omezení v některých individuálních státech, především v Německu, kde je např. v Německu a Rakousku aktuální otázkou recyklace fosforu z ČK. Fosfor se díky nově přijaté německé vyhlášce (*AbfKlärV*) [33] která vešla v platnost 18. ledna 2018 pravděpodobně stane řešenou otázkou i v dalších zemích EU. Hlavní omezení spočívá v zákazu stávajících způsobů

agrochemického využití ČK a v povinnosti získávat fosfor z ČK, které ho obsahují více než 2 % na ČOV o velikosti od 50 000 EO [33][34].

V sousedním Rakousku je podobné omezení přísnější. Návrh "*Federal waste management plan 2017*" počítá se zákazem přímého zemědělského využití, či kompostování ČK produkovaného ČOV o kapacitě větší než 20 000 EO a upravuje podmínky recyklace fosforu při jeho obsahu v ČK nad 2 % přímo na ČOV, nebo z popela po externím spálení odvezeného ČK [35].

Dlouhodobá praxe vývoje legislativních omezení v EU poukazuje na to, že se dá podobný vývoj očekávat i v ostatních oblastech EU (vč. bývalého východního bloku). S tím korespondují i postoje skupiny STRUBIAS [23], která již považuje technologie pro recyklaci fosforu z popílku z monospalování ČK za spolehlivé a poskytuje příslušné podklady pro tvorbu legislativních omezení a nařízení.

3.2. Předpisy a omezení týkající se sekundárních „produktů" z ČK

Mezi předpisy a omezení týkající se sekundárních „produktů" z ČK, nepatří pouze legislativní omezení (viz. kap. 3.1.), ale i různé jiné předpisy spojené s určitými certifikacemi těchto materiálů. Řeč je o směrnicích, vyhláškách, normách aj., které se mohou týkat limitů různých ukazatelů biocharu, TAP a PPL.

3.2.1. Biochar

Podle IBI (Internation Biochar Initiative) je biochar pevný materiál získaný pomocí termochemické konverze biomasy za omezeného přístupu kyslíku. Může být použit přímo jako produkt, nebo jako příměs do produktů s širokou škálou možných aplikací pro zlepšení vlastností půd, ochranu před znečištěním, využití zdrojů a jako prostředek pro snížení emisí skleníkových plynů. Nepředupravené materiály, ze kterých může být produkován biochar jsou např. rýžové slupky, sláma apod. Mezi materiály, které pro produkci biocharu vyžadují předúpravu patří např. různé druhy hnojů, kejd a ČK. [3][36] Biochar ale není definován pouze IBI. Např. EBC (European Biochar Certificate) definuje biochar lehce odlišně, tedy tak, že je to heterogenní na uhlík a minerály bohatý materiál produkovaný z obnovitelné biomasy za kontrolovaných procesních podmínek (málo O_2 a 350 – 1000 °C) pomocí nezávadných technologií. Může být používán pro účely, které nezapříčiní jeho rychlou mineralizaci (CO_2) a může být eventuelně použit jako látka zlepšující půdní vlastnosti. EBC však nepočítá s produkcí biocharu z ČK. Z podobných na minerály bohatých materiálů lze podle EBC produkovat PCM (pyrogenní uhlíkatý materiál) [3][37].

Aby mohl být pomocí MP produkován biochar, respektující limity příslušných certifikačních organizací a použitelný v zemědělství, je nevyhnutelné s ohledem na složení ČK jeho směšování s aditivy. Důležitou roli totiž hraje např. skutečnost, že díky pyrolýze dojde k redukci hmotnosti a objemu zpracovávaného granulátu, přitom v něm ale zůstává koncentrována většina TK. To může vést k celkové vyšší koncentraci těchto polutantů v granulátu, přestože může být správně provedeným procesem navýšena fixace (příp. imobilizace) těchto TK v biocharu a tím snížena biologická dostupnost. Za účelem snížení koncentrace TK, a to efektem ředění je vhodné směšovat ČK s lignocelulózní biomasou, agromasou apod.

I přes to, že může být v praxi formálně komplikované dosáhnout certifikace výstupního produktu jako biocharu, je cílem, směřovat limity polutantů v tomto materiálu pod limity stanovené některou z certifikací, např.: European Biochar certificate v. 6.1 (6/2015) a International Biochar Initiative (11/2015). [14]. Faktem ale je, že skupina STRUBIAS, která je úzce spojena s Evropskou komisí a připravuje pro ni podklady pro tvorbu legislativních nařízení a směrnic není příliš nakloněna (zjednodušeně řečeno) produkci biocharu z ČK a poukazuje na nutnost dalšího výzkumu v této oblasti [23][38].
Případně je otázkou, zda je certifikace nutná. Pak se např. v prostředí ČR (nebo jiných individuálních členských států EU) nabízí úvaha nad cílem procesně nastavit (např. pomocí aditiv) výstupní koncentrace jednotlivých ukazatelů pod úroveň hodnot vyhlášky č. *437/2016 Sb.* [26] s nadějí, že lze označit produkt jako upravený ČK. Efekt ředění dalším materiálem s podlimitními koncentracemi polutantů lze využít ovšem i jinak.

3.2.2. Tuhá alternativní paliva

Alternativou k ostatním zmiňovaným způsobům, jak využít ČK, je jeho zpracování do formy TAP. Jedná se o variantu, která je zaměřena na energetické využití ČK, protože existuje předpoklad, že díky nezbytným příměsím nelze ČK takto připravený do formy TAP spalovat pomocí typického monospalovacího zařízení pro ČK, nebo se přesněji řečeno nejedná monospalování ČK.

V současnosti upravuje limity polutantů a ukazatelů v TAP především norma *ČSN EN 15 359* [39] a řada dalších, které ji doplňují, nebo se na sebe vzájemně odkazují, jejich seznam je uveden níže.

Normy týkající se TAP:

- *ČSN EN 15 357 Tuhá alternativní paliva* – Terminologie, definice a popis
- *ČSN EN 15 359 Tuhá alternativní paliva* – Specifikace a třídy
- *ČSN EN 15 400 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti
- *ČSN EN 15 403 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení obsahu popela
- *ČSN EN 15408 Tuhá alternativní paliva* – Metody stanovení obsahu síry (S), chloru (Cl), fluoru (F) a bromu (Br)
- *ČSN EN 15 411Tuhá alternativní paliva* – Metody stanovení obsahu stopových prvků (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V a Zn)
- *ČSN P CEN/TS 15414-1 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 1: Stanovení veškeré vody referenční metodou
- *ČSN P CEN/TS 15414-2 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 2: Stanovení veškeré vody zjednodušenou metodou
- *ČSN EN 15414-3 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor
- *ČSN EN 15415-1 Tuhá alternativní paliva* – Stanovení rozdělení podle velikosti částic – Část 1: Metoda třídění sítem pro malé rozměry částic
- *ČSN EN 15442 Tuhá alternativní paliva* – Metody vzorkování [39]

Uvedené normy většinou vycházení z evropských norem EN, které byly postupně adoptovány i pro podmínky ČR.

Více k tématu TAP viz kap. 3.2.2.

3.2.3. Pomocné půdní látky

PPL se rozumí materiál přidávaný do půdy za účelem zachovat nebo zlepšit její fyzikální a/nebo chemické a/nebo biologické vlastnosti. Výjimkou jsou materiály k vápnění půd. Dále ještě existuje termín organická PPL, což je PPL obsahující uhlíkaté materiály, díky nimž je dosahováno zvýšení podílu organické hmoty v půdě. [40]

Jako sekundární produkt, či meziprodukt vyrobený z ČK připadají v úvahu hlavně pevné zbytky po jeho termickém zpracování. Proto se lze bavit o popelu ze spalování ČK, nebo o biocharu, či jiném uhlíkatém zbytku produkovaném např. pomocí pyrolýzy a případně i PPL, které mohou obsahovat složky původem z ČK. Použití ČK pro produkci PPL je však do jisté míry omezeno druhem a charakterem příslušného ČK [15].

PPL podle výše uvedeného dokumentu pro propůjčení ochranné známky ekologicky šetrný výrobek [15] nemají dovoleno obsahovat jako organickou složku materiály, které jsou zcela, nebo částečně získané z ČK z komunálních ČOV a ČK z ČOV z papírenského průmyslu. Stejný dokument však zmiňuje, že látky nebo směsi, které po zpracování změní svoje tak, že je riziko toxicity odstraněno díky znemožnění biologické dostupnosti, jsou vyňaty z kritéria 5.3 – nebezpečné látky a směsi [15]. Platnost citovaného dokumentu však byla pouze do konce roku 2018.

PPL musejí mít pro případný prodej na trhu uvedeny tyto charakteristické vlastnosti:

„*a) jméno a adresa subjektu odpovědného za uvedení na trh;*
b) popis určující typ produktu a obsahující text „POMOCNÉ PŮDNÍ LÁTKY“;
c) identifikační kód šarže;
d) množství (hmotnost);
e) obsah vlhkosti (rozsah);
f) hlavní materiály (více než 5 % hmotnosti), z nichž byl produkt vyroben;
g) doporučení týkající se podmínek skladování a doporučené datum použití;
h) pokyny pro bezpečné zacházení a používání;
i) popis použití produktu a omezení použití, včetně označení typu rostlin, pro které je produkt určen (např. vápnobojné nebo vápnomilné rostliny);
j) pH (referenční číslo použité zkušební metody);
k) obsah organického uhlíku (%), celkový obsah dusíku (%) a obsah anorganického dusíku (%) (odkaz na použitou zkušební metodu);
l) poměr uhlíku a dusíku;
m) celkový obsah fosforu (%) a celkový obsah draslíku (%) (odkaz na použitou zkušební metodu);
n) u produktů určených pro neprofesionální použití: označení stability organické hmoty (stabilní nebo velmi stabilní);
o) informace o doporučených způsobech používání;

p) u neprofesionálního použití: doporučená aplikační dávka vyjádřená v kilogramech produktu na jednotku plochy (m²) za rok“ [15].

Mimo výše uvedený text, který vychází z technické směrnice MŽP *56-2016* [15] upravuje tématiku PPL i zákon o hnojivech č. *156/2018 Sb.* [16], který ale hovoří zvlášť o PPL a zvlášť o ČK, a to především ve vztahu k jejich aplikaci na zemědělskou půdu. Několik podstatných bodů z uvedeného zákona je uvedeno zde:

- „*Hnojivy, pomocnými látkami a upravenými ČK nesmějí být při jejich používání vnášeny do půdy rizikové prvky nebo rizikové látky v množství, které pro hnojiva a pomocné látky stanoví ministerstvo prováděcím právním předpisem a pro upravené ČK stanoví zvláštní právní předpis. Hnojiva, pomocné látky a upravené ČK musí být používány tak, aby nemohlo dojít ke znečištění vod. Sedimenty nesmějí být používány, pokud obsah rizikových prvků a rizikových látek v sedimentu a v půdě, na kterou mají být použity, a další vlastnosti sedimentu překročí limity stanovené prováděcím právním předpisem*“ [16].

- „*Ustanovení odstavce 2 platí pro používání upravených ČK a sedimentů na zemědělské půdě obdobně. Zemědělský podnikatel nesmí používat upravené ČK, pokud mu nebyl předán program použití ČK. Tento program musí být uchováván pro potřeby odborného dozoru po dobu 7 let od použití upravených ČK*“ [16].

- „*Zemědělští podnikatelé jsou povinni řádně vést evidenci o hnojivech a pomocných látkách použitých na zemědělské půdě a lesních pozemcích; tato povinnost se nevztahuje na evidenci vedlejších produktů při pěstování kulturních rostlin, s výjimkou slámy. Zemědělští podnikatelé jsou povinni řádně vést evidenci též o upravených ČK a sedimentech použitých na zemědělské půdě. Zemědělští podnikatelé, kteří používají upravené ČK na zemědělské půdě, jsou povinni zaslat ústavu nejpozději 14 dnů před jejich použitím hlášení podle prováděcího právního předpisu*“ [16].

Použití ČK pro produkci PPL však vyžaduje následující komentář:
I přes to, že PPL s označením ekologicky šetrný výrobek nemohou obsahovat složky původem z ČK a přes to, že se nepodařilo dohledat konkrétní případ výroby PPL z ČK (což potvrzuje i bakalářská práce M. Lelkové věnující se tomuto tématu [41]) je mezi odbornou veřejností tato alternativa využití ČK často skloňována. Pravděpodobně je tedy možné zažádat Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský (ÚKZUZ) o registraci hnojiva (pomocné látky) vyrobené z ČK s nadějí, že může být PPL takto zaregistrována bez označení ekologicky šetrný výrobek [17].

3.3. Použité názvosloví

Aditivum – materiál přidávaný ke zpracovávanému materiálu před jeho zpracováním, tedy v případě této práce k ČK.

Biochar – Porézní uhlíkatá tuhá látka vyrobená termochemickou konverzí organických materiálů v atmosféře zbavené kyslíku, mající fyzikálně-chemické vlastnosti vhodné pro bezpečné a dlouhodobé ukládání uhlíku v životním prostředí [36].

Biomasa – přírodní organický materiál, obnovitelný zdroj uhlíku pro získávání energie, paliv druhé generace aj. [42].

Biosolids – termín používaný často jako synonymum pro ČK, který již prošel nějakou úpravou, ale případně i jako surový ČK [4].

Katalyzátor – látka optimalizující reakce např. ve smyslu zvýšení výnosů cílené složky, přičemž charakteristika katalyzátoru jako látky zůstává po reakci nezměněna [42][43].

Odvodněný kal – kal po druhém (obvykle strojním mechanickém) stupni separace vody na úroveň podílu sušiny např. 15 – 30 %. Takto zpracovaný ČK je obvykle ve formě pastovité hmoty, která je často z ČOV odvážena k odstranění [25][44]. Jedná se o materiál, jehož příprava pro proces pyrolýzy je tématem této práce.

Organické aditivum – organický materiál přidávaný ke zpracovávanému materiálu před jeho zpracováním, tedy v případě této práce k ČK.

PPL – pomocná půdní látka, materiál přidávaný do půdy za účelem zachovat nebo zlepšit její fyzikální a/nebo chemické a/nebo biologické vlastnosti [40].

Pyrolýza – termický rozklad materiálů v inertní atmosféře za nepřístupu oxidačních činidel produkující výpary tvořené kondenzujícími a nekondenzujícími složkami a biochar [45].

Pyrolýzní olej – často převládající složka vzniklého pyrolýzního kondenzátu, kterou je často nutné separovat od vodných složek kondenzátu, cenná výstupní složka pyrolýzního procesu označovaná jako palivo druhé generace [46].

Pyrolýzní plyn – součást par odtahovaných z procesu pyrolýzy. Jedná se o cennou složku s určitou výhřevností a složením [2][47], která často vyžaduje čištění před dalším využitím.

Primární kal – (taktéž označován jako surový kal) vznik sedimentací v primárních usazovacích nádržích za mechanickým předčištěním, NL tvořící zrnitou strukturu, schopnost vázat a udržovat vodu (horší odvodňování) [8] Primární kal obsahuje nerozpuštěné látky nezachycené mechanickým předčištěním a řadu koloidních látek, takže je schopen do značné míry zadržovat vodu, proto je např. jeho sušení obtížnější než u sekundárního ČK. Jeho koncentrace (obsah sušiny) se obvykle pohybuje okolo 2,5 – 50 g/l [25].

Sekundární kal – (v závislosti na konkrétním případu označován jako biologický, přebytečný, aktivovaný kal) vznik sedimentací v sekundárních usazovacích nádržích (dosazovací nádrže), vločkovitá struktura vznikající pomocí čistících procesů specifických pro každou ČOV [8],

odlišnost v závislosti na použité technologii (biomasa přisedlá/standardní aktivace apod…) Biomasa tohoto ČK pochází z biologických procesů ČOV [25].

Směsný kal – směs sekundárního a primárního ČK.

STRUBIAS – (STRUvite BIochar AShes) vědecky zaměřená skupina napojená na tvůrce legislativy pro EU [23][38].

Sušený kal – kal s podílem sušiny v rozmezí obvykle 60 – 95 %. Jedná se o sypký materiál s různou zrnitostí produkovaný nejčastěji solární nebo pásovou sušárnou, které představují první stupeň separace vody z ČK pomocí odparu [48].

TAP – tuhé alternativní palivo, produkované z obnovitelných zdrojů, určené ke spalování za účelem zisku tepelné energie [39].

Zahuštěný kal – kal po prvním stupni separace vody, které je obvykle dosahováno buď sedimentací, nebo mechanickým strojním zahuštěním. Obvyklá forma zahuštěného ČK je tekutá fáze s podílem sušiny např. 4 – 5 % [25].

Více viz kap. 12.

3.4. Čistírny, koncepce kalových koncovek

Kalové koncovky ČOV v ČR bývají často v případě podobné velikostní kategorie řešeny obdobně. Zpracování ČK je velice nákladné a může přesahovat 50 % provozních nákladů ČOV [25]. V závislosti na velikosti čistíren a s tím spojenou ekonomikou provozu bývají na ČOV instalovány jednotlivé technologické zařízení, nebo celé linky. Za aerobním biologickým stupněm ČOV tak obvykle bývá kalové hospodářství odpovídající hospodárnému řešení pro danou velikost ČOV. Lze se bavit o případné kondicionizaci ČK, která může být provedena chemicky, termicky nebo např. fyzikálně-chemicky, ale nelze vynechat zahušťování a odvodňování ČK [49]. Další neopomenutelné kroky jsou případná desintegrace, následná hygienizace, aerobní / anaerobní stabilizace a v našich lokalitách vrchol úpravy ČK na ČOV - sušení. Mimo uvedené obvyklé kroky úpravy ČK na ČOV existuje i celá řada méně rozšířených postupů a technologií. Součástí některých z nich může například být i částečné energetické využití těchto upravovaných ČK.

V této práci je použito rozdělení úpravy ČK na ČOV na dvě zvláštní skupiny, jimiž jsou redukce produkovaného množství ČK (kap. 2.1.) a aktuálně užívané metody zpracování ČK na ČOV (kap. 2.2.). Využití tohoto dělení je hlavně z důvodu, že první uvedená stručná kapitola uvádí postupy, pomocí nichž lze dosáhnout omezení produkovaného ČK, kdežto následující kapitola se již zabývá zpracováním těchto již vyprodukovaných ČK.

Typickým koncovým stupněm úpravy ČK na ČOV je v našich podmínkách aktuálně strojní odvodnění ČK na sušinu cca 25 – 30 % a jeho následný odvoz (často ještě na skládku) [2]. Ve většině zemí Evropské unie je od vyvážení ČK na skládku pod jakýmkoli formálním označením upouštěno. Je však uváděno, že toto stále ještě nemusí platit v Itálii, Dánsku a Estonsku [47].

Rozhodně však lze prohlásit, že nakládání s ČK je v ČR i v jiných státech EU na rozdíl od jiných vodohospodářských odvětví v praxi stále ještě nedořešeným tématem.

3.5. Redukce množství produkovaných čistírenských kalů

Výše bylo zmíněno, že produkování ČK se nelze vyhnout. Jeho produkci lze však omezit. V závislosti na úhlu pohledu a přístupu k tématu mohou být kroky redukující produkci ČK považovány taktéž za jejich úpravu, či případně předúpravu pro následující zpracování.

Rozklad látek složitějších na jednodušší je nazýván katabolismem. Reakce s opačným postupem je anabolismus, při kterém se z jednodušších látek stávají látky složitější. Pokud jsou vhodným způsobem tyto dvě fáze odděleny, dochází k redukci produkovaného množství ČK. Oddělení je možné např. chemicky (vyžití amoniaku jako tzv. odpřahovače) nebo pomocí vřazení anaerobního stupně na větev vratného kalu. Další možností je kupříkladu buněčná lyze, díky jejímuž narušení buněčných stěn uniká CO_2 a tím je redukována produkce biomasy. Nabízí se ale také využití ozonizace, anaerobního předčištění, vyšších organizmů likvidujících bakterie, zvýšení rozložitelnosti substrátu pomocí jeho dezintegrace (biologicky, chemicky, fyzikálně, či mechanicky) a případná intenzifikace anaerobního stupně kalové koncovky ČOV [25].

3.6. Aktuálně užívané metody zpracování kalu na ČOV

Organické látky však představují energeticky hodnotnou biomasu rostlinného a živočišného původu [50]. ČK je nutné právě kvůli přítomnosti těchto látek, které mohou zahnívat, zpracovat. Při skladování ČK dochází k anaerobním procesům, vzniku pachu a hygienicky závadných látek. Z toho důvodu bývá využita aerobní, nebo anaerobní stabilizace [51]. Samostatná anaerobní stabilizace je energeticky výhodnější díky tvorbě bioplynu (metanizace). Po tomto vyhnití je získán stabilizovaný ČK, který již není tak závadný. Díky metanizaci dochází k úbytku až přes 50% organických látek, jež jsou transformovány do bioplynu (optimálně co největší podíl) [50]. Výše uvedený popis sice koresponduje se současným stavem, ale začínají se již objevovat často podložené názory a postoje, že je přímé energetické využívání surových ČK energeticky výhodnější než koncepce zahrnující anaerobní stabilizaci s využíváním vzniklého bioplynu [52]. Energetický potenciál obsažený v ČK pak není využit již při metanizaci, ale až v následných případných procesech jeho energetického využití. S ohledem na reálnou situaci jsou však následující kapitoly věnovány spíše v našich lokalitách obvyklým systémům zpracování, či recyklace ČK , a případně i OV. Při jednotlivých procesech na ČOV od nátoku po výtok do recipientu jsou od sebe separovány voda a ČK. Pro tento účel bývají nejčastěji využívány prostá sedimentace, zahušťování před vyhníváním a odvodňování po vyhnití. Důvody jsou jednak principiální (čistíme OV – oddělujeme vodu od nečistot), ale i ekonomické (vyhnívací nádrže vyžadují ohřev - ohřívat zbytečně vodu se nevyplatí, stejně jako přeprava neodvodněného ČK). Přes to, že je odstraňování vody z ČK výhodnější provádět mechanicky (lisování, odstředění…), než termicky, bývá v praxi dosahováno sušiny ČK např. přes 60 % pomocí sušení tepelnou energií. Tato praxe je platná hlavně mimo ČR, neboť v tuzemsku byla v roce 2014 provozována pouze jediná významná sušárna ČK.

ČK na zmiňované větší komunální ČOV bývá obvykle dle původu v čistírenském procesu dělen následovně:

Primární kal – sekundární kal – směsný kal. Tyto 3 kategorie ČK již byly popsány v předchozí kapitole 3.3.

Další hledisko, podle kterého by mohl být ČK dělen je jeho stabilizace. ČK lze tedy dělit na vyhnilý, či nevyhnilý. Nebo také stabilizovaný, či nestabilizovaný, a to aerobním, nebo anaerobním způsobem.

Technologie využívané pro zpracování ČK na ČOV zahrnují (z hlediska separace vody) obvykle jednotlivé hlavní technologické kroky, které rovněž chronologicky korespondují s následujícím schématem:

zahuštění → odvodnění → sušení

Ať už jde o přípravu ČK pro jeho energetické využití v anaerobním kalovém hospodářství čistírny s následným využitím získaného bioplynu pro výrobu tepelné a elektrické energie v kogeneračních jednotkách (KVET = kombinovaná výroba elektřiny a tepla), nebo je cílem připravit ČK pro jeho energetické využití termickým způsobem po odvodnění, kdy by se ponechal větší podíl organického uhlíku v ČK právě pro jeho spálení, zplyňování aj., je vždy jedním z primárních cílů přípravných kroků navýšit podíl sušiny v ČK.

Pro termické zpracování odvodněných ČK je využíváno především několik hlavních procesů, mezi které patří sušení ČK (ať už konvekční, nebo kontaktní) považované za předúpravu. Dále pak lze navázat technologí jako pyrolýza, případně podobnými procesy tvořící meziprodukty, či spalováním aj. Tyto procesy a jejich technologické aplikace jsou popsány níže. Zpracování ČK lze dělit dle způsobu degradace ČK na destruktivní a nedestruktivní metody [51].

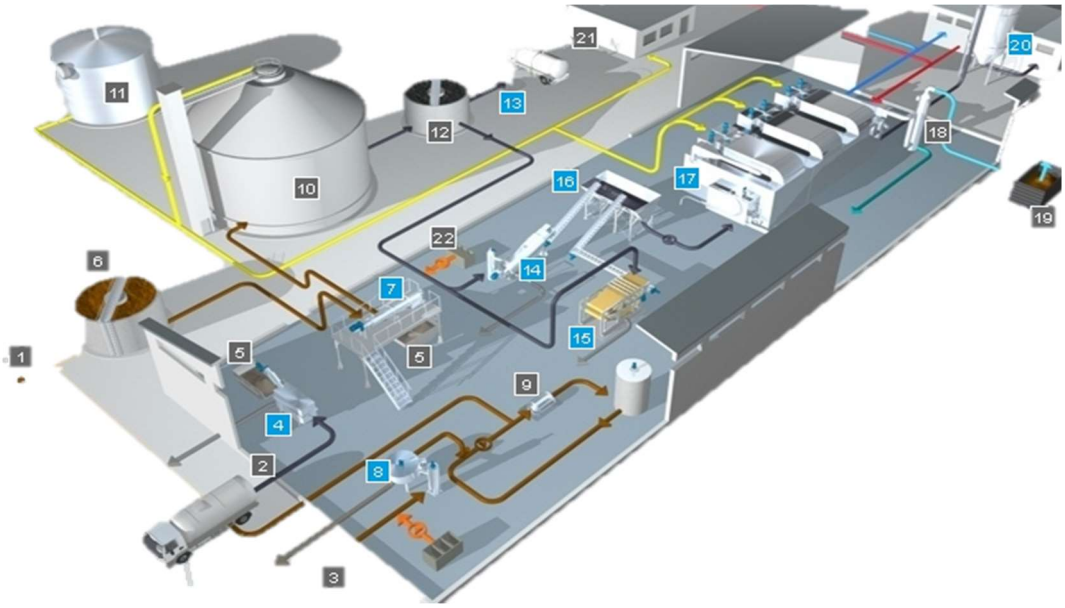
Podle P. Šťasty (VUT v Brně) [51] mezi nedestruktivní metody patří hlavně skládkování a zemědělské využití ČK a jako destruktivní metody zmiňovaný autor označuje především termické způsoby zpracování, tedy především různé koncepční možnosti spalování, případně zplyňování nebo pyrolýzu.

Kaly lze energeticky využívat pomocí mnoha metod. Ty by se daly mimo jiné dělit do několika základních skupin dle transformace energeticky hodnotných látek ČK do různých dalších médií, jimiž mohou být bioplyn, syngas (syntézní plyn), olej nebo jiné kapaliny [7].

I v případě, že bychom uvažovali nad přípravou jakéhokoli druhu ČK z ČOV v souladu s výše zmíněným popisem, bude nezbytné co nejvíce snižovat podíl vody v tomto médiu kvůli energetickým nárokům přednostně mechanickým způsobem. Proto za sebou obvykle následují dva hlavní body, a to zahuštění ČK a poté odvodnění. Následující sušení již logicky neseparuje vodu mechanicky, ale odparem. Zde níže jsou popsány typické kroky přípravy ČK pro sušení, které jsou na drtivé většině potenciálních ČOV již stejně v provozu. Z hlediska energetického využití ČK termickým způsobem jsou důležité zahušťování, odvodňování a sušení, tedy celková separace vody z ČK podobně jako další aspekty jako podíl organických složek apod. Při řešení tohoto tématu je třeba se zabývat energetickým využitím ČK před jeho odvodněním spíše okrajově, a to hlavně v souvislostech s jeho následnou termickou úpravou. Otázkou tedy

mimo jiné bude, zda je výhodnější ponechat organický uhlík v ČK pro jeho spalování, pyrolýzu či zplyňování, nebo jej využít už anaerobním stupni ČOV. Předmětem dalšího zkoumání bude i porovnávání zplyňovacích, pyrolýzních a spalovacích systémů. Součástí budoucího výzkumu ovšem bude taktéž detailnější posouzení jednotlivých sušáren pro aplikaci ke zmiňovaným systémům.

Nutné je neopomenout i méně rozšířená zařízení, která bývají pro zpracování ČK využity. Lze se bavit macerátorech, nebo i o tzv. mechanickém čištění ČK např. od vláknitých nečistot, které mohou v následujících tlakových systémech generovat problémy např. namotáváním na hřídele čerpadel apod. Tato kalová síta jsou částečně konkurenčním řešením např. pro zmiňované macerátory, nebo-li rozmělňovače apod. Takové síto je zahrnuto ve schématu níže (Obr. 3.1, položka 7). Otázka případné těžby celulózy z OV před biologickým stupněm ČOV zde z důvodu rozsahu není popsána.



Obr. 3.1 Schematický příklad kalové koncovky ČOV [53]

Obr. 3.1 znázorňuje schéma kalové koncovky ČOV s číselným značením takřka respektujícím postupný průchod ČK přes jednotlivé stupně úpravy. Nejdůležitější čísla ve schématu jsou tato 1 – primární kal, 3 sekundární kal, 7 – mechanické předčištění ČK sítem, 8 – zahuštění rotačním sítem, 10 – anaerobní stabilizace, 14 – šnekové odvodnění, 17 – nízkoteplotní pásové sušení, 20 – další energetické využití vysušeného ČK [53].
Dalo by se říci, že z energetického hlediska se podobné schéma kalové koncovky dá nazývat atraktivním a potencionálně schopným pomoci dosahovat energetické soběstačnosti celé ČOV.

3.6.1. Zahuštění

Zahuštění ČK je zahájeno už sedimentací v nádržích, odkud je ČK čerpán k jeho zahuštění pomocí mechanických zařízení. Nejrozšířenějšími užívanými zařízeními pro takové aplikace jsou např. centrifugy, nebo i různá jiná zařízení, kde dochází k separaci vody z ČK filtrací gravitačně, či tlakově odtokem přes síto, nebo sítový pás. Obvykle tyto zařízení vyžadují předřazenou flokulační stanici, její správné nastavení, dobré smíchání s ČK před nátokem do

stroje a jiné faktory pro to, aby docházelo k efektivnímu zahušťování. Výhodou zahuštění před anaerobním vyhníváním ČK je také skutečnost, že nedochází ke zbytečnému ohřívání vody ve vyhnívacích nádržích, které mohou mít díky tomu i menší objem. Podíl sušiny, kterého je zahušťováním nejčastěji dosahováno, je cca okolo 2 – 5 %. Lze dosahovat i vyšších hodnot, při nichž již ale mohou nastávat komplikace s čerpáním této směsi. Je to tedy jeden z důvodů, proč je výstupní sušina většinou nastavena na zmiňovanou úroveň. Způsoby zahušťování lze dělit na gravitační (a. níže) a na strojní (b. – g. níže) [25].

Rekapitulace nejpoužívanějších způsobů zahušťování ČK:

a) gravitační zahušťování v biologickém procesu ČOV (hl. primární kal) nebo v oddělené zahušťovací nádrži [25];
b) zahušťování flotací (disperze vzduchu, biologická, chemická, elektrolytická) [25];
c) zahušťování odstředěním (centrifugou);
d) zahušťování sítopásovým lisem (filtrace mezi 2 pásy);
e) zahušťování rotačními síty (gravitační filtrace) [25][53];
f) zahušťování šnekovými lisy (filtrace lisováním);
g) jiné způsoby (např. pásové, či štěrbinové zahušťovače) [25].

3.6.2. Stabilizace

Stabilizace je proces snižující biologickou rozložitelnost ČK, podíl v něm obsažených mikroorganismů a produkci zápachu [25]. Na komunálních ČOV je často ČK po zahuštění zaveden do vyhnívací nádrže, kde dojde k jeho anaerobní stabilizaci. Takto stabilizovaný ČK je pak následně podroben dalšímu stupni separaci vody – odvodnění. Způsoby stabilizace jsou nejčastěji děleny na aerobní a anaerobní. Případné další kategorie jsou chemická (např. vápnění), fyzikální (sušení), příp. anaerobní psychrofilní stabilizace. [54] Kritéria, podle kterých se posuzuje úroveň stabilizace ČK jsou přímá (toxicita, infekčnost, zápach...) a nepřímá, sledující organické složky (ZŽ, TOC, CHSK, BSK_5...) a pak doplňující (odvodnitelnost, viskozita...). Jedním z nejtypičtějších ukazatelů pro posouzení stabilizovanosti ČK je CHSK [25].

Aerobní stabilizace ČK

Jedná se o proces s přístupem vzduchu, využívající rozklad organické hmoty pomocí oxidačních procesů na CO_2 a vodu. Využití je spíše na malých ČOV s nízko zatíženým aktivačním procesem, obvykle do kapacity cca 30 000 EO. Možností je využití jak samostatných nádrží, tak vřazení tohoto procesu přímo do aktivace, což ale prodlužuje dobu zdržení v aktivaci a vyžaduje energeticky náročné provzdušňování pomocí dmychadel. Aerobně stabilizovaný ČK se vyznačuje nízkým BSK_5 a horší odvodnitelností, než anaerobně stabilizovaný ČK. ATAD (autotrofní termofilní anaerobní stabilizace) využívá exotermního metabolismu aerobních termofilních organismů, které díky provzdušňování ohřívají stabilizační objem na např. 40 – 80°C, což umožňuje zkrátit nutnou dobu zdržení na např. 5 – 7 dní. Základními návrhovými parametry ATAD jsou podíl vstupní sušiny, obsah org. látek, doba zdržení, dodávka vzduchu a odstranění org. látek [25]. Při zdržení ČK v reaktoru pracujícím na teplotě alespoň 55 °C na min 20 dní je dosahováno hygienických parametrů

kategorie I. [54] ATAD lze předřadit před standardní anaerobní stabilizaci, čímž je dosaženo vyššího stupně stabilizace a kratší doby zdržení. Takto kombinovaná stabilizace se nazývá duální systém [25], nebo případně i „Aerotherm“ [54].

Anaerobní stabilizace ČK

Využití anaerobních procesů pro stabilizaci ČK nabízí produkci hodnotného bioplynu, který je ČOV obvykle dále využíván pro kogeneraci, tedy kombinovanou výrobu elektřiny a tepla (KVET). Teplo z chladících okruhů kogeneračních jednotek je často využíváno pro ohřev zahuštěného ČK v utěsněných anaerobních vyhnívacích nádržích. Anaerobní stabilizace je obvykle aplikována na ČOV s kapacitou alespoň 50 000 EO, a to ve 2 hlavní typech vyhnívání (termofilní okolo 55 °C a mezofilní 30 – 40 °C). Anaerobní stabilizace snižuje obsah org. látek, redukuje množství ČK vč. souvisejících nákladů a zlepšení energetických bilancí ČOV. Dobře nastavená anaerobní stabilizace sníží podíl biologicky rozložitelných organických látek o 75 %. Doba zdržení v nádrži je nepřímo úměrná teplotě vyhnívání. Návrhové parametry anaerobní stabilizace jsou hlavně teplota, doba zdržení a podíl odstraněných organických látek. Anaerobní stabilizace vyžaduje mimo zmíněný ohřev také míchání. Metanizační procesy pak dobíhají ještě v následných uskladňovacích nádržích, ve kterých dochází mimo jiné i k částečnému oddělení vody a ČK sedimentací [25].

Anaerobní rozklad zajišťují v několika stupních anaerobní mikroorganismy. Produkt jedné skupiny mikroorganismů je substrátem pro další skupinu a podobně dále. V tomto řetězci může výpadek jedné skupiny mikroorganismů znamenat kolaps systému. Produkty anaerobního rozkladu jsou plyny (CH_4, CO_2, H_2S, H_2, N_2), vzniklá biomasa a zbytek nerozložené stabilizované organické hmoty [25].

Anaerobní stabilizace využívá čtyři na sebe navazující následující fáze:

- **hydrolýzní fáze** – přeměna bílkovin, polysacharidů, tuků a celulózy na nízkomolekulární látky pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů;
- **acidogenní fáze** – tzv. kyselá fáze, produkty hydrolýzní fáze jsou rozkládány na jednodušší org. látky (kyseliny, alkoholy, CO_2, H_2) v závislosti na parciálním tlaku vodíku;
- **acetogenní fáze** – oxidace produktů acidogeneze na CO_2, H_2 a kys. octovou za účasti homoacetogenních mikroorganismů a organismů produkujících sulfan a dusík;
- **methanogenní fáze** – rozklad některých látek a kyseliny octové, zpracování kyseliny propionové pomocí methanogenních a acetogenních organismů, acetotrofní methanogenní organismy produkují více než 66 % CH_4 [25].

Míchání a ohřev jsou značnými, ale nezbytnými konzumenty energií. Pomocí míchání je zajišťována homogenita v nádrži. Míchání zajišťují obvykle míchadla, nebo cirkulační čerpadla. Termofilní režim díky vyšší teplotě nabízí možnost hygienizace, tedy hlubší rozklad organických složek, vyšší redukci patogenních organismů a lepší výtěžek bioplynu. Tomu odpovídají i kategorie, do kterých je řazen ČK po stabilizaci. V případě termofilní stabilizace je to třída I. (A), v případě mezofilní je to II. (tedy B) [25].

$$q_s = Q_m \,.\, C_p \,.\, (T_2 - T_1) \tag{3.1}$$

q_s ... teplo pro ohřev vstupního média z teploty T_1 na T_2
Q_m ... hmotnostní průtok vstupujícího média
C_p ... specifické teplo (zjednodušeně H_20)
T_1 ... teplota vstupního média
T_2 ... teplota výstupního média [25]

Množství tepelné energie potřebné k ohřevu je složené z tepla pro ohřev vstupního ČK a tepla pro pokrytí ztrát. Vztah 3.1 výše stanovuje teplo potřebné pro ohřev vstupního ČK. Stabilizační teplota, ale i kvalita ČK a doba zdržení mají vliv na produkci bioplynu, jehož výhřevnost je uváděna okolo 23 MJ/m^3. Mezofilní stabilizace produkuje přibližně 0,400 – 0,475 m^3 plynu / kg organické hmoty a termofilní stabilizace cca 0,550 – 0,625 m^3 /kg. Z 1 m^3 bioplynu lze pomocí kogenerace vyrobit 2,21 kWh elektrické a 3,54 kWh tepelné energie [25].

Chemická stabilizace ČK

Chemická stabilizace ČK dosahuje záhuby patogenů pomocí navýšení pH na hodnotu alespoň 11,5. V praxi je chemické stabilizace obvykle dosahováno užitím hydroxidu vápenatého, nebo oxidu vápenatého. Jedná se o vápnění ČK před odvodňováním (prestabilizace), nebo za odvodněním (poststabilizace). Klíčové jsou doby zdržení a hodnota pH v průběhu stabilizace. V případě dlouhodobého skladování takto stabilizovaného ČK, může dojít k poklesu pH a opětovnému nastartování mikrobiálních procesů a ČK se může stát opět hygienicky závadným. [25] Při dávkování páleného vápna do odvodněného ČK dochází k silně exotermické reakci (vztah 3.2 níže) s vodou vázanou v ČK. Vzniká tak hydroxid vápenatý [54].

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (3.2)$$

Tato metoda stabilizace nabízí zvýšení sušiny, účinně eliminuje salmonely a je jednoduše doplnitelná do stávající kalové koncovky [54].

Fyzikální stabilizace ČK

Za fyzikální stabilizaci bývá považováno sušení, a to v případě kdy je sušený ČK vystaven po dostatečnou dobu dostatečně vysoké teplotě. Pokud je takovým sušením dosaženo úrovně podílu sušiny 90 – 95 % je ČK plně stabilizovaný a hygienizovaný [54]. V opačném případě ČK nemusí být hygienizován, ani stabilizován. Výhodou tohoto řešení je mimo jiné stálost podílu organického dusíku [54]. Sušení ČK je energeticky i investičně velice náročným, avšak moderním řešením. V mnoha případech je cílem spíše následné energetické využití ČK, než o jeho stabilizace, či hygienizace.

Ostatní technologie a metody

Existují technologie, které napomáhají zintenzivnit jednotlivé procesy, nebo je částečně nahrazují aj. Příkladem budiž např. termická kondicionizace ČK, při níž je ČK na krátkou dobu vystaven vysoké teplotě a tlaku, čímž dojde k uvolnění buněčného lyzátu díky destrukci buněk mikroorganismů. Při aplikaci tohoto systému před vyhnívací nádrží je zintenzivněna produkce bioplynu a vyhnilý ČK lze snáze odvodňovat.

Pasterace je popisována velice podobně – jde o ohřev ČK na určitou teplotu a na určenou dobu. [54] Mimo to jsou dalšími užívanými postupy např. předpasterace, tepelné fázování, termická hydrolýza, termofilní aerobní předúprava a různé varianty kombinací metod stabilizace [54] s doplňkovými systémy.

Poznámka: Je vhodné rozlišovat stabilizaci a hygienizaci ČK. Nejedná se o synonymum. Prostřednictvím některých procesů stabilizace lze dosáhnout hygienizace ČK [55].

3.6.3. Odvodnění

Efektivní separace kapalné a pevné fáze ČK je klíčovým krokem pro redukci nákladů na dopravu, úpravu a finální „likvidaci“. [56] Dle použité technologie, ale i nákladů (např. spotřeba chemikálií) je odvodňováním v praxi dosahováno výstupní sušiny v rozmezí 15 – 30 %. Pravděpodobně nejznámější parametry, pomocí kterých lze vyhodnocovat odvodnitelnost ČK, jsou CST (capilary suction time), tedy čas saturace kapilár a SRF (specific resistance in filtration) tedy specifický filtrační odpor [57][58][59][60]. CST je jednodušší metoda, která nevyžaduje žádný další externí zdroj tlaku, kdežto SRF je více vědeckou metodou, která je časově, technicky a finančně náročnější, protože vyžaduje podtlak. [59][60] SRF se stanovuje pomocí vztahu 3.3 [58]:

$$SRF = \frac{2PA^2b}{\mu\omega} \tag{3.3}$$

Ve vztahu 3.3 pro stanovení specifického filtračního odporu výše je P procesní tlak v kg/m^2, A filtrační plocha v m^2, b čas filtrace v s/m^6, μ kinematická viskozita v $kg.s/m^2$ a ω udává podíl sušiny ve filtrátu v kg/m^3 [58]. Jak CST, tak i SRF metoda jsou empiricky odvozené a jejich přesnost může být považována za nedostatečnou a není možné jimi prokázat a predikovat přesné fyzikální vlastnosti procesu odvodňování, neboť jsou omezeny svými teoretickými limity [44].

Způsoby přípravy ČK pro mechanické odvodnění mohou být děleny na fyzikální, chemické a biologické. Fyzikální metody kondicionizace ČK mění jeho fyziochemické vlastnosti pomocí přídavků činidel pro tvorbu nosné kostry (“skeleton builders”), využití tepelných reakcí, zmražení a tání, užití mikrovln, nebo ultrazvuku a případně pomocí kombinací těchto uvedených metod [44]. Biologické metody kondicionizace ČK odpovídají technologiím biologického stupně ČOV. Chemické metody kondicionizace ČK před odvodněním využívají efektů aditiv na bázi kyselin, zásad, povrchově aktivních látek, oxidačních činidel, koagulantů, flokulantů a jiných biochemických činidel [44]. Nejrozšířenější způsoby kondicionizace ČK před odvodněním jsou jeho flokulace, případně koagulace, a to především s ohledem na poměr cena/výkon. Malé koloidní částečky se pomocí flokulantů, či koagulantů shlukují a formují do větší stabilní vločky, které lze následně např. pomocí sedimentace zahušťovat a následně mechanicky odvodňovat. Charakteristické vlastnosti vytvořených vloček mají vliv na efektivitu procesu odvodnění. Obvykle jsou sledovány velikost a kompaktnost vloček. Velké vločky umožnují vyšší stupeň odvodnění. I přes to je ale uváděno, že kompaktnost vloček může při odvodňování hrát větší roli než jejich velikost. Mimo tyto dva uvedené parametry ovlivňují agregaci vloček a s tím spojenou efektivitu odvodnění i hydrofobnost a povrchové vlastnosti

vloček. Nelze taktéž opomenout, že výsledek odvodnění je ovlivněn i dávkou činidla, pH, procesní teplotou aj. [44].

Výše uvedená chemická činidla lze dělit např. následovně:

- koagulanty (na bázi různých anorganických, hlinitých a železitých solí, aj.);
- flokulanty polymerové (syntetické organické, kationické, anionické, amfoterické, neionické a přírodní polymery);
- flokulanty jiné (na bázi škrobů, různé polysacharidické flokulnaty aj.) [44].

Mezi nejrozšířenější strojní odvodňovače patří hlavně centrifugy a kalolisy. Odvodnění ČK lze však obecně dělit na přirozené odvodnění (kalová pole a laguny využívající odparu, dehydratační jednotky – tkaninové filtrační vaky) a strojní odvodnění (popis a dělení jsou uvedeny níže) [25]. Strojní odvodňovací systémy jsou:

- odvodnění flotací (obdobné jako zahuštění – viz kap. 3.6.1);
- odvodnění odstředěním (obdodné jako zahuštění – viz kap. 3.6.1);
- odvodnění sítopásovým lisem (obdodné jako zahuštění – viz kap. 3.6.1);
- odvodnění šnekovým lisem (obdodné jako zahuštění – viz kap. 3.6.1);
- jiné způsoby (např. otáčivé, nebo vakuové filtry [25] a komorové kalolisy).

V případě lisování je na ČK vyvíjen tlak, který vytlačí vodu z jeho vloček skrz perforovaný povrch síta. Zde je nezbytná flokulační stanice, pomocí níž dochází k vyvločkování ČK. Jedná se o výše uvedený chemický způsob kondicionizace ČK. Poměrně rozšířený způsob odvodňování využívající tuto chemickou přípravu v kombinaci s následným lisováním respektuje toto schéma:

zahuštěný ČK → agregace vloček → formace kalového koláče → lisování vzniklého koláče [44]

Výše uvedené schéma využívá prohloubení rozdílů v poměrech jednotlivých druhů vody v ČK, kterými jsou:

- voda volná, která není vázána a ovlivněna obsaženými pevnými částicemi, ani kapilárními silami. Je uváděno, že její podíl může být okolo 70 %;
- vnitřní zachycená voda, zadržovaná v prostorech, štěrbinách a pórech mezi pevnými částicemi ČK;
- povrchová voda, která ulpívá na povrchu částic ČK;
- vnitřní hydratační voda, obsažená uvnitř a je těsně vázaná na pevné částice ČK [44].

Logickou úvahou lze odhadovat, že nejsnadněji, a to i gravitačně lze separovat vodu volnou a nejkomplikovaněji vnitřní hydratační vodu.

Za nejrozšířenější lisovací stroje lze považovat šnekové, pásové a plachetkové lisy. Centrifugy sice dosahují až o několik procent vyššího podílu sušiny výstupního ČK a dobré kvality filtrátu, přes to ale mají značné nevýhody (vysokootáčková konstrukce a několikanásobný příkon el. energie ve srovnání např. se šnekovým lisem). Při odvodňování je obvykle cílem dosáhnout co

nejvyšší sušiny na výstupu ze zařízení. Standardně je dosahováno výstupní sušiny cca 17 – 27%, přičemž horních hranic podílu sušiny snadněji dosahují centrifugy [61]. Je tedy otázkou vyhodnocení provozu, jaká výstupní sušina je pro danou aplikaci vhodná.

3.6.4. Sušení

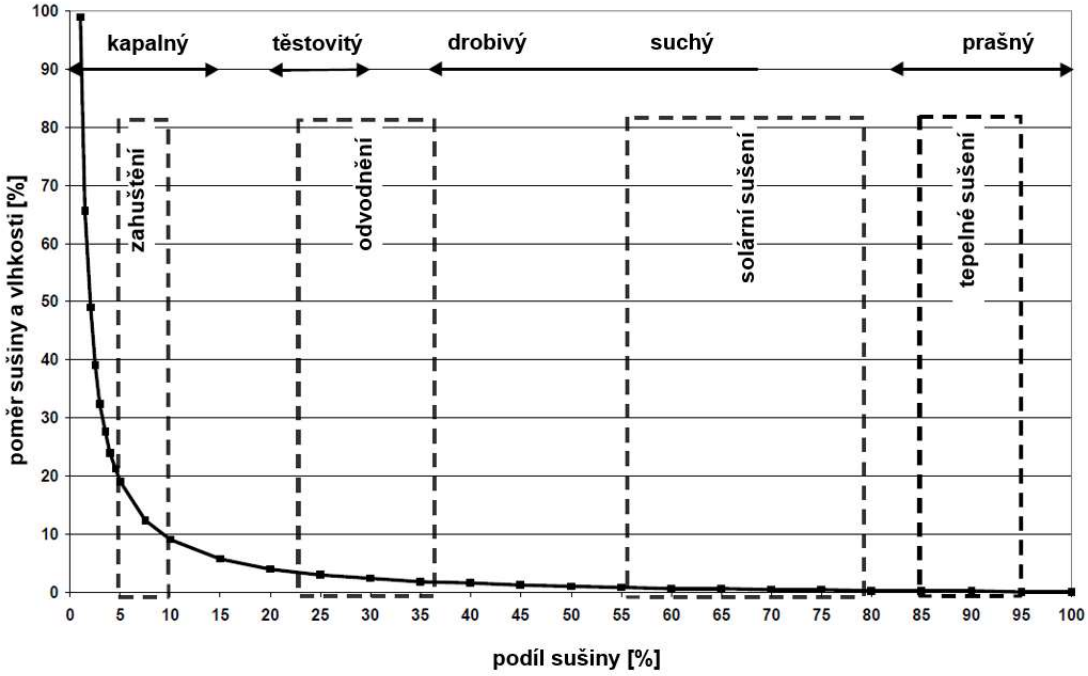
Z mnoha důvodů, jako například vhodnost pro další zpracování, energetické využití, apod. je sušení ČK nevyhnutelným krokem předúpravy. Jelikož je spalování nevysušených ČK energeticky nevýhodné, je třeba tyto ČK předem zbavit vody. To platí jak pro spalování, tak pro procesy zplyňování, pyrolýzu samotnou apod.
Procesy sušení a spalování, nebo zplyňování apod. je velmi výhodné kombinovat na velkých komunálních ČOV, kde dochází spalováním k vývinu velkého množství tepelné energie, která je zpětně využita pro sušení ČK, nebo i výhřev vyhnívacích nádrží.
Teoreticky je možné rekuperovat, tedy vrátit zpět do provozu až 96 % energie původně vložené do systému. Dobře navržená zařízení, tak mohou v praktických podmínkách dosahovat požadovaných sušících parametrů už při 10 % vstupující sušící energie (90 % rekuperace). Určitým řešením pro specifické aplikace je taktéž instalace sušárny mimo ČOV přímo u zdroje tepelné energie, např. kotle spalovny, cementárny, aj., kde je možné využívat odpadní teplo ze spalování v místě vysušeného ČK.
Sušící proces má vliv na následné energetické využití sušeného ČK nejen s ohledem to, že je požadován určitý podíl sušiny, aby následné procesy nebyly energeticky ztrátové. Parametry sušícího procesu hrají podstatnou roli, a to především sušící teplota. Příliš vysoká sušící teplota totiž může sušený ČK zbavit více těkavých látek než nízkoteplotní sušení. Tyto těkavé látky jsou cennými složkami především pro následnou pyrolýzu a jsou zdrojem pro tvorbu pyrolýzního oleje. Nízkoteplotní sušení daleko méně vytváří výbušné prostředí, a jelikož často návrh sušící teploty odpovídá možnostem stávajícího zdroje tepla, přichází na ČOV v úvahu především teplo z chladícího okruhu kogenerační jednotky. Mimo jiné z tohoto důvodu značný podíl pásových sušáren ČK suší teplotou cca 75 – 90 °C [48].

Existuje asi 70 tříd a podtříd různých sušících zařízení, pouze několik z nich je ale běžně užíváno pro sušení ČK. Liší se především způsobem, jakým se dodává energie potřebná k sušení, a způsobem dopravy materiálu sušárnou. Některé z používaných sušáren jsou rozděleny a popsány níže dle příslušných kategorií [48].

Pro účely této práce je využito následující dělení sušících zařízení dle procesu sušení:

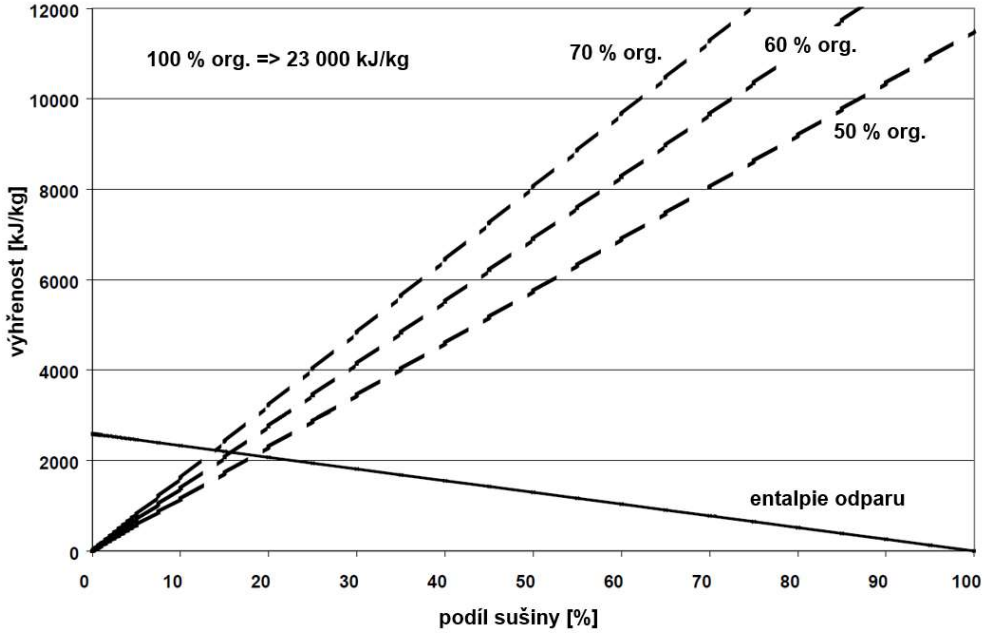
- sušárny kontaktní;
- sušení konvekční;
- sušení solární.

Solární sušárny mohou být sice z hlediska přestupu tepelné energie na sušené médium řazeny jinak, ale pro potřeby této práce je uvažován jako zvláštní druh sušícího zařízení, které může kombinovat kontaktní i konvekční způsob sušení.



Obr. 3.2 Stupně zahuštění, odvodnění a sušení ČK [62]

Výše uvedený graf (Obr. 3.2) znázorňuje stupně odvodnění ČK v závislosti na podílu sušiny. Z grafického znázornění zřetelně plyne, že je snazší dosáhnout vyššího stupně vysušení ČK pomocí tepelného sušení než solárním sušením. V případě kvalitně provedené pásové sušárny však vysušený ČK není prašný (na rozdíl od některých jiných typů sušáren).



Obr. 3.3 Výhřevnost ČK v závislosti na podílu sušiny [62]

Graf (Obr. 3.3 výše) zobrazuje vztah mezi podílem sušiny a výhřevností ČK. Je zřejmé, že nejvyšší výhřevnosti dosahuje sušený ČK s nejvyšším podílem organických složek. Graf je dále doplněn i přímkou entalpie odparu, (dříve označované také jako "tepelný obsah"). Zřejmý je rovněž i nulový požadavek tepelné energie pro nulový odpar při nulové vlhkosti.

a) Kontaktní sušení

Teplonosným médiem je obvykle v případě kontaktního sušení horký olej, nebo pára. Médium je přiváděno k ČK nepřímo prostřednictvím kontaktních ploch. Principem je tedy prostý přestup tepelné energie, jako v obyčejném tepelném výměníku. Sušárny využívající principu kontaktního sušení jsou především diskové, tenkovrstvé, ale v případě využití dodatečných zdrojů tepelné energie částečně i solární [48].

Disková sušárna

Nespornou konstrukční výhodou diskových sušáren je jejich prostorová nenáročnost. Teplo do vysouženého materiálu přestupuje z rotujících disků, které díky rotaci posouvají ČK a zároveň jej provzdušňují. Jako prevence proti zapékání kalových nánosů na povrchu disků má sloužit systém lopatek a stěrek. Podobně jako i některé jiné jsou tyto sušárny ohroženy účinky adhezní (lepivé) fáze. Z toho důvodu je přimícháván sušený ČK k odvodněnému na vstupu do zařízení [48].

Tenkovrstvá (lopatková) sušárna

Principem tenkovrstvého způsobu sušení je roztírání dávek vstupujícího ČK po vnitřním povrchu pláště vyhřívaného válce sušárny. ČK je roztírán speciálními lopatkami, které „namáznou“ na válec tenkou vrstvu ČK, do které z něho poté přestupuje tepelná energie. Bezproblémový provoz těchto typů sušáren je ohrožen zvýšeným opotřebením lopatek [48]. Například firma Andritz dodává tuto sušárnu vyhřívanou olejem i v samotných hřídelích s lopatkami a je možné ji aplikovat pro mnoho účelů. Jejich model GMF Gouda [63] je totiž mimo jiné určen i pro sušení podobných médií v potravinářském průmyslu, jak už může napovídat název produktu.

Solární sušárna s přídavným zdrojem tepla

Solární sušení se jako samotné neřadí mezi kontaktní sušící systémy. Pouze v případě, kdy je solární energie ještě podpořena dotací tepla z přídavného zdroje tepelné energie, může být tato doplňková část takové sušárny řazena mezi kontaktní sušící systémy. Kontaktní sušení tedy probíhá díky vyhřívání kalového podloží, které se v tomto případě obvykle skládá z perforované podkladní desky, pod níž jsou umístěny výměníkové jednotky, do kterých je vháněno horké médium (voda, nebo olej). Jedná se o doplnění standardní solární sušárny, které je věnováno více pozornosti níže [48].

b) Konvekční sušení

Mezi konvekční sušící systémy patří snad nejvíce sušáren použitelných pro sušení ČK. Principem konvekčního sušení je přímé vystavení ČK proudu horkého vzduchu. V případě užití pro čistírenské účely jsou nejpoužívanějšími typy těchto sušáren: pásová, fluidní, anebo rotační bubnová sušárna. Dalšími používanými pak jsou sušárny pneumatické, skříňové, tunelové, turbínové, rozprašovací apod., které však v oboru čistírenství rozšířeny nejsou [48].

Fluidní sušárna

Nízkoteplotní sušárna fluidní kategorie pracuje s teplotou 85°C (voda se odpařuje v podtlaku, což brání úniku škodlivin z cirkulačního plynu). Tato teplota je dostatečně vzdálená od rozsahu teplot, které jsou při sušení nebezpečné z důvodu možného samovznícení, tj. 130 až 150°C. Taková procesní teplota pak nevyžaduje mnoho chladící energie pro ochlazení ČK a kondenzaci brýd. Sušárna je plněna odvodněným ČK na podíl sušiny kolem 30 % a pomocí této sušárny je její obsah navýšen až na 92 % [64]. Negativním účinkům adhezní neboli lepivé fázi projevujícím se okolo 60 % sušiny je možné zabraňovat podobně jako u jiných systémů zpětným přimícháváním vysušeného produktu na vstup před sušárnu do odvodněného ČK [51]. Energie pro sušení je využita z dostupných zdrojů, např. ze spalování bioplynu získaného při anaerobní stabilizaci ČK [64].

Bubnová sušárna

Rotační bubnová sušárna je kontinuálně pracující zařízení, jehož hlavní část – otáčející se válec je umístěn v mírném sklonu směrem k výhozu. Obvyklý průměr válce je 2 až 3 metry. Rotující buben podporují vodící kladky a pohání ozubené kolo. Sušené médium bubnem postupuje a přesypává se, přičemž přichází do kontaktu se sušícím vzduchem a na konci bubnu vypadává z výsypky. Existují různé typy bubnových vestaveb s různě velkým styčným povrchem ČK a bubnu. Sušicí plyn proudí protiproudně a je tvořen spalinami vzniklými ve spalovací komoře před vstupem do sušárny. Vystupující vlhké spaliny je nutno zbavit stržených jemných částic, například v cyklónu nebo rukávovém filtru [48].

Pásová sušárna

Pásová sušárna je vyhřívána např. pomocí energie z kogeneračních jednotek, nebo jiným lokálně dostupným a ekonomicky přijatelným zdrojem. Sušárna na výstupu může produkovat při dostatečné nastavené výstupní sušině hygienizovaný kalový granulát, díky čemuž je další nakládání s vysušeným produktem snadné, bezpečné a v souladu s evropskými a mezinárodními standardy. Dobře provedená zařízení vynikají provozem bez slepování shluků kalových nudlí na pásu, takže nevyžadují rozbíjení těchto slepených kusů při přepadu z pásu na pás. Díky tomu je značně omezena prašnost a zdokonalena bezpečnost a zdravotní nezávadnost provozu. Systémy s vyšší prašností také často vyžadují chlazení sušeného ČK, což jsou v podstatě tepelné ztráty. Při následném termickém využití tohoto ČK je totiž součástí procesu jeho opětovný ohřev, který teplo opět spotřebuje. Sušící proces využívá sušení prouděním vzduchu skrz ČK rozmístěný po prodyšném sušícím pásu. Odvodněný ČK je ve formě kalových nudlí s velkým kontaktním povrchem rozprostírán pomocí speciálního dávkovacího zařízení po celé šířce pomalu běžícího pásu. Systém dávkování byl vyvinut tak, aby nedocházelo k tvorbě prachu a tím i nebezpečného výbušného prostředí. V samotném zařízení ČK přepadá z jednoho pásu na druhý, čímž se zároveň obrací. ČK je v sušící zóně vysušen na přesně určený obsah sušiny (60 – 90 %), aby se s ním dalo bezproblémově nakládat při jeho dalším zpracování.

Obr. 3.4 Nízkoteplotní pásová sušárna ČOV Drahovice [65]

Vzduch je po smíchání s recirkulačním okruhem ve výměníku zahříván na potřebnou teplotu (55 – 145 °C) a poté nuceně protahován přes pásy s ČK pomocí sacího ventilátoru, který je umístěn až za zařízením. Vzduch je použitím zvlhčen a ochlazen a na závěr je ještě před vypuštěním a před dvoustupňovým systémem čištění ochlazen v tepelném výměníku, který z něj odebere zbývající tepelnou energii a zároveň v něm dojde ke kondenzaci a odvodu vlhkosti ze systému.

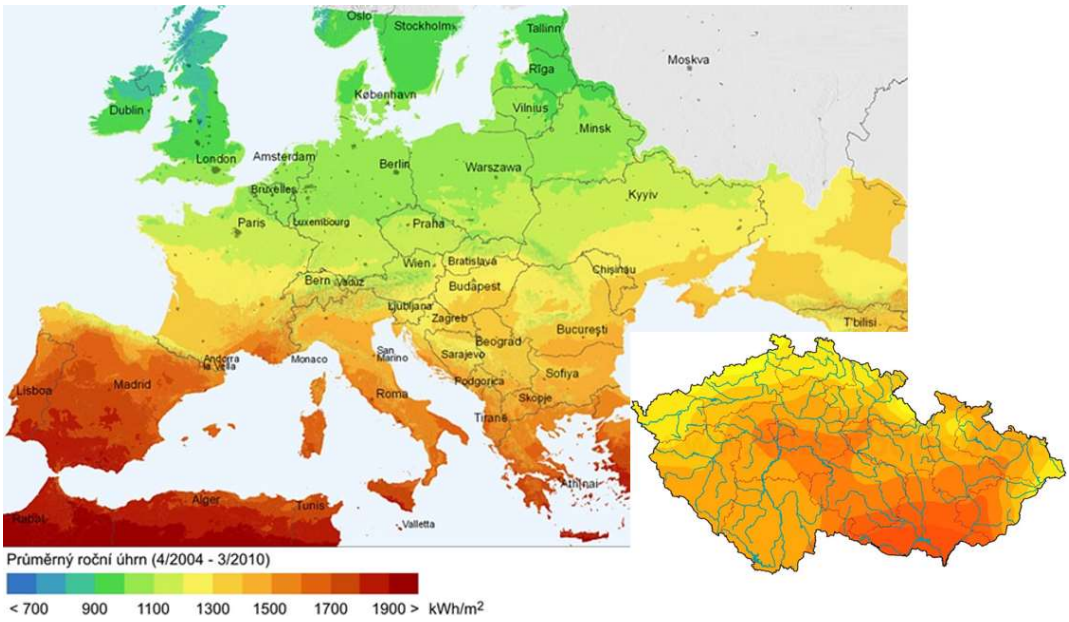
Obr. 3.4 výše znázorňuje nízkoteplotní pásovou sušárnu v perspektivě. Je vidět modul dávkování ČK na pás, ventilátory z boku tělesa sušárny. Vzduchotechnika, pračky vzduchu a za nimi následující biofiltr s dřevní štěpkou jsou součástí celé linky. Použitý vzduch je prán jednostupňovým nebo dvoustupňovým systémem (kyselinový a alkalický / alkalicko-oxidační + filtr). Alternativně může být zapáchající použitý vzduch použit pro hoření v peci pro spalování sušeného ČK, čímž je omezen provoz pračky vzduchu.

„*Každá pásová sušárna je navrhována individuálně dle specifických požadavků zákazníka, od kterého jsou vyžádány detailní podklady pro návrh. Každá sušárna má tedy svůj vlastní specifický soubor návrhových parametrů. Lze však říci, že doba zdržení ČK v zařízení se pohybuje řádově v hodinách* “[48].

c) Solární sušení

Z historického hlediska je solární sušení asi nejstarším konceptem. Energeticky tak byl již využíván např. vysušený trus užitkových zvířat apod. V našich lokalitách řada odborníků pamatuje využívání kalových polí. Moderní solární sušárny pracují jinak a mohou být v našem středoevropském regionu přijímány s určitou skepsí, protože z různých stran zaznívají pochybnosti nad účinností těchto systémů kvůli nedostatečné intenzitě slunečního záření. Paradoxem ovšem je, že u našich severních sousedů Poláků již solární sušení s úspěchem provozují. Solární sušárny jsou sice v porovnání s ostatními prostorově náročnější, přihlédneme-li ale k faktu, že solární energie je zdarma, dá se toto negativum považovat za drobnost [48]. Obr. 3.5 níže znázorňuje úhrn slunečního záření a potvrzuje, že naši severní

sousedé provozují solární sušárny s kapacitou odpovídající nižšímu úhrnu slunečního záření, než se nabízí např. na jihu Moravy.

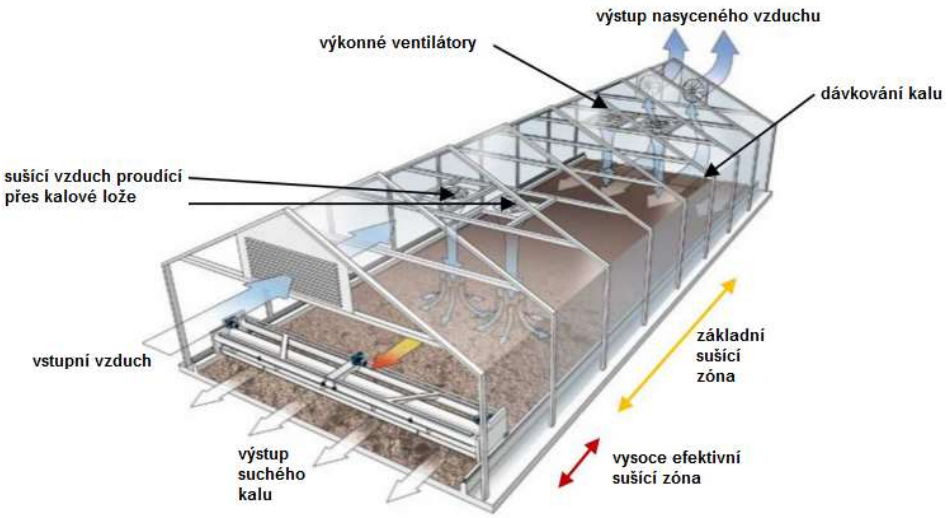


Obr. 3.5 Úhrn slunečního záření [66][67]

Logicky je nejintenzivnější a nejefektivnější solární sušení v oblastech s horkým klimatem. Ideální je tedy využití tohoto typu sušení v jižních přímořských státech apod. Solární sušárny často kombinují 3 druhy přestupu tepla: přestup zářením, konvekční přestup a přestup kontaktní [48].

Technické řešení solární sušárny

Solární sušárna by z teoretického hlediska mohla být zařazena mezi konvekční sušárny, neboť je zde ČK sušen v podstatě také kontaktem s proudem horkého vzduchu, který je na něj hnán pomocí ventilátorů [48].



Obr. 3.6 Solární sušárna [68]

Z konstrukčního hlediska je sušárna (např. Obr. 3.6 výše) velkým skleníkem, kde dochází k sušení odparem. V něm se v podélném směru pohybuje po kolejnicích speciální příčné rotační obracecí zařízení, které ČK obrací, a přitom současně rozprostírá a transportuje po perforované podkladní desce od vstupu k výhozu. Jednotlivé druhy solárních sušáren se často liší způsobem obracení a transportu ČK. Někteří výrobci dodávají obracení např. pomocí kolového obraceče, jiní využívají příčný rotační obraceč.
Celé zařízení je často vybaveno soustavou ventilátorů a ventilačních klapek, které zajišťují optimální proudění vzduchu v prostoru skleníku tak, aby bylo dosaženo efektivního sušení. V případě, že to umožňují lokální sezónní podmínky, je velmi vhodné v průběhu roku kombinovat dostupné zdroje tepelné energie a využít je jako dodatečné pro ohřev podloží ČK. Výchozím produktem je kalový granulát, který je ideálně suchý, takže může být bezzápachový, ale při tom neprašný. Plnění sušárny i odběr sušeného ČK jsou v případě výše zobrazeného modelu možné na totožném konci skleníku [48].

d) Porovnání sušáren

V reálném prostředí ČOV je jedním z nejdůležitějších faktorů při volbě vhodné sušárny energetická efektivita sušení. Užívané sušárny ČK mají většinou spotřebu tepelné energie od 850 do cca 1100 kWh (průměr okolo 930 kWh) na tunu odpařené vody. [48] Uvedené rozmezí zhruba souhlasí s následující kalkulací - příkladem:

Odpaření 1 t H_2O za normálního tlaku	627	kWh/t	
Ohřev vody v ČK z 20° na 100 °C	93	kWh/t	
Ohřev tuhých složek ČK na 100 °C	14	kWh/t	
Tepelné ztráty	> 100	kWh/t	
Suma tepelné en. potřebné pro odpaření 1 t H_2O	834	kWh/t	[48]

Uváděná celková hodnota odpařené vody 834 kWh/t je poměrně blízko hodnotě 850 kWh/t, kterou udávají někteří výrobci za optimálních podmínek jako nejnižší dosažitelnou s jejich zařízením. Předpoklad je, že jediné, co může znatelně ovlivnit spotřebu tepelné energie sušárny, jsou tepelné ztráty, které mohou u některých zařízení být v poměru 20 % ztráty povrchem a 80 % vzhledem k přeměně energie [48]. Ztráty lze eliminovat hlavně vhodnou recirkulací vzduchu a zatěsněním tělesa sušárny. Ta však díky ventilátorům může spotřebovat značné množství energie (např. 40 – 120 kWh/t H_2O).

Požadavky jednotlivých druhů sušáren na tepelnou energii:

Pásové	850 – 1100	kWh/t H_2O	
Diskové	855 – 955	kWh/t H_2O	
Lopatkové	800 – 885	kWh/t H_2O	
Tenkovrstvé	800 – 900	kWh/t H_2O	
Přímé bubnové	900 – 1100	kWh/t H_2O	
Kombinované	950 – 1050	kWh/t H_2O	[48]
Fluidní	okolo 1000	kWh/t H_2O	

Tab. 3.3 Porovnání sušáren

	Bubnové sušící systémy	**Fluidní sušící systémy**	**Pásové sušící systémy**
Odpařené množství	střední až velké	střední až velké	malé až střední
Spotřeba energie	využití primárních zdrojů	využití sekundárních zdrojů	ideální pro využití odpadního tepla
Výhody	nejlepší granulát pro zemědělské využití	nejnižší emise	schopnost sušit široké spektrum médií (ČK, biomasa apod.)
			cenová dostupnost a snadná údržba
			jednoduchý a bezpečný provoz s rychlým spouštěním a odstávkou
Požadavky směrnice ATEX 94/9/EC	nezbytná nízká koncentrace kyslíku pro běžný provoz	nezbytná nízká koncentrace kyslíku pro běžný provoz	bezpečný provoz při standardní koncentraci kyslíku

Nejen spotřeba energií a jiné s financemi související náklady hrají roli. Systém čištění použitého vzduchu, bezpečnost (nebezpečí výbuchu), spolehlivost a ověřenost sušícího systému, provozní doba, stabilní parametry výstupního ČK, know-how dodavatele a množství jeho referencí apod. (viz Tab. 3.3) jsou také důležitými faktory. Např. pásové sušení by se mohlo do budoucna zdát být univerzálním řešením. Jedná se o jednoduchý a poměrně lehký stroj při srovnání s některými sušárnami, které mohou při stejné kapacitě působit dojmem instalace těžkého průmyslu.
Za pozornost však stojí v mnoha případech také solární sušárny. V případě, že je pro jejich instalaci dostatek nezastíněného půdorysného prostoru, mohou v řadě případů díky energetické nenáročnosti konkurenční řešení snadno vyřadit ze hry.
Z některých hledisek je solární sušárny obtížné objektivně porovnat s ostatními typy. To platí např. i proto, že na rozdíl od nich jsou u solárních sušáren velice podstatné klimatické podmínky místa instalace. Tento faktor hraje např. u pásové sušárny minimální roli.

3.7. Způsoby energetického a termického zpracování čistírenských kalů

Existuje více faktorů a kritérií, podle kterých je rozhodováno, jak by měl být ČK upraven a následně využit – například energeticky. Energetický potenciál ČK se skrývá hlavně v chemické energii jeho organických látek, které jsou schopny oxidace. Díky tomu je také kalové hospodářství jedinou technologickou částí ČOV, která dokáže produkovat energii. Z toho důvodu, že jsou ČK schopny poskytnout dostatečnou výhřevnost pro termické procesy jejich využití až po vysušení, je tato kapitola zařazena až za sušením ČK. (kap. 3.6.4.)

Zisk energie z ČK probíhá pomocí oxidace. To ale platí především u klasické technologie spalování, v případě zplyňování a pyrolýzy tomu tak být nemusí. V případě termochemických procesů jako je zplyňování a pyrolýza je možné transformovat ČK na dále zhodnotitelné chemikálie a materiály. Tyto dva procesy navíc neprodukují přímo CO_2, jako spalování. [46] Podstatný rozdíl mezi energetickým využitím biomasy a ČK je ten, že ČK obsahuje značný (mnohonásobně vyšší) podíl anorganických složek. Tento fakt negativně ovlivňuje energetickou efektivitu pravděpodobně všech potencionálních následných termických způsobů využití ČK. S tím přímo souvisí skutečnost, že energie je v ČK vázaná na jeho organickou

složku. Proto jsou také pro jeho energetické využití z bilančního hlediska důležité následující obsažené prvky:

Dusík – nehoří, přechází přímo do spalin, zabírá objem pro výhřevnější složky.
Kyslík – díky vazbám s vodíkem snižuje výhřevnost.
Síra – nežádoucí kvůli tvorbě SO_2 při hoření, jinak zvyšuje energetický obsah ČK.
Uhlík – obsažen anorganický i organický, je nositelem energie.
Vodík – obsažen v menším množství než uhlík, ale vyvine čtyřnásobně více tepla [2].

Z řady možností přípravy ČK pro energetické využití je prvním nezbytným krokem výše zmíněná separace vlhkosti, a to pomocí sušení. (kap. 3.6.4.) V závislosti na použité technologii však může být předpoklad požadavku na charakteristickou frakci tohoto sušeného ČK. Některé sušárny ČK nabízejí na výstupu kalový granulát, což je již pro řadu technologií forma, která je schopna dobrého prostupu kotlem, či pyrolýzním, nebo zplyňovacím reaktorem. Další alternativou s ještě lepšími zrnitostními parametry je využití peletizace ČK lisováním. (viz kap. 4.2.1)

3.7.1. Aktuální situace ve světě a v ČR

Vývoj v celé EU se pravděpodobně bude postupně přibližovat situaci v Německu, Rakousku, Belgii, či Holandsku, kde je podíl termicky zpracovaného ČK ze zemí EU nejvyšší [5]. K doplnění představy o situaci v oblasti termického zpracování ČK ve světě může napomoci shrnutí popisující stav v některých vybraných zemích:

USA
Ve spojených státech je otázka spalování vysušených ČK méně atraktivní, neboť federální úřad Environment protection agency (EPA) dovoluje využívat vysušený ČK jako hnojivo pro nezemědělské aplikace. Granulovaný vysušený ČK je tak prodáván jako produkt (hnojivo třídy A). I přes to však již v roce 2002 byl v USA ČK ve 150 případech spalován, případně spoluspalován [7].

Holandsko
V roce 2007 bylo v Holandsku spalováno v cementárnách, nebo elektrárnách okolo 32 % celostátní produkce ČK [7]. Při tom v roce 2014 je již uváděno, že Holandsko spaluje 100 % produkovaných ČK [69].

Německo
Německo patří mezi světové technologické průkopníky, čemuž odpovídá i situace na jeho trhu, kde jsou v provozu demonstrativní pilotní zařízení jak pro spalování tak zplyňování ČK. V současné době je v Německu termicky zpracovávána cca polovina produkovaných ČK z ČOV. Zde v kapitolách Spalování kalů, Zplyňování a Pyrolýza níže jsou uvedeny i konkrétní příklady inovativních řešení.

Polsko
Vhodným příkladem funkčního systému energetického využití ČK v sousedním Polsku budiž ČOV Lomza, kde je aplikováno pásové sušení s následným spalováním vysušených ČK.

Podobně jako ve Straubingu je energie ze spalování využita pro sušení ČK. Pro tuzemské prostředí by tato aplikace mohla být inspirující, neboť podmínky zemí východního bloku jsou sobě jistě podobnější než při srovnání podmínek západních a postkomunistických zemí.

Slovensko
Co se týká nakládání s odvodněným ČK, tak je na Slovensku nejdominantnější projekt společnosti Kompala a.s., který v Bánské Bystrici ČK v podstatě kompostuje spolu s dřevoštěpkou apod. a následně je spaluje se ziskem tepelné energie. Společnost sváží ČK z velké části Slovenského území, např. až ze vzdálenosti přes 100 Km [70].
Došlo k využití určitých výjimek, aby šlo tento koncept na Slovensku uplatnit. Na tento koncept lze nahlížet tak, že nedochází ani tak k energetickému využití ČK, ale spíše k jeho spoluspalování s podpůrným palivem (dřevoštěpkou). K vytvoření směsi s podpůrným palivem však dojde před kompostováním, díky němuž se ze směsi odpaří část obsahu vody. Lze tedy říct, že je tímto částečně nahrazeno sušení. Slovo částečně je na místě, protože podíl sušiny v bánskobystrické směsi je nižší o několik desítek procent v porovnání s vysušeným granulátem ze sušárny.

Česká republika
V ČR mnoho pokrokových instalací termického využití ČK neexistuje. Výjimkou je např. sušení ČK a jejich spalování v cementárně. Tento koncept je popsán v kap. 2.3.1. V rámci České republiky je aplikováno minimum systémů termického zpracování komunálních ČK. Přichází v úvahu spoluspalování ČK z ČOV Modřice v cementárně Mokrá vzdálené cca 20 Km od ČOV. (kap. 3.7.2)

3.7.2. Spalování kalů

Spalování ČK využívá prostého principu hoření, při kterém je zapotřebí hořlavina a oxidační činidlo, díky nimž je možná redoxní exotermní reakce – hoření. Oxidační zóna spalování je popsána následujícími rovnicemi (vztah 3.4 a 3.5), ze kterých plyne, že při dokonalém spálení 1 molu uhlíku (ve skutečnosti 12,01 g), se uvolní množství tepla 393,80 kJ [71].

$$C + O_2 = CO_2 + 393{,}8\ kJ/mol \tag{3.4}$$

$$C + ½O_2 = CO + 123{,}1\ kJ/mol \tag{3.5}$$

Podobně jako drtivá většina ostatních systémů energetického využití ČK termickým způsobem i spalování vyžaduje přísun spalovaného média s podílem sušiny na takové úrovni, aby byla zajištěna dostatečná výhřevnost. ČK sice lze spalovat i v odvodněném stavu, ale díky vysokému podílu vlhkosti se jedná o energeticky neefektivní řešení, které může být opodstatněno v případě spoluspalování ČK . Aby byl ČK využit jako zdroj energie, je nutné zajistit jeho autarkní spalování při adiabatické spalovací teplotě min. 850 °C, což vyžaduje splnění dvou podmínek. Těmi jsou zajištění vhodného spalovacího procesu, tzn. vhodného ohniště a zajištění paliva s dostatečnou výhřevností, což již bylo uvedeno výše. Je uváděno, že úroveň výhřevnosti ČK musí být alespoň na 4,2 MJ/kg spáleného ČK. Pak by mělo být možné zajistit zmiňované autarkní (soběstačné) spalování [2]. Z legislativního ale i technologického hlediska je vhodné dělit systémy spalování ČK na monospalování a spoluspalování. Jak již

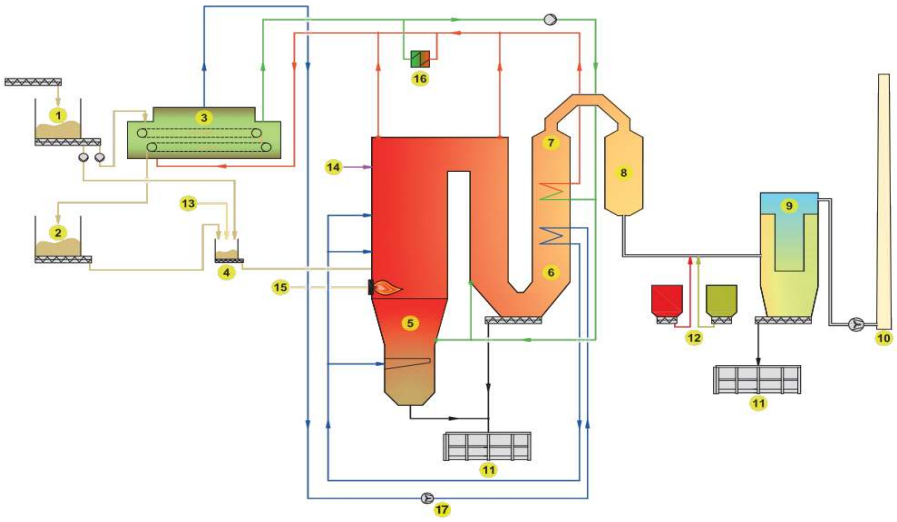
napovídá označení, rozdíl spočívá v tom, zda jsou spalovány samotné sušené ČK bez přídavného paliva, nebo zda jsou ČK přidávány do jiného spalovacího procesu. Spalovny ČK většinou využívají fluidního lože v kontinuálním pracovním procesu [2], nabízí se ale i jiné varianty, jako např. roštová pec. Pro účely energetického využití ČK je vhodné změnit klasifikaci stabilizovaného ČK na TAP. Proces transformace na TAP upravuje *ČSN EN – 15 357*. TAP se zjednodušeně řečeno podle normy *ČSN EN 15 359* klasifikují na základě sledování výhřevnosti, obsahu chloru a rtuti, tedy dle ekonomického, technického a environmentálního hlediska [2]. Poměrně nákladnou součástí spalovacích systémů je čištění spalin a v případě spalování ČK to může být hlavně odsíření spalin. Z jemně mletého těženého vápence a vody je tvořena suspenze, která na sebe při odsiřování váže kysličníky síry a tím vzniká energosádrovec, nebo-li síran vápenatý. V případě spalování ČK může být teoreticky kontaminován dalšími prvky ze spalovacího procesu. Energosádrovec z průmyslových aplikací je využíván hojně ve stavebnictví [72]. Spalování ČK se týká několik legislativních omezení. Více viz kap. 3.1.

Monospalování

Spalování samostatných ČK je komplikovaně prosaditelné z důvodu toho, že veřejnost obecně není nakloněna jakýmkoli spalovnám. Monospalování se tedy jeví jako atraktivní volba k prosazení především v případě, kdy je spalovaný ČK dostatečně výhřevný a spalovna nepotřebuje dotace tepelné energie a kdy je řešena otázka recyklace fosforu [2]. Je možné sice spalovat i pouze odvodněné ČK , ty však mají obvykle díky obsahu vody nedostatečnou výhřevnost. To neplatí u ČK sušených, u kterých je udávána výhřevnost cca 8 – 12 MJ/kg [2]. Monospalovací systémy se nabízí k instalaci přímo u sušárny ČK , tedy na ČOV, kde mohou odpadním teplem ze spalovacího procesu zásobovat sušárnu, nebo jinou technologickou součást ČOV.

S konceptem monospalování sušeného ČK koresponduje i možnost recyklace fosforu z popelu získaného spálením ČK. Jedná se o řešení, které umožňuje respektovat vyhlášky o recyklaci fosforu, které byly vydány v Německu a Rakousku. Více viz kap. 3.10.1.

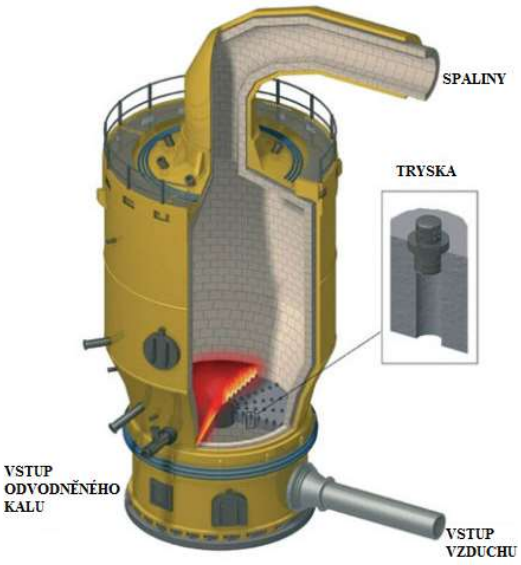
Monospalování ČK typu sludge-to-energy
Pilotní zařízení pro sušení a spalování ČK přímo v místě jejich produkce – na ČOV bylo instalováno v bavorském Straubingu za pomocí dotačního programu EU LIFE, jehož cílem bylo prokázat možnost dosažení energetické soběstačnosti ČOV a zredukovat množství ČK na cca 12 % (hl. minerální zbytky) [73]. Za zmínku ale stojí skutečnost, že díky potravinářskému průmyslu ve spádové oblasti ČOV mají přitékající OV pravděpodobně vyšší energetický potenciál, díky lehce nadprůměrnému podílu tuků. Tento fakt tedy energetické bilance pozitivně ovlivňuje.



Obr. 3.7 Schéma monospalovacího systému [73]

Proces sludge-to-energy lze popsat následovně (viz Obr. 3.7): Odvodněný ČK přichází do akumulační nádrže před sušárnou, odkud je pomocí silných čerpadel tlačen až na pás samotné sušárny přes extrudér, kterým je ČK ve formě nudlí rozprostřen po šířce pásu. Sušárna bere tepelnou energii z procesu spalování. Po kondenzaci je použitý vzduch vč. zbytků par zaveden do fluidní pece jako spalovací vzduch. Sušený ČK je dočasně uskladněn a pro potřeby fluidní pece následně smíchán s odvodněným nevysušeným ČK a pískem v neuváděném poměru. V případě roštového spalování by pravděpodobně toto míchání nebylo nutné. Směs je následně dávkována pod tlakem do fluidní pece, která má perforované dno pro odstraňování nežádoucích materiálů a kontrolu nad fluidní vrstvou. Pec (procesní teplota cca 900 °C) je propojená s kotlem s dvěma okruhy tepelné výměny a soustavou výměníků. Tepelná energie spalin je využita pro předehřev spalovacího vzduchu a ohřev vody pro dodávku tepla do sušárny (a případně pro externí požadavky). Vzduch pro spalování je na výstupu ze sušárny (3) předehřátý, následně je stlačen ventilátorem spalovacího vzduchu ještě více oteplen před vstupem do fluidního lože.
Vpouštění spalovacího vzduchu do zařízení ve třech různých úrovních a řízení recirkulace spalin lze využívat pro konstantní regulaci spalovacího procesu. První stupeň čištění spalin pro denitrifikaci využívá vstřikování čpavkové vody, druhý stupeň představuje suchá pračka vzduchu s roztokem hydrogenuhličitanu sodného pro dechloraci a odsiřování, jakož i aktivní uhlí k odstranění dioxinů a TK (Hg apod) je využíváno aktivní uhlí. Prach a sorbenty ze spalin odstraňuje látkový filtr.
Popel má narozdíl od popílku z filtrů ukládaného do nádob (11) vlastní transportní systém a je vhodnou surovinou pro výrobu hnojiv [73].

Monospalování ČK – systém Pyrofluid
Tento koncept se oproti ostatním konkurenčním systémům vyznačuje hlavním rozdílem – zpracováním značně odvodněného, či částečně sušeného ČK, který vstupuje do spodní části spalovacího reaktoru (viz Obr. 3.8). Jak již napovídá samotný název, jedná se o spalování ČK ve fluidní vrstvě. Spalovací teplota je 850 °C [74] až 900 °C [75].



Obr. 3.8 Schéma spalovacího reaktoru Pyrofluid [74][75]

Podobně jako u většiny konkurenčních řešení z kategorie tepelného zpracování ČK, ani dodavatelé systému pyrofluid neposkytují na svých webových stránkách příliš detailních technických informací. I přesto, že nejsou k dispozici energetické bilance, uvádí dodavatel řadu výhod, mezi něž patří likvidace škodlivých patogenů, zisk energie z ČK, recyklace minerálů, odstranění zápachu, jednoduché kontinuální provozování apod. Zmiňována je i řada referenčních instalací [74].

Fluidní spalování Jihlava

Jedná se o první realizaci fluidní spalovny v ČR, která byla testovacím provozu na ČOV Jihlava v letech 2006 až 2009. V zařízení se postupně vystřídalo několik generací fluidních reaktorů, které spalovaly pouze nevyhnilý odvodněný ČK spolu podpůrným palivem. Jako výhoda koncepce byla uváděna skutečnost, že je možné vyhnout se části kalového hospodářství (vyhnívací nádrže, nakládání s bioplynem) a ušetřené finance vložit do intenzifikace a energetické optimalizace ostatních částí ČOV. Fluidní spalování odvodněných ČK se však nakonec neukázalo jako vhodné řešení z více důvodů [76].

Spoluspalování v cementárně

Spoluspalování ČK v cementárenské peci vyžaduje předchozí sušení ČK . Jelikož samotná výroba cementu produkuje množství odpadního tepla, nabízí se rozvaha nad tím, zda instalovat sušárnu na ČOV, nebo přímo u cementárny. Instalace na ČOV je výhodná, protože není třeba transportovat odvodněný ČK, kterého je více a instalace u cementárny nabízí zase výhodu tepelné energie „zdarma“. Vhodným případem by mohlo být využití cementárny v těsné blízkosti ČOV. Vysoká teplota v cementářské peci spolehlivě zajistí destrukci organických látek včetně silně rezistentních. Proto je spalování v cementárně metoda s minimální zátěží životního prostředí, která navíc využívá z ČK jak jeho organickou složku (energeticky), tak jeho anorganickou složku. Popel ze spalování ČK je navíc díky svému minerálnímu složení poměrně blízký slinku, na který je po procesu vázán [47]. V závislosti na kvalitě může jedna tuna sušeného ČK nahradit až jednu třetinu tuny této suroviny [2][47].

Spoluspalování ČK v cementárně Mokrá

Cementárna Mokrá, jakožto významný producent znečištění může argumentovat tím, že jako jediná v ČR využívá takovou zelenou technologii. Koncept spalování ČK společně s uhlím (druh neuváděn) je v cementárně Mokrá využíván díky vhodné spolupráci producenta ČK – ČOV Modřice s jeho zpracovatelem Heidelbergcement Mokrá. Provoz cementárny Mokrá je však od ČOV Modřice vzdálen okolo 20 km, proto není možné využít velké množství odpadního tepla z cementárny pro sušení. ČOV Modřice tak dotují svoji lopatkovou sušárnu (Nara) pomocí vlastních zdrojů tepelné energie, kterých je, zdá se dostatek, neboť v letních měsících někdy i spalují přebytky bioplynu. Provozovatel cementárny udává, že ČK nemá na konečný produkt (cement) vliv, nebo je tento vliv nepatrný, neboť pozorovatel nepozná rozdíl při vsádce ČK. Zmiňovaná malá vsádka ČK do pece se může pohyboat např. okolo 786 kg/h. Základní provozní parametry koncepce spalování ČK v cementárně Mokrá jsou následující:

- spotřeba ČK za rok 2013: 3.350 t (celkové množství vysušeného ČK vyprodukovaného v Modřicích)
- dávkovací množství : cca 600 - 800 kg/h (cca 1,5% celkového množství paliva použitého pro výpal slínku)

Spoluspalování s jinými palivy

Další paliva, společně se kterými bývá ČK spalován, jsou obvykle černé nebo hnědé uhlí. Často se však jedná o dávkování pouze odvodněného ČK (25 – 30 % sušiny) přímo do kotle elektrárny. Dovybavení elektrárny o potřebné systémové komponenty není nákladné a odsíření spalin bývá obvykle dostačující, neboť vsádka ČK do celkového spalovaného objemu uhlí nepřesahuje 5 % [2][47]. Součástí řešení bývá odstranění zbytků po spalování ČK a z čištění spalin (energosádrovec, voda z vápenných vypírek, zbytek z rozprašovací absorpce). Při spalování je důležité řízení vstupního množství ČK a v něm obsažené vody, aby bylo zabráněno snížení teploty spalování a teploty tavení popela, což může mít za následek provozní problémy kotle. Tento proces se vyznačuje stabilními reakčními podmínkami a delším setrváním plynu, takže je snadno dosahováno úplné tepelné degradace ČK [2]. Vzhledem k výhřevnosti sušeného ČK, která se pohybuje na podobné úrovni jako u hnědého uhlí může být zajímavou alternativou spalování sušeného ČK v hnědouhelné elektrárně.

3.7.3. Zplyňování

Zplyňování biomasy je známé po dlouhou dobu. Bylo užíváno např. přídavných zplynovačů pro automobily ve válečném období, kdy nebyl k dispozici dostatek fosilních paliv pro spalovací motory. Je to tepelně chemický proces, využívající teplo vzniklé částečným shořením (tj. oxidací - vztah 3.4 a 3.5) paliva k jeho převedení na syntézní plyn (syngas) a popel. Neúplnost hoření, či shoření materiálu je zajištěna pečlivým řízením množství vzduchu přiváděného do zplyňovacího reaktoru. Proces zplyňování zahrnuje celou řadu reakcí a kroků [2]. Hlavní čtyři jsou tyto: sušení, pyrolýza, redukce a oxidace [71]. Sušením i pyrolýzou vzniká vodní pára reagující (redukční vratná reakce) s pevným uhlíkem podle reakce vzniku vodního plynu:

$$C + H_2O + 118{,}5\ kJ/mol = CO + H_2 \qquad (3.6)$$

Další důležitou redukční reakcí je tato uvedená níže (vztah 3.7), zvaná Boudoardova [42]:

$$C + CO_2 + 159{,}9\ kJ/mol = 2CO \tag{3.7}$$

Neopomenutelná je v případě zplyňování metanizační reakce popsaná vztahem 3.8. Vyplývá z ní, že se jedná o exotermickou reakci.

$$C + 2H_2 = CH_4 + 87{,}5\ kJ/mol \tag{3.8}$$

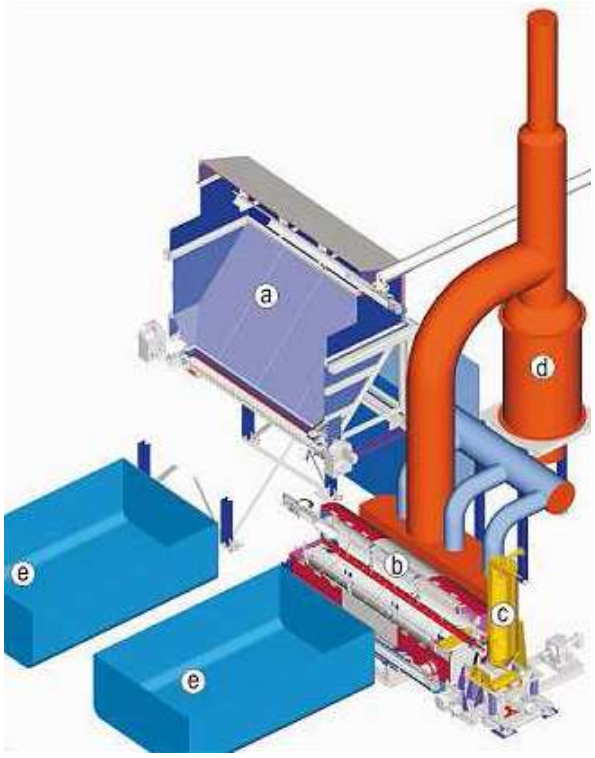
Zplyňování patří mezi suché procesy zpracování biomasy. Je to termochemická přeměna pevného, či kapalného paliva na plyn s podstechiometrickým množstvím kyslíku, dále obsahující mimo jiné dusík, oxid uhelnatý, vodík a metan [71]. Zplyňování může probíhat buď autotermním, nebo alotermním způsobem. Autotermní (přímé zplyňování) využívá teplo získané částečným spálením suroviny, kdežto alotermní je založeno na externích dodávkách tepelné energie [71]. Provedení reaktoru může být různé. Platí ale, že z konstrukčního hlediska existují reaktory dělené dle způsobu prostupu plynu a pevného materiálu reaktorem (souproudé, protiproudé, křížové), dle zdroje tepla pro zplyňování, dle provozního tlaku a dle zplyňovacího média (kyslík, vzduch). Mimo to lze systémy dělit i dle povahy lože biomasy (pevné, fluidní, s unášivým proudem, se zdvojeným ložem) [71]. Existuje řada kombinací těchto konstrukčních provedení, ale často platí, že pevné lože v principu využívá rošt, nad kterým probíhá zplyňování a pod nímž je separován a odváděn popel. Za to princip fluidní vrstvy spočívá ve vhánění plynu pod tlakem do směsi částic, která se následně začne chovat jako tekutá suspenze a je tímto proudem plynu udržována ve vznosu [71]. Je uváděno, že výstupní syntetický plyn je nutné čistit, a to hlavně od dehtů. Zajímavým řešením je např. jeho zavedení do vyhnívacích nádrží, odkud poté vychází směs bioplynu a syngasu. Po úpravě kogeneračních jednotek je v nich tato směs dobře spalitelná. Autotermním zplyňováním vzduchem (ČOV Manheim, Německo) je produkován plyn o výhřevnosti cca 2,5 – 3,0 MJ/m^3, jehož objemové podíly jednotlivých složek jsou přibližně následující: dusík 48,5 %, oxid uhelnatý 16,7 %, vodík 14,9 %, oxid uhličitý 14,5 %, metan 4,9 % a ostatní 1,4 %. [2] Popel vystupující z této konkrétní výše zmiňované aplikace fluidního zplyňování dosahuje průběžně hodnot ztráty žíháním pod 1 %. Z tohoto popela by mělo být možné např. pomocí kyselinové vypírky získávat fosfor. Kapacita tohoto zařízení je 5 000 tun sušeného ČK ročně, tedy asi polovina produkce ČOV. Vzniklý syntetický plyn je čištěn v cyklónu (prach), filtrací přes vstupující vysušený ČK (dehty) a následně sušen (kondenzace vlhkosti) [2].

Nízkoteplotní konvertace LTC (low temperature conversion)

Pilotní zařízení tohoto typu provozuje, nebo alespoň nedávno provozovala, společnost ZWT v bavorském Mitrachingu, kde rovněž prováděla zkoušky vzorků dovezených ČK [77].

Popis procesu: ČK s obsahem sušiny 20 % jsou v první řadě vysušeny pásovou sušárnou na úroveň 90 % sušiny, následuje doprava zahrnující dočasné uskladnění (hl. kvůli odstávkám). ČK je kontinuálně dávkován do nízkoteplotního (LTC) konvertoru, ve kterém vzniká při cca 400 °C pomocí dodavatelem neupřesněných chemických reakcí bioplyn, biouhlí (BIOCAL) a bio-olej. Bioplyn a bio-olej (ještě před jeho kondenzací) jsou společně spalovány ve spalovací komoře, kde je přeměněna energie chemicky v ČK uložená na energii tepelnou. Takto získaná energie předává soustavou výměníků teplo LTC konvertoru, ale i samotné sušárně ČK. Firma ZWT má pro provoz zařízení patentovanou technologii, díky níž dosahuje snížení pachových

emisí. Vzduch z budov, v nichž je technologie instalována je odsáván a čištěn pomocí čistírny vzduchu, podobně jako je tomu u konkurenčních systémů [77].
Uváděny jsou pro podobné systémy obvyklé výhody, tzn. malé náklady na likvidaci ČK, redukce transportních nákladů, zničení škodlivin pro ŽP, redukce emisí plynů (CO_2, CH_4, N_2O) a navázání fosforu na biouhlí, které může být využito při výrobě cihel, hnojení (fosfor), jako adsorpční činidlo, jako prostředek pro ukládání vody nebo jako palivo. Objemová redukce pevných složek (ČK na biouhlí) se pohybuje okolo 50 % [77].
Výstupy z výzkumu prováděného na sušeném ČK z průmyslové ČOV v Brazílii uvádějí rozdíly v provozování dávkové a kontinuální nízkoteplotní konvertace, přičemž u kontinuálního provozu byly sledovány nižší výtěžky bio-oleje a biocharu [78].



Obr. 3.9 Nízkoteplotní konvertace LTC [77]

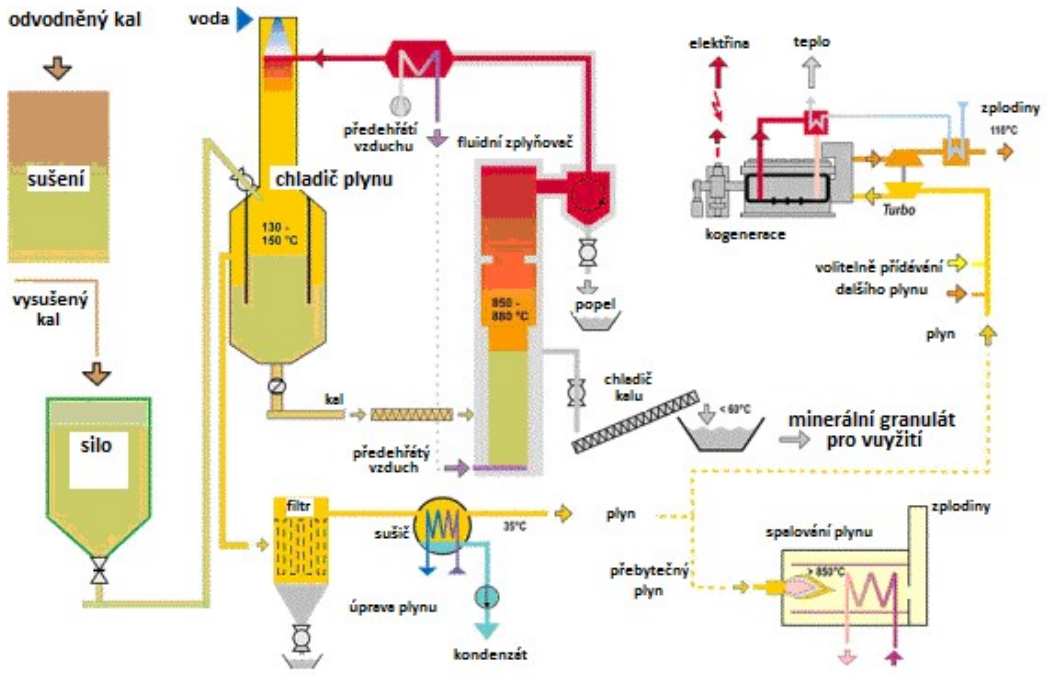
Na obrázku Obr. 3.9 je schematicky znázorněn systém LTC, ve kterém jednotlivým funkčním prvkům odpovídají tato písmena: a – silo na sušený ČK (90 % suš.), b – LTC konvertor (reaktor), c – kondenzační jednotka, d – spalovací komora, e – kontejnery na biochar [77]. V rámci ČR byla plánována aplikace tohoto systému, ale díky nepřízni občanů k realizaci nedošlo.

Zplyňování KOPF
Zplyňovací zařízení firmy KOPF (Obr. 3.10) produkuje z ČK plyn a na fosfor a minerály bohatý granulát. ČK s obsahem sušiny 70 až 95 % (nejlépe 80 – 90 %) je dopraven přes plynotěsnou hubici do chladiče plynu, odkud pokračuje přes horké potrubí do dávkovacího systému a do samotného reaktoru, kde ve stacionárním fluidním loži při teplotách až necelých 900 °C (bezpečně pod úroveň zapékání popelu) vzniká syntézní plyn a po cca 30 minutách zdržení jsou minerální látky přeměněny na inertní granulát. Po přepadnutí přes fluidní hranu granulát jde do chladícího systému, kde odevzdá teplo až na cca úroveň 60 °C.

Zplyňovací vzduch se přivádí do reaktoru zdola přes speciální trysky spodní základny. S pomocí atmosférického kyslíku, probíhají oxidační a zplyňovací reakce paralelně. Reakční teplota je řízena množstvím zplyňovacího vzduchu. V následujícím cyklónu je prach z fluidního lože odfiltrován a plyn je přepuštěn do tepelného výměníku, kde je ochlazen na cca 600 °C, přičemž je vstupní vzduch oteplen na cca 400 °C. Kondenzace olejů a dehtů, které jsou stále ještě přítomné v surovém plynu (i když v nízkých koncentracích) je díky nastavení těchto teplot zabráněno. Produkovaný plyn je chlazen pomocí skrápění shora s vysokým tlakem z malých trysek. To má za následek vytvoření velmi malých kapek, které se během padání zcela odpaří. Tím je plyn rychle ochlazen na teplotu pod 150 °C. Díky tomu je teplotní rozmezí, známé reformací dioxinů a furanů překročeno velice rychle. Díky tomu je dosahováno nízkých koncentrací těchto znečišťujících látek ve odpadním vzduchu. I tak zkondenzuje malé množství dehtů a olejů, které jsou absorbovány peletami sušeného ČK v podloží, který je následně nadávkován do reaktoru společně s ostatním ČK, kde jsou tyto kondenzáty převedeny do jednoduchých plynných sloučenin.

Produkovaný plyn je čištěn filtrem a ochlazen. Většina vlhkosti při tom zkondenzuje a je odvedena na přítok ČOV. V důsledku předchozích kroků, je plyn v podstatě bez znečišťujících látek, obsahuje hořlavé vodíkové sloučeniny (6-10% obj.), CO (6-10% obj.) a metan (3-5% obj.). Přesné složení závisí na vstupním ČK. Plyn může být použit jako palivo pro kogenerační jednotky, nebo podobně.

Konečným produktem zplyňování je zcela inertní, nevyluhovatelný, zrnitý a suchý materiál s vysokým obsahem draslíku a fosforu. Možnosti nakládání s ním jsou skládkování, přísada do asfaltu, obsypy při pokládkách kanalizačního potrubí a recyklace fosforu [79].



Obr. 3.10 Schéma zplyňování Kopf [79]

Instalace pilotního projektu v Balingenu ukázala, že asi dvě třetiny energie obsažené v ČK je možné transformovat do hořlavého plynu. Plynový motor produkuje asi 70 kW elektrické energie, z toho asi 15 kW jsou nutné pro zplynování. Zbytek je k dispozici pro ČOV na ostatní

energetické potřeby. Tepelný výkon kogenerace (cca 140 kW) se používá pro ohřev vyhnívacích nádrží. Přebytky plynu nemohou být použity pro kogeneraci taktéž. Produkovaný minerální granulát (v množství 85 kg / h) je vmícháván do asfaltu.
Doposud byl realizován pouze jediný pilotní projekt v Balingenu o tepelném výkonu asi 120 kWh a maximální kapacitou 150 kg ČK / h (85% sušiny).
V průběhu řešení pilotního projektu, byly uděleny společnosti Kopf dva patenty. Jeden se týká způsobu a zařízení pro získávání hořlavých plynů vhodných pro motory, zejména z ČK, a druhý řešení různých konstrukčních detailů primárního vstřikování vzduchu do generátoru pro pevné látky. [79]

3.7.4. Pyrolýza

Pyrolýza jako jedna z průlomových metod pro depolymerizaci organických materiálů byla vyvinuta koncem 50. let 20. století [42]. Je charakterizována jako termický rozklad materiálů v inertní atmosféře za nepřístupu oxidačních činidel produkující výpary tvořené kondenzujícími a nekondenzujícími složkami a biochar [45]. Hlavním rozdílem proti ostatním termickým metodám zpracování biomasy je produkce kapaliny (kondenzující složky výparů). [9] Díky výše uvedenému nepřístupu kyslíku, respektive vzduchu a nezbytnému ohřevu materiálu je dosahováno rozkladu původních chemických vazeb za současné tvorby jiných molekul (kondenzujících – voda, pyrolýzní oleje, org. složky a nekondenzujících – pryolázní plyny) [45].
Podstatnou předností pyrolýzních technologií pro zpracování ČK je čistota plynných emisí na rozdíl od spalin z mono a spolu-spalovacích systémů ČK. V případě provozního procesu je pyrolýzní plyn totiž často spalován přímo v místě vzniku. Např. v případě kogeneračních jednotek se pak jedná o standardně čištěné výfukové emise. Z původního vstupního upraveného ČK je tedy v takovém případě získáván prakticky pouze biochar a tekutý kondenzát (tzn. vlhkost + olej), plynná složka může být spálena v kogeneračním motoru, jehož výfukový systém je srovnatelný s automobilovým. Další podstatnou výhodou různých druhů pyrolýzy např. proti spalování je možnost získat z produkovaného kondenzátu, respektive pyrolýzního oleje další hodnotné produkty a ne pouze elektrickou a tepelnou energii [9].
Nejčastěji bývají druhy pyrolytických procesů děleny podle procesních teplot, nebo např. podle délky doby, kdy je materiál exponován teplu (buď vzniklému pomocí mikrovlnného, nebo jiného ohřevu). Podstatné je také užití, případně vynechání katalyzátoru apod. Proto existuje více specifických poddruhů a zvláštních značení vyvinutých pyrolytických procesů [81]. Za základní dělení však může být označeno právě dělení dle procesních teplot a doby zdržení.

Podle úrovně procesní teploty lze pyrolýzu dělit na:

- nízkoteplotní (pod 500 °C);
- střednéteplotní (500 - 800 °C);
- vysokoteplotní (nad 800 °C).

Procesní teplota má logicky na pyrolýzní proces vliv. Obecně je uváděno, že je s vyšší teplotou dosahováno vyšších výtěžků plynu a nižšího množství výstupního biocharu [82]. Návrh skupiny STRUBIAS [23] může být chápán tak, že v zájmu odstranění polutantů je optimální

procesní teplotou pyrolýzy při zpracování ČK interval cca 500 – 700 °C [23]. Tím je tedy myšlena střednětеplotní pyrolýza. Více viz kap. 3.10.3.
Podle doby expozice materiálu tepelnému rozkladu lze dělit pyrolýzní procesy na pomalé, rychlé a bleskové. Charakteristiku zmiňovaných procesů popisuje tabulka Tab. 3.4:

Tab. 3.4 Pyrolýzní technologie dle doby zdržení [47][82]

Pyrolýzní technologie	Procení čas [s]	Rychlost ohřevu [°C/s]	Procesní teplota [°C]
Pomalá	450 (420) - 550	0,1 - 1	277 – 677 (>400)
Rychlá	0,5 – 10 (20)	10 – 200 (300)	577 - 977
Blesková	< 0,5	> 1000	777 (800) – 1027 (1300)

Poznámka: Rozsah hodnot parametrů jednotlivých konceptů pyrolýzy se v závislosti na zdroji informací liší, a to až v řádu desítek procent. Uvedené procesní teploty (Tab. 3.4) vycházejí z hodnot uváděných ve ° K, hodnoty v závorkách pocházejí z jiného zdroje než ostatní v tabulce [47] a jsou uváděny, pouze v případě, kdy se liší od ostatních zdrojů. Kolektiv autorů Fernandéz et. al. [82] uvádí, že je již obecně přijímáno dělení pyrolýzního procesu na 2 zvláštní kroky:

primární pyrolýza je první krok pyrolýzy zahrnující devolatilizaci, nebo-li odtěkání možných látek, dehydrataci, dehydrogenaci, dekarboxilaci, příp. dekarbonilaci [82].

sekundární pyrolýza představuje druhý krok pyrolýzy, který zahrnuje sekundární rozkladné reakce v pevném materiálu, reakce mezi vzniklými těkavými látkami a mezi těkavými látkami a pevným materiálem. Patří sem hlavně krakování (tepelné i katalytické), při němž dochází ke štěpení těžších složek na jednodušší plyny), případně převod pevného materiálu na plyny jako CO, CO_2, CH_4 a H_2 pomocí zplyňovacích činidel. Částečně se zde mohou projevovat i oxidační, polymerizační a kondenzační reakce [82].

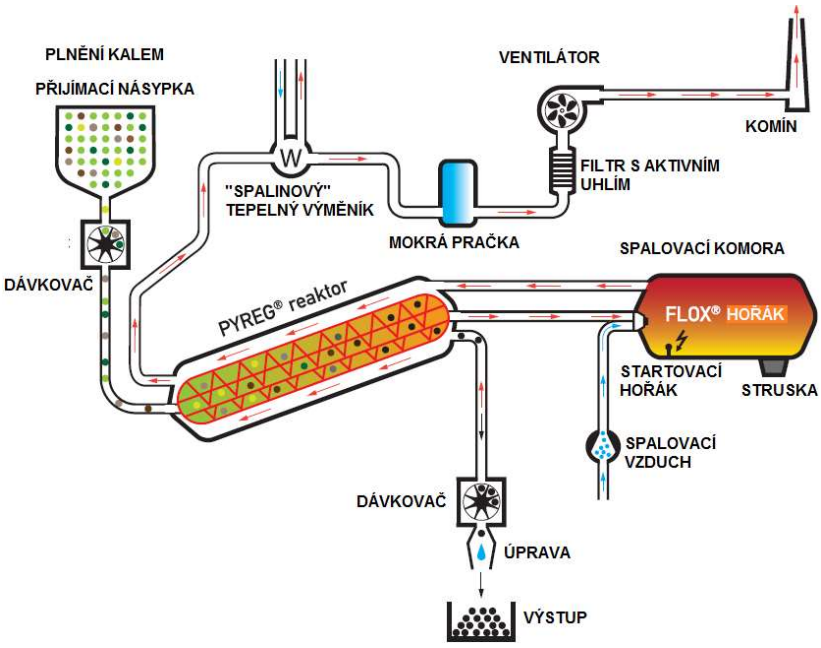
Jelikož je složkou pyrolýzního plynu i metan, do jisté míry je součástí souboru reakcí probíhajících při pyrolýze i metanizace. Tato reakce je popsána v kap. 3.7.3. (vztah 3.8). Klíčovým procesem pyrolýzy je tepelné štěpení (krakování) uhlovodíků v ČK, které popisuje obecná zjednodušená rovnice níže (vztah 3.9). [43]

$$C_nH_x \rightarrow C_* + C_mH_y + H_2 \tag{3.9}$$

Procesy a reakce probíhající při pyrolýze ČK jsou s ohledem na složení ČK poměrně složité, nicméně lze výše uvedený vztah 3.9 označit za nejdůležitější zjednodušený vztah popisující pyrolýzní proces. Při jeho ideálním průběhu totiž může být dosahováno krakování v ČK obsažených uhlovodíků. Principem je tedy přeměna složitějšího uhlovodíku na jednodušší za současného vzniku uhlíkatého zbytku a vodíku.

Systém Pyreg
Systém Pyreg využívá kontinuálního procesu suché karbonizace. Vysušený ČK je veden přes reaktor Pyreg, který pracuje při teplotě 500-700 °C. ČK v reaktoru není spálen, ale pečlivě odplyněn a pak karbonizován za přesně řízeného přístupu vzduchu. Díky procesu je materiál dezinfikován [80].

Je uváděno, že díky procesní teplotě nabízí systém efektivní recyklaci fosforu a že pevný produkt může být přímo využit v odvětví hnojiv [80]. Systém Pyreg popisuje pomocí schématu na Obr. 3.11.

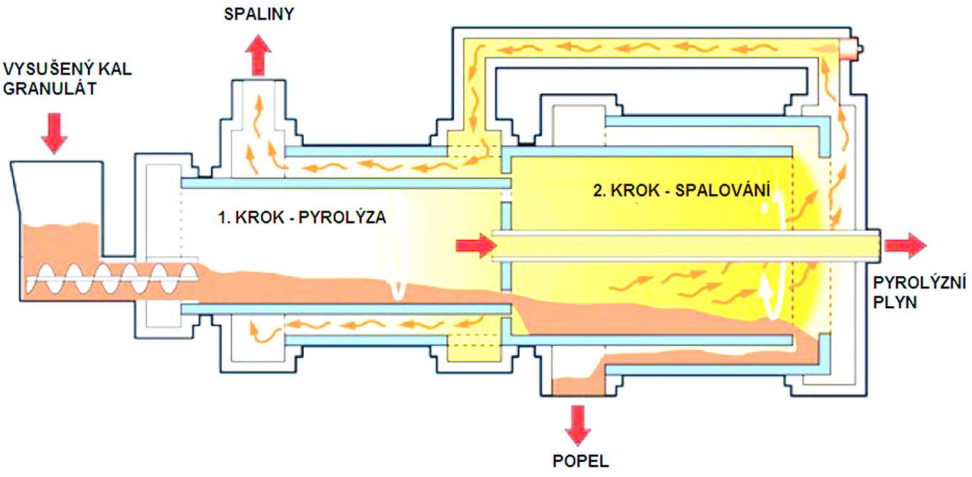


Obr. 3.11 Schéma systému Pyreg [80]

Pyreg je systém, který dodavatel dokáže nabídnout a dodat na klíč. Jedná se o již provozovaný koncept, který produkuje certifikovaný biochar (nejen z ČK) v množství cca 150 t suš. biocharu za rok (příklad z roku 2016, aktuálnější data pravděpodobně nejsou dostupná) [23]. V ČR by měla v roce 2020 být zprovozněna jedna instalace systému Pyreg.

Pyrobustor

Jako jeden z komerčně dostupných pyrolýzních systémů pro zpracování ČK je nabízen systém zvaný Pyrobustor. Tento systém sice využívá pyrolýzu, ale v kombinaci s přímým spalováním produkovaného biocharu v jediném dvoustupňovém rotačním reaktoru. (Obr. 3.12) [83].



Obr. 3.12 Schéma reaktoru Pyrobustor [83]

Systém Pyrobustor zahrnuje řadu nezbytných periferií, které nejsou vyobrazeny na Obr. 3.12 výše. Patří mezi ně čistění spalin v cyklónu, spalování pyrolýzního plynu (společně se spalinami z 2. sekce reaktoru), teplené výměníky pro parovodní potrubí, separace popílku apod. Dodavatel systému mimo teploty a doby zdržení plynu spalovaného v následující spalovací komoře (850 °C po 2 s) neuvádí ostatní zásadní technické parametry, podle kterých lze tento pyrolýzní systém klasifikovat [83].

Blesková pyrolýza

Název této kategorie pyrolýzních procesů napovídá, že procesní čas zpracovávaného materiálu v reaktoru (doba expozice dodané tepelné energii) je velice krátká. Bleskovou pyrolýzu charakterizuje zdržení v řádu menším než sekundy, vysoké procesní teploty (777 – 1027 °C) [82]. Tlakové poměry při procesu jsou udávány v závislosti na autorovi výzkumu odlišné. [47][82] Tato skutečnost koresponduje s rozdílnou konstrukcí jednotlivých reaktorů. Podmínky pyrolýzy totiž mohou být zajištěny jak podtlakem, tak i vháněním inertního plynu, což znamená zásadní rozdíl. Podíl výstupních složek je uváděn 60 % pro biochar a 40 % pro těkavé látky, tedy plyn a kondenzát. Tento pyrolýzní reaktor obvykle zahrnuje rekuperaci tepelné energie, kontrolovaný odtah par a je vhodný zejména pro vyšší produkci biocharu, a to i v případě širší řady zpracovávaných médií [47].

Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza se vyznačuje výkonným výhřevem (při cca 577 - 977 °C [82]) po krátkou dobu expozice. Obvykle vyžaduje přípravu materiálu do formy malých částic, tak aby z nich bylo možné rychle a efektivně odvádět výpary. Existuje řada různých konfigurací těchto pyrolýzních reaktorů (s fluidním ložem, míchané, nebo pohyblivé lože, vakuová pyrolýza apod.). Jako souhrn charakteristických parametrů rychlé pyrolýzy jsou uváděny poměrně vysoká rychlost ohřevu (heating rate), střední teploty (cca od 500 °C [9] do 977 °C [82]) a krátké doby zdržení vytvořených plynů v rozmezí cca 0,5 - 10 s. Vývoj a výzkum rychlé pyrolýzy nabral na obrátkách s příchodem ropné krize v r. 1970 kvůli možnosti vyrábět kapalná paliva z obnovitelných zdrojů (hlavně dřeva). Rychlá pyrolýza totiž nabízí poměrně vysoký výtěžek biooleje [47][81]. Podíl jednotlivých výstupních složek je uváděn kupříkladu 50 – 70 % pro pyrolýzní olej, 10 – 30 % pro biochar a 15 – 20 % pro pyrolýzní plyn. [47] Do skupiny rychlé pyrolýzy patří celá řada dnes průmyslově rozšířených procesů (Ensys corp. rapid thermal process, Dynamotive's biotherm process, atp.) [81].

Pomalá pyrolýza

Nejznámějším procesem pomalé pyrolýzy je tradiční výroba dřevěného uhlí, čehož je hojně využíváno v rozvojových zemích. [47] Charakteristickými rysy pomalé pyrolýzy jsou nižší úroveň ohřevu při nižší teplotě (okolo 400 °C) a delší doba expozice materiálu. Cílovým produktem bývá obvykle především biochar. Produkce oleje a plynu však tvorbu biouhlí doprovází. Olej a plyn nemusejí však být vždy využívány, separovány, nebo zpracovávány a mohou společně unikat jako směs par s plynem [81]. Podíl výstupních složek je uváděn ze všech kategorií pyrolýzy nejvyrovnanější, a to např. v poměrech 35 % biocharu, 35 % pyrolýzního plynu a 30 % pyrolýzního oleje [47].

3.8. Procesy podobné pyrolýze

V praxi je situace taková, že může nejen výzkumný tým přijít s určitou kombinací procesů, nebo nastavením procesních parametrů některého ze známých termických způsobů úpravy či zpracování ČK, nebo jiné biomasy a tento svůj optimalizovaný proces, či kombinaci procesů.

Katalýza za nízkých teplot

Základní princip pyrolýzy byl vylepšen v roce 1980 prof. Bayerem (univerzita v Tübingenu, Německo) zavedením využívání zeolitového katalyzátoru. Laboratoře prokázaly zvýšenou účinnost procesu při užití zeolitu jako katalyzátoru ve spojení s tepelnou depolymerizací různých vstupních materiálů obsahujících podstatný podíl uhlíkatých látek. Tento zdokonalený proces byl nazván "Katalýza za nízkých teplot".

Houderyho proces

Příbuzným procesem tohoto výše zmiňovaného je i tzv. "Houderyho proces", který byl poprvé představen v roce 1937 v rafinerii Hook Marcus, PA, USA. Díky němu bylo dosaženo dvojnásobného výtěžku benzínu vyráběného z fosilní ropy [46].

Suchá torefakce

Proces, který může být označován i jako „mild pyrolysis“ nebo-li mírná pyrolýza je suchá torefakce. Jedná se v podstatě o počátek kompletního pyrolýzního procesu, kdy obvykle dochází k navýšení výhřevností (či koncentraci energie) pevné složky. Jako specifické parametry tohoto procesu jsou uváděny procesní čas cca 0,5 až několik hodin, procesní teploty okolo 200 – 300 °C, redukce hmotnosti pevného materiálu přibližně 30 %. Z důvodu neúplného zpyrolyzování by neměl být pevný produkt torefakce označován jako biochar [85][86]. Torefakce probíhá v podobně jako pyrolýza za nepřístupu kyslíku, a to např. v atmosféře N_2, nebo CO_2 [87] Podstatné však je že při atmosférickém tlaku [86].

Hydrotermální karbonizace

Proces jehož autorem se v roce 1913 stal Friedrich Bergius se nazývá mokrá torefakce, též označována jako HTC (hydrothermal carbonization). Jedná se o proces podobný pyrolýze, jak je uváděna v této práci s hlavním rozdílem spočívajícím v podílu sušiny vstupního média. V případě HTC je totiž vstupní biomasa v kapalném skupenství s vysokým podílem vody. Proces obvykle probíhá po dobu 5 – 240 min a při teplotě 180 – 260 °C, v uzavřeném reaktoru při tlaku 2 – 6 MPa. Pevný produkt HTC procesu je označován jako „hydrochar“ a oproti biocharu má vyšší výhřevnost. Jako výhoda HTC je uváděn efekt kapalného skupenství, který díky vysokému podílu vody dokáže demineralizovat pevný materiál [85].

3.9. Mikrovlnná pyrolýza

Dielektrický mikrovlnný ohřev byl objeven při vývoji radiolokátorů těsně po druhé světové válce. Ke komerčnímu uplatnění se dostal až po více než dvaceti letech [88]. Existuje řada důvodů, proč může být mikrovlnný ohřev zvolen jako vhodný zdroj tepelné energie pro

pyrolýzu ČK. Mikrovlnný ohřev nesporně vyniká těmito výhodami: bezkontaktní ohřev, přenos mikrovln místo tepelné energie, selektivní ohřev materiálů, obratné řízení v čase apod. [42].

Hlavní rozdíl mezi mikrovlnnou a standardně ohřívanou pyrolýzou spočívá ve způsobu generace a v přestupu tepelné energie. V případě užití pyrolýzy se standardním zdrojem tepla, toto teplo přestupuje do zpracovávaného materiálu obvyklým vedením tepla, takže je ohříván materiál od povrchu dovnitř. V případě mikrovlnné pyrolýzy ale záleží na materiálu a jeho složení (obsah dielektrických složek, proměnný v čase procesu), které určuje průběh ohřevu a procesních teplot v závislosti na intenzitě mikrovlnného záření. MP má ale i svoje nevýhody. Hlavní nevýhodou je možnost tvoření bodů, nebo míst, kde dochází k podstatně silnějšímu ohřevu, než v okolí. Vznik takových bodů je zapříčiněn např. nehomogenitou pole mikrovlnného záření, a nebo dielektrickými vlastnostmi materiálu, který je ohříván [42]. Dá se tedy bavit o tom, že tvoření horkých bodů může být zapříčiněno nehomogenitou jak v mikrovlnném záření, tak nehomogenitou materiálu.

MP ČK se věnuje, či věnovala řada výzkumů: Xie a kol. [89], Yu a kol. [43] a Lin a kol. [90] Více viz kap. 3.9.4.

3.9.1. Základy mikrovlnného ohřevu

Princip mikrovlnného ohřevu spočívá v účincích rychle se měnícího mikrovlnného záření (elektromagnetického pole), díky němuž dochází k rozkmitání molekul materiálu, což vede v podstatě pomocí tření k nárůstu teploty [91]. Již samotné rozkmitání v podstatě znamená zvýšení teploty, protože je zvýšena vnitřní energie. Dipóly polárních molekul se totiž natáčejí dle okamžitého směru elektromagnetického pole, díky čemuž mění svoji orientaci, a to až řádově miliardkrát za sekundu. Při ohřevu jsou využívány 2 procesy: mezimolekulární tření, k němuž dochází při překonávání mezimolekulárních přitažlivých sil, a hystereze, která vzniká mezi působícím polem a indukovanou elektrickou odezvou vlivem setrvačnosti závisející na elektrickém náboji, hmotě a tvaru molekul. Díky tomu se jedná o efektivní ohřev prozářeného materiálu [88].

Z hlediska reakce na mikrovlnné záření je možné dělit materiály na absorbenty, vodiče a izolátory [91]. Dielektrické materiály obsahující uhlík mají dobrou schopnost absorbovat mikrovlnné záření a převést ho na tepelnou energii. Takové absorbenty mikrovlnného záření totiž obsahují minimum nosičů náboje, a tak při expozici mikrovlnnému záření přenesou dále jen jeho nepatrný podíl a naprostou většinu z něj absorbují a převedou na tepelnou energii [92]. Pyrolýzou různých organických materiálů lze vyprodukovat tři základní výstupní složky – biochar (biouhel), pyrolýzní olej (nebo podobnou kapalinu skládající se z oleje a vody) a plyn, který po kondenzaci par odchází ze systému.

Ve spektru elektromagnetického pole leží mikrovlny mezi infračervenými a radiovými frekvencemi. Vlnová délka mikrovln je mezi 1 mm a 1 m při frekvencích 300 MHz až 300 GHz (nejčastěji 915 Mhz a 2.45 GHz). [42][82] Tyto dvě uvedené frekvence byly Federální komunikační komisí (FCC) rezervovány pro průmyslové, vědecké a zdravotní účely [82].

Materiály obsahující uhlík mají dobrou schopnost absorbovat mikrovlnné záření a převést ho na tepelnou energii [42], z těchto materiálů mají zvláštní funkci kovy, které v případě vystavení mikrovlnnému záření a v případě izolace od kovových stěn reaktoru (nebo mikrovlnné trouby absorbují mikrovlny. Pokud ale dojde k jejich kontaktu nebo jen přiblížení se stěnami nastává tzv. elektrický oblouk [91].

Dielektrický, nebo-li mikrovlnný ohřev je charakterizován několika hlavními parametry ohřívaného materiálu a mikrovln, mezi které patří:

dielektrická konstanta (příp. zvaná permitivita) značená **ε´**, která představuje množství elektrické energie, která může být uložena uvnitř ohřívaného materiálu;

faktor ztrát značený **ε´´**, který vyjadřuje míru rozptýlení mikrovlnných vln ohřívaným materiálem;

tangenta ztrát (loss tangens) značená tanδ je dána poměrem faktoru ztrát a dielektrické konstanty. Pro stanovení tanδ platí vztah 3.10 níže [82][91][84][93].

$$tan\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \tag{3.10}$$

Penetrační hloubka (hloubka prozáření) udávající vzdálenost od povrchu ohřívaného tělesa, ve které magnituda elektrického pole poklesne na úroveň 1/e hodnoty na povrchu materiálu. [84] Jiní autoři [91][93] uvádějí pro určení této hloubky průniku mikrovln vztah 3.11:

$$\alpha = \frac{2 .\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon'.\sqrt{(1+(tan\delta)2)}-1}{2}} \tag{3.11}$$

Ve vztahu 3.11 výše je α^{-1} (cm) je hloubka při které je dosaženo 0,368 násobku původní hodnoty magnitudy elektrického pole a λ je vlnová délka [91][93].

Velice atraktivní se zdá možnost stanovit penetrační hloubku pomocí vztahu 3.11 a uvažovat se získanou hodnotou jako s návrhovým parametrem pro přípravu ČK pro pyrolýzu a konstrukci pyrolýzního reaktoru. V praxi je však hlavně vzhledem k charakteristickým vlastnostem ČK, které jsou v řadě ukazatelů individuálních vzorků rozdílné je poměrně komplikované stanovit tuto hodnotu přesně. Důvodem jsou těžko obstaratelná přesná vstupní data. Mikrovlnné zpracování sušeného ČK tak vyžaduje i empirický přístup, jehož poznatky jsou samozřejmě při tomto výzkumu využity společně s těmi teoretickými. Pro hrubou představu však lze porovnat sušený ČK s často ohřívanými materiály, u kterých jsou tyto hodnoty známy. Např. u masa je penetrační hloubka rovna cca 2,54 cm a u většiny ostatních jídel je to okolo 6 cm [91].

Energie absorbovaná dielektrikem zde značená P [W/m^3] prostřednictvím mikrovln může být kvantifikována podle vztahu 3.12 [93]:

$$P = 2 . \pi . f . \varepsilon_0 . \varepsilon''. E^2 \tag{3.12}$$

E ve vztahu 3.12 výše vyjadřuje gradient potenciálu [V/m], ε_0 je dielektrická konstanta volného prostoru a f je frekvence [Hz] [91][93].

3.9.2. Mikrovlnný reaktor

Konstrukce pyrolýzních reaktorů vyžaduje znemožnění přístupu vzduchu do procesu, což je první zásadní konstrukční rozdíl oproti ostatním termickým způsobům zpracování ČK. V případě MP je dalším podstatným rozdílem ještě nezbytné zabránění úniků mikrovln ze systému, přičemž by mělo být dosaženo optimálního prozáření zpracovávaného ČK. Implementace těchto 2 konstrukčních zásad při realizaci kontinuálně provozovaného reaktoru může být komplikací i výzvou.

Jsou rozlišovány 2 základní druhy mikrovlnných pecí, kterými jsou takzvané **jednomodální**, (single-mode, či mono-mode) nebo **multimodální** (multi-mode). Rozdíl spočívá zjednodušeně řečeno ve způsobu reflexe mikrovln od stěn, či jiných těles v mikrovlnné komoře. V případě jednomodální pece se jedná v podstatě přesně definované elektrické pole s pravidelnými odrazy vln v předpokládaném směru, kdežto v případě multimodálních pecí nepravidelně odrážené vlny dokáží zasáhnout větší objem v prostoru pece a prozářit tak větší množství materiálu [82][91]. Multimodální pece využívají princip toho, že jsou do nich přivedeny mikrovlny o podstatně kratší délce než jsou vnitřní rozměry pece, což vede k většímu množství mikrovln setrvávajících v komoře. Tento multimodální ohřev je ohrožen tvorbou tzv. hot-spotů, tedy více rozpálených bodů. Jako prevence proti tomuto jevu často slouží pohyblivá doplňková zařízení, které mikrovlny odrážejí [91]. V případě kuchyňské mikrovlnné trouby tuto funkci většinou plní vrtule. V případě správně naladěné jednotky (magnetron + ladící elementy + vlnovod) pro jednomodální ohřev je možné dosáhnout ohřevu i suchého materiálu na rozdíl od multimodálních zařízení, kde dochází především k ohřevu obsažené vody [45].

3.9.3. Produkty pyrolýzy

Pyrolýzou různých organických materiálů, ČK jiných odpadů apod., lze vyprodukovat tři základní výstupní složky, těmi jsou biochar, pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn. Biochar je jedinou výstupní složkou v podobě pevné fáze. Výstupní plyn i olej opouštějí pyrolýzní reaktor při procesu společně ve formě odsávaných par, [47] což může být považováno za výhodu. Kapalná a plynná fáze jsou od sebe obvykle separovány následně pomocí kondenzace. Množství jednotlivých vyprodukovaných výstupních materiálů je závislé na více faktorech týkajících se jak samotného procesu pyrolýzy, tak vstupních materiálů. Všechny výstupní složky pyrolýzy mají široké spektrum uplatnění. Proto jsou výstupní pyrolýzní olej a biochar již obchodovanými komoditami vykupovanými za tržní ceny. Jako příklad cen těchto komodit v závislosti na jejich kvalitě budiž uvedeno, že průměrná cena biocharu v USA byla v roce 2013 zhruba 2 500 USD/t [46], cena v Rakousku v roce 2017 cca 600 EUR/t [2] a že u pyrolýzního oleje je při jeho využití v konkrétním projektu kalkulováno s cenou 300 EUR/t. [46] U zmiňovaného biocharu je předpoklad, že se cenové informace týkají certifikovaných produktů.

Biochar

Pevný uhlíkatý zbytek, uhel, též zvaný biouhlí, příp. biochar apod. je jediným produktem pyrolýzy pevného skupenství. Jak tepelná tak MP je jeho producentem. Označení biochar v podstatě není úplně správné, ale často používané. I přes to, že by výstupní pevný materiál měl

být správně klasifikován jako popel s obsahem biocharu, je však zjednodušeně toto značení často používáno.

Biochar je definován jako *"Porézní uhlíkatá tuhá látka vyrobená termochemickou konverzí organických materiálů v atmosféře zbavené kyslíku, mající fyzikálně-chemické vlastnosti vhodné pro bezpečné a dlouhodobé ukládání uhlíku v životním prostředí"*[47]. Svojí strukturou se liší od uhlí a má obsah živin (mimo dusíku) stejný jako původní biomasa. Tyto živiny se z biocharu uvolňují zvolna postupně a uhlík je v něm vázaný po staletí až tisíciletí. Svými adsorpčními vlastnostmi je tento materiál podobný aktivnímu uhlí (specifický povrch sušiny má být > 150 m^2/g), takže sorbuje pachy, zvyšuje kationtovou výměnnou kapacitu půdy, sorbuje nebezpečné látky do méně vyluhovatelné formy a zlepšuje vodní režim půdy, protože dokáže zadržovat až šestinásobek svojí hmotnosti. Neopomenutelnou předností je rovněž výše uvedená, však nepříliš detailně komentovaná schopnost vázat na sebe živiny, které jsou následně postupně pozvolna uvolňovány do půdního prostředí, odkud jsou rostlinami čerpány [2]. Existuje celé spektrum možného využití tohoto produkovaného biocharu. V případě ČK jako vstupní suroviny není jisté, že je možné produkovaný biochar certifikovat všemi aktuálně fungujícími certifikačními organizacemi. Pokud biochar plní podmínky certifikace a je certifikován, jedná o hodnotnější materiál. Certifikace provádějí nezávislé autority: IBI (International Biochar Initiative), EBC (European Biochar Certificate), ASTM (American Society for Testing and Materials). V Evropské unii začátkem roku 2016 byla finalizována sjednocená certifikace CEN (European Committee for Standartization) [46]. Obsah uhlíku certifikovaném biocharu musí být větší než 50 % sušiny původní biomasy. V případě výroby biocharu z materiálu, který obsahuje vysoký podíl minerálních látek, nemůže výstupní produkt plnit tuto podmínku certifikace. Pro tento produkt se nabízí označení „pyrolýzní popel s obsahem biocharu“. Tento pyrolýzní popel obsahuje značný podíl živin, takže je cenným aditivem pro hnojiva [2]. Nabízí se otázka, zda je možné separovat organickou a anorganickou složku ČK před pyrolýzou. Taková separace by pak zajistila možnost výroby skutečně certifikovaného biocharu z organické části ČK.

V závislosti na materiálu, ale užití druhu pyrolýzy se jeho vlastnosti mohou lišit. Jedním z rozdílů je povrchová struktura uhlí. Produkt tepelné pyrolýzy se vyznačuje póry rozdílných velikostí, které nejsou dobře průchozí, protože jsou zalepeny uhlíkatými nečistotami. Na tomto uhlí navíc byly pozorovány velké a hluboké praskliny v jeho struktuře [42]. Uhlí vystupující z MP oproti tomu vyniká heterogenní strukturou s přesně danými póry, které jsou čisté a tím nabízejí lepší možnosti využití. Mimo to uhel z MP nemá popraskanou strukturu [42]. Povrch a struktura biouhlu závisí na magnitudě vstupujícího mikrovlnného záření [42].

V roce 2013 (novější data aktuálně nenalezena) bylo ve světě 175 producentů biocharu, kteří vyprodukovali cca 827 t biocharu ročně. Produkce, ale i počet producentů přitom průběžně roste [23].

Pyrolýzní olej

Produkovaný pyrolýzní olej bývá mnohdy označován např. jako bio-olej, či bio-oil. Obvykle je převládající složkou vzniklého kondenzátu. V závislosti na plánovaném využití oleje a složení vstupního materiálu může být požadována jeho separace od vody a jeho čištění.

Jedná se o cennou výstupní složky pyrolýzních procesů. Jak již zaznělo výše, je to již obchodovaná komodita – palivo druhé generace [46]. Podle autorů Huang Y-F, et. al [42] prokuje více kapalné složky pyrolýza s tepelným ohřevem než MP. Zároveň je udáváno, že s nárůstem procesní teploty klesá výtěžek biooleje. V případě užití tepelné pyrolýzy je výhřevnost produkovaného oleje přibližně 50 % ve srovnání s motorovou naftou, [42] kdežto v případě produktu MP je možné dosáhnout srovnatelných vlastností s motorovou naftou pokud je lignocelulózní biomasa dobře zpracovaná. Kolektiv autorů Capodaglio et. al. uvádí, že množství energie, které lze získat z pyrolýzního oleje je větší než množství energie potřebné pro pyrolýzní proces. Dále zmiňuje závislost množství produkovaného pyrolýzního oleje na procesní teplotě: při teplotách pod 200 °C je podíl získaného oleje nízký (3 % hmotnosti vstupního vzorku) a v rozmezí 270 – 500 °C přitom lze sledovat nejvyšší výtěžky [45]. Tato zjištění jsou potvrzena i jinými výzkumnými týmy [45][94] .

Poznámka: Zmiňovaný kolektiv autorů využívá inertní procesní atmosféru díky vhánění helia do reaktoru. Laboratoř AdMaS využívá podtlak.

Pyrolýzní plyn

Je samozřejmé, že při pyrolýze není podtlakovým systémem z pyrolýzního procesu odsáván pouze přímo plyn, ale páry obsahující vlhkost, olej, ale i zmiňovaný plyn. Kapalné složky je nutné zchladit a zkondenzovat. Samotná plynná složka může být čištěna a následně využita. Při odstraňování těkavých látek z materiálu pomocí odtahu par je podstatná procesní teplota. S nárůstem procesní teploty totiž může být převeden větší podíl uhlovodíků z par do permanentně plynného stavu [42]. Jako hlavní složky pyrolýzního plynu jsou uváděny CO, CO_2, CH_4, H_2 a N_2 [2]. Výhřevnost produkovaného pyrolýzního plynu se může pohybovat okolo 6 MJ/kg, což je např. ve srovnání se zemním plynem (cca 54 MJ/kg) poměrně nízká hodnota [47]. Plyn je i tak využitelný a velice podobný plynu ze dřevních zplyňovačů používaných během války při nedostatku benzínu pro auta.

3.9.4. Katalyzátor pro pyrolýzu

Katalyzátor je látka, která vstupuje do chemické reakce, kterou svojí přítomností urychluje, případně zpomaluje až do dosažení rovnovážného stavu. Jejím charakteristickým rysem je však skutečnost, že zůstává po reakci nezměněna. Princip je takový, že katalyzátor tvoří s reaktanty málo stabilní komplexy, které se následně rozpadají na požadované produkty a katalyzátor. Obvykle je energie nezbytná pro zmiňované procesy nižší než energie pro procesy bez podpory katalyzátoru. Katalýza pouze urychluje ustálení reakce, neposunuje však její rovnováhu. [95]

Zjednodušeně řečeno katalyzátor určitým způsobem optimalizuje cílenou reakci a při tom z ní vychází sám v nezměněné podobě [95]. Právě zmíněnou optimalizaci reakce je důležité správně určit. Pravděpodobnost existence ekonomicky dostupného katalyzátoru, který by vyřešil všechny požadavky na process je totiž mizivá. Požadavků na výsledek mikrovlnného pyrolytického procesu totiž může být celá řada. Patří mezi ně optimalizace bilancí TK, případně jiných polutantů, optimalizace výtěžků jednotlivých výstupních složek a optimalizace procesních parametrů a apod.

Je rozlišováno několik druhů katalýzy:

homogenní - katalyzátor i reaktanty jsou přítomny ve stejné fázi;

heterogenní - obvykle katalyzátor pevný a reaktanty plynné (bez nutnosti případné dodatečné separace katalyzátoru z reakční směsi);

enzymová - zvláštní případ, v živých organismech principem homogenní proces, v průmyslu enzymy na nosičích (obvykle silikagel apod.) - pak heterogenní katalýza;

autokatalýza - zvláštní případ, kdy jeden z produktů reakce působí přímo jako katalyzátor .

Svojí pouhou přítomností katalyzátor změnu chemické rovnováhy nezpůsobí. V dnešní době jsou katalyzátory využívány minimálně v 60 % chemických syntéz (např. Zieger - Nattovy katalyzátory pro výrobu polyethylenu a polypropylenu) [96].

Přidáním správného katalyzátoru do zpracovávaného materiálu může být docíleno velice efektivní materiálové selektivity a s tím spojené vyšší výtěžnosti plynné nebo kapalné složky [42][43]. Katalyzátory jako HZSM-5, H_3PO_4, NaCl, NaOH atp. prokázaly na jiných zpracovávaných materiálech zvýšený výtěžek pevné výstupní složky – uhlí (příp. biocharu) a snížený výtěžek plynu. Produkce kapalné složky zůstala v podstatě nezměněna. Přitom ale tyto katalyzátory zapříčinily pokles produkce CH_4 a CO_2. (pozn. pokusy na jiném materiálu než je upravený ČK – pouze piliny). Zato aluminiosilikátový zeolitový katalyzátor podobný typu HZSM-5 (molekulární síto) prokázal zvýšenou produkci alifatických a aromatických uhlovodíků, při snížené produkci kyslík obsahujících alifaických a aromatických uhlovodíků. Toto ovšem bylo prověřeno na materiálu, který nemusí být průkazný pro výzkum zpracování ČK - kukuřičná píce [42]. Dosavadní výzkum o katalytické pyrolýze ČK je poměrně omezený. Podobně jako výzkum pyrolýzy v centru AdMaS v Brně i některé další vědecké práce využily přechodu z konceptu pyrolýzy lignocelulózní biomasy na pyrolýzu ČK [9]. Katalyzátory optimalizované pro jiné materiály však nemusejí být vhodné i pro komunální ČK. Pro lignocelulózní biomasu je ověřený efekt zeolitů, pro lipidy obsažené v ČK jsou vhodné jiné katalyzátory [9]. V případě vyhnilého sušeného komunálního ČK je efekt dávkovaného zeolitu v porovnání s případem lignocelulózní biomasy zanedbatelný [89] Katalyzátory mohou být děleny např. dle shody či neshody skupenství katalyzátoru se skupenstvím reagujících látek, jejich chemická povahy nebo typu reakce, kterou ovlivňují. Z hlediska jejich použití je nejvýznamnější poslední hledisko, tedy povaha reakce.

Dělení katalyzátorů dle povahy katalytických reakci:

oxidační katalyzátory napomáhají oxidaci organických i anorganických sloučenin, a to částečnou i totální oxidaci organických látek na oxid uhličitý a vodu;

krakovací katalyzátory jsou používány hlavně v petrochemickém průmyslu s cílem krakování (štěpení) ropných uhlovodíků na jednodušší, díky čemuž je vyráběn benzín;

hydrogenační katalyzátory slouží k adici vodíku. Mezi nejvýznamnějších hydrogenační reakce patří přidání vodíku na nenasycené organické sloučeniny, či reakce dusíku s vodíkem za vzniku amoniaku;

dehydrogenační katalyzátory jsou naopak používány k odštěpování vodíku z organických sloučenin, přičemž současně vznikají látky s násobnými vazbami;

hydratační katalyzátory jsou skupinou napomáhající adici vody na organické molekuly;

dehydratační katalyzátory naopak odštěpují vodu (její molekuly) z alkoholů za vzniku etherů nebo alkenů;

esterifikační katalyzátory pomáhají zrychlovat reakci organických kyselin s alkoholy za vzniku esterů [95].

Dle chemické povahy mohou být katalyzátory děleny následovně:

oxidy kovů – téměř každý z oxidů kovů může nabízet určitou katalytickou aktivitu, podobně jako se chovají i sulfidy;

kovy - mezi katalytické kovy patří především přechodné kovy, např. platina, paladium, rhodium, nikl, kobalt, železo, měď a stříbro;

komplexy kovů, obzvláště přechodných kovů;

kyseliny, především silné např. v tekuté fázi, jako kyselina sírová H_2SO_4 nebo chlorovodíková HCl, ale i látky v pevném skupenství s kyselou povahou, např. $AlCl_3$, nebo aluminosilikáty;

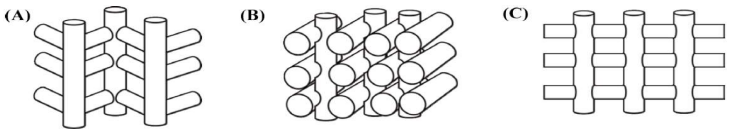
zásady - hydroxid sodný (NaOH), či oxidy zásadité povahy v pevném skupenství, např. $Mg(OH)_2$ [95].

V případě MP ČK zasluhuje pozornost v první řadě krakovací katalyzátor zeolit Purmol 13, podobný komerčně dostupnému typu ZSM-5. (Více viz kap. 5.2.2.) Zeolity jsou jako krakovací katalyzátory poměrně často používány.

Zeolit

Název zeolitů vychází z řeckého „vařící se kámen“, což souvisí se skutečností, že v případě jeho vaření, či ohřevu na přibližně 400 °C vlivem unikání vody z mikropórů, bobtná, chvěje se aj. Zeolity jsou hlinitokřemičité minerály vyznačující se mikroporézní, rigidní trojrozměrnou přesně danou strukturou. Ta je v prostoru tvořena čtyřstěny SiO_4 a AlO_4, které jsou ve vrcholech spojeny kyslíkem [97]. Množstvím tetraedrů AlO_4 je určen negativní náboj mřížky, který je kompenzován protony mimo mřížku, nebo anorganickými i organickými kationty. Koncentrace Al v zeolitech bývá vyjadřována jako molární poměr Si / Al. Hodnota tohoto poměru patří do intervalu $<1;\infty)$ a určuje např. kapacitu iontové výměny a acidobazické vlastnosti [98]. Struktura zeolitu nabízí mikropóry, které bývají zaplněny molekulami vody, případně jinými molekulami. Zeolit lze dehydratovat a hydratovat opakovaně. Dalšími charakteristickými vlastnostmi jsou nízká objemová hmotnost, velký povrch, stabilita krystalů, jednotná velikost pórů, schopnost absorpce plynů a par a jejich případné další vlastnosti, především katalytické (katalyzátor). Zeolity bývají využívány v mnoha odvětvích, jako jsou např. redukce zápachu, separace NHx ve vodním hospodářství, separace TK, hnojení a úprava půd, stavebnictví a řada dalších [99]. Existuje celá řada různých zeolitů, jak přírodního původu tak průmyslově produkovaných za určitými účely, které již mají i své komerční názvy

(Zeoponics, ZeoPro, HZSM-5…). Například zmiňovaný HZSM-5 je aktivní hydrogenovou formou komerčního ZSM-5, který byl kalcinován po 5 h při 550 °C [97]. Podobný zeolit s rozměry krystalické mřížky odpovídajícími velikosti molekul uhlovodíků obsažených v ČK, by dle doporučení experta mohl být zajímavý pro zpracování ČK pomocí MP.



Obr. 3.13 Zeolity [98]

Obr. 3.13 výše znázorňuje struktury některých vybraných zeolitů. (A je ZSM-5, B beta, C ferrierit). V závislosti na druhu zeolitu se velikost "ok" jejich struktury pohybuje v rozmezí 0,3 do 1,2 nm. Tato velikost je dána počtem Si a Al atomů a geometrií struktury [98]. Důležité je mít na paměti, že každý zeolit má všechna oka stejně velká (pravidelná velikost pórů). V současnosti je více než 90 % všech chemických látek vyráběno za využití katalyzátorů. Zeolity a podobné porézní matriály jsou v průmyslové katalýze využívány hlavně pro krakování a hydrokrakování. V roce 2011 již bylo známo nejméně 197 zeolitů [98]. Efekt zeolitů při různém způsobu využití při pyrolýze ČK popisují např. práce kolektivů Wang et. al. a Xie et. al. [89][100]. Vzhledem ke konstrukci pyrolýzních reaktorů a konkrétnímu využití se však nejedná o koncepty odlišné od výzkumu spojeného s touto prací.

Mikrovlnný pyrolýzní reaktor (ve výzkumném centru AdMaS) je optimalizován pro zpracování lignocelulózních materiálů s vyžitím krakovacího zeolitového katalyzátoru podobného typu ZSM-5 (obchodní název Purmol 13). Tento katalyzátor optimalizuje krakování molekul celulózy, ligninu a hemicelulózy, které jsou hlavními složkami dřevěných materiálů [101] V případě ČK je ale jejich podíl těchto složek výrazně nižší, a to řádově. Jedná se o jednotky procent [11].

Tab. 3.5 Přehled výzkumných prací na téma katalytická pyrolýza ČK

Autorský tým	Druh ČK	Procesní teplota	Katalyzátor	Druh reaktoru	Cíl pokusů
Beckers et al. [102]	vyhnilý, sušený	600 °C	Y-zeolit	fluidní lože	efekt katalytické úpravy na distribuci produktů pyrolýzy ČK
Stambach et al. [103]	anaerobně vyhnilý, sušený	450 - 650 °C	FCC-zeolit	fluidní lože	optimalizace výtěžků kapalných složek pomocí katalytického krakování
Guang et al. [104]	vyhnilý, sušený	300 - 600 °C	$CuSO_4$, Fe_2O_3, cement, popel	rotační pec	snížení procesních teplot pomocí přísad, jako cement, popel z ČK a oxid železitý. Účinky na rozdělení produkovaných složek
Kim and Parker [105]	vyhnilý, sušený	250 - 550 °C	zeolit	pevné lože	technicko ekonomické vyhodnocení katalytické pyrolýzy ČK
Park et al. [106]	vyhnilý, sušený	400 - 550 °C	CaO, La_2O_3, CaO/Al_2O_3, La_2O_3/Al_2O_3	pevné + fluidní lože	redukce chóru v pyrolýzním oleji pomocí katalytické pyrolýzy

Ischia et al. [107]	vyhnilý, sušený	450 - 500 °C	jíl	termogravimetrie	výzkum přínosů jílu pro pyrolýzu ČK
Xie et. al. [89]	směsný, nevyhnilý, sušený	450 - 600 °C	ZSM-5 zeolit	lože absorbující mikrovlny	optimalizace výtěžku a kvality pyrolýzního oleje
Yu et. al. [43]	SBR, odvodněný	400 - 650 °C	CaO, $CaCO_3$, NiO, Ni_2O_3, Al_2O_3, TiO_2	dávkový mikrovlnný	posouzení výtěžků a kvality výstupních složek
Wang et. al. [100]	vyhnilý, laboratorně sušený	400 - 800 °C	ZSM-5 zeolit	2° reaktor s katal. ložem	produkce cennějších chemikálií (olefiny a aromáty) a na nutrienty bohatého biocharu
Lin et al. [90]	vyhnilý, laboratorně sušený	250 – 500 °C	KOH,H_2SO_4, H_3BO_3, ZnCl2, $FeSO_4$	mikrovlnný, N_2 atmosféra, dávkový	optimalizace výtěžku a kvality pyrolýzního oleje
VUT v Brně, AdMaS	hlavně vyhnilý, sušený	180 - 300 °C (podtl.)	zeolity, biochar, jiné	mikrovlnný, dávkový i kontinuální	optimalizace přípravy ČK pro mikrovlnnou pyrolýzu a procesu samotného

Existují práce, které se zabývají výzkumem MP ČK [108][109], ale dosavadní výzkum zaměřený na mikrovlnnou katalytickou pyrolýzu ČK je značně omezený [43]. Významné vědecké práce na téma katalytické pyrolýzy ČK a základní parametry užitých procesů shrnuje výše Tab. 3.5. Soubor pro tento výzkum použitých podkladů je samozřejmě mnohonásobně větší, ale tématu katalyzátoru pro ČK se z této množiny věnuje jen zlomek. Za jeden z nepřínosnějších lze považovat výzkum kolektivu Ye et al. [43], který porovnává efekt řady užitých katalyzátorů s obsahem kovů a přitom správně rozlišuje označení a funkci katalyzátoru a absorbentu mikrovlnného záření. Kolektiv autorů dále uvádí, že právě proces katalytické MP je výrazně ohrožen tvorbou tzv. hot-spotů, tedy míst, která jsou rozpálena více než okolí [43]. Přes to, že zmiňovaný kolektiv autorů zaznamenal vliv jednotlivých přísad (CaO, $CaCO_3$, NiO, Ni_2O_3, Al_2O_3, TiO_2) na výtěžky jednotlivých výstupních složek, jsou dosažené rozdíly v řádu procent, a to i přes to, že dávky jednotlivých přísad byly značné (okolo 10 % hm.). Z grafu, jenž je součástí citovaného článku, lze odečíst dosažení rozdílů ve výtěžcích jednotlivých složek přibližně v těchto rozmezích: biochar 11 – 13 % hm., pyrolýzní olej 5 – 6 % hm., vodný kondenzát 74 – 76 % hm. a pyrolýzní plyn 7 - 8 % hm [43]. Za pozornost stojí rozhodně hodnoty výtěžku biocharu, který je v tomto případě několikanásobně nižší než v případě dalších srovnávaných výzkumů vč. pyrolýzy ČK na AdMaS. Tento fakt samozřejmě navádí k úvahám nad jeho příčinami. Hlavním z důvodů by mohl být použitý katalyzátor a zásadní rozdíl ve složení zpracovávaných vzorků, v úvahu by však měly být brány i okolnosti jako intenzita prozáření, reakční atmosféra (inertní / jiná) apod. která je díky rozdílné konstrukci reaktorů v každém případě jiná. V případě čínského výzkumu je totiž dosahováno mnohonásobně vyššího výkonu magnetronu na jednotku hmotnosti vsádky materiálu.

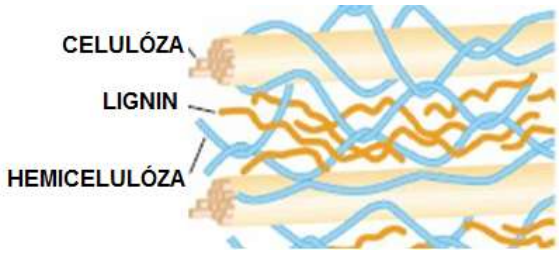
3.9.5. Ostatní přísady

Podobně jako na katalyzátor i na ostatní potencionální přísady do ČK existuje řada požadavků na výsledný efekt. Tyto požadavky mohou být téměř totožné (optimalizace bilancí těžkých kovů, případně jiných polutantů, optimalizace výtěžků jednotlivých výstupních složek, optimalizace procesních parametrů apod.). Hlavní rozdíl spočívá v tom, že přísada, která není

katalyzátorem je vlivem mikrovlnného pyrolýzního procesu chemicky a/nebo fyzikálně pozměněna. Efekt přísady, která není katalyzátorem může být např. takový, že při procesu na sebe naváže polutanty, které v ní po procesu zůstanou fixovány, nebo lze využívat přísad, které polutanty pouze naředí. Cílem aditivace však nemusí být pouze optimalizace bilancí polutantů, ale např. i optimalizace výtěžků a jinak.

Dřevo a jeho složky

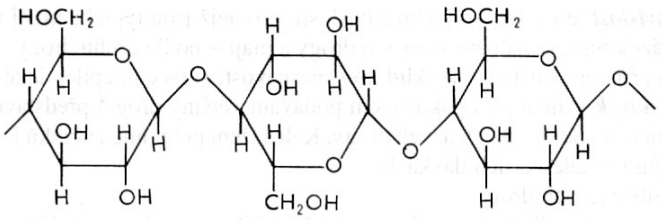
Ze složek dřeva jsou z hlediska spalitelnosti jeho hlavními složkami celulóza, lignin a pryskyřice. Dále jsou podstatné rovněž obsah vody a anorganických látek, které po spálení tvoří popel. Poměr obsahu celulózy k ligninu ve dřevě se liší např. v závislosti na druhu dřeva. Měkké dřevo obsahuje 45 % celulózy a 30 % ligninu, kdežto tvrdé dřevo 42 % celulózy a jen 20 % ligninu [101]. Dále dřevo obsahuje ještě další nízkomolekulární látky, jako vosky, tuky, oleje a minerální látky. Tyto složky však obvykle netvoří více než 10 % podílu dřevěné hmoty [110]. Pro směšování s ČK a katalyzátorem připadá v úvahu dřevo ve formě pilin, které mají frakci menší než je požadovaná granulace vstupní směsi (< 6mm).



Obr. 3.14 Složení lignocelulózní biomasy [85][110]

Obr. 3.14 znázorňuje stavbu, lignocelulózní biomasy, takže i dřeva. Celulóza je hlavní stavební složkou dřeva, lignin dřevu dává pevnost a hemicelulóza vyplňuje prostor mezi vlákny celulózy [110].

Celulóza (Obr. 3.15) je základním stavebním prvkem dřeva. Jedná se o polysacharid tvořený spojením velkého počtu spojených molekul glukózy. Je hygroskopická a v suchém stavu velmi stálá. Některými organismy však může být rozložena na jednoduché cukry (hnití a tlení), které jsou následně spotřebovány jako energetický zdroj. Výhřevnost vysušené celulózy je cca 18 MJ/kg.

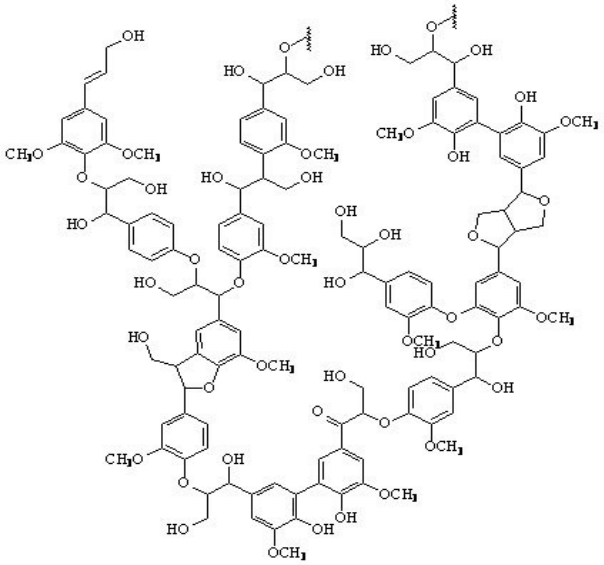


Obr. 3.15 Složení celulózy [85][101][110]

Depolymerizací vznikají z celulózy rozrušením H-O vazeb hlavně alifatické uhlovodíky. Pro hemicelulózu platí totéž [111].

Hemicelulóza je polysacharid, lišící se od celulózy molekulární stavbou a nižší relativní molekulovou hmotností, protože se na stavbě polysacharidového řetězce podílí glukóza a další monosacharidy (hexózy, pentózy, hyaluronové kyseliny a případně i různé cukerné methylderiváty). Hemicelulózou je vyplněn prostor mezi vlákny celulózy [110].

Lignin je komplikovaný polymer nebo směs polymerů tvořených převážně aromatických alkoholů [85]. Lignin mechanicky zpevňuje buněčné stěny, ale zároveň je i součástí kapilár – koridorů pro vodu a živiny. Výhřevnost má Lignin vyšší než celulóza, ale není tak hydrofilní. Při pyrolýze uvolňuje aromatické sloučeniny (např. syringol = methoxyfenol, uváděný jako zdroj vůně uzeného masa) [101]. Lignin je poměrně málo tepelně stálý, jeho rozklad začíná již od cca 140 °C – nastává hnědnutí dřeva.



Obr. 3.16 Lignin[112]

Lignin je třídimenzionální rozvětvená molekula uhlovodíku (Obr. 3.16). Jeho světová produkce se pohybuje mezi 40 – 50 miliony tun za rok. Při výrobě papíru se jedná v podstatě od odpad [113].

Pryskyřice je směsí uhlovodíků – terpenů. Má podstatně vyšší výhřevnost než lignin a celulóza. Její přítomnost a efekt jsou výraznější především u jehličnatých stromů [101].

Důvody pro výběr konkrétních přísad mohou souviset se zjištěními, že většina fyzikálních vlastností výstupního biocharu je závislá na jeho porozitě [114]. Stejný zdroj (Maroušek a kol.) mimo jiné zmiňuje také schopnost biocharu zvyšovat kationtovou výměnu a odkyselovat půdu. Zmíněná kationtová výměna souvisí s odstraňováním různých funkčních skupin a s významným navýšením povrchu pórů. (Je však uváděno, že se to týká pyrolýzy při 600 °C [114].
Více toto poměrně obsáhlé téma popisují následující kapitoly (hlavně kap. 4).

3.10. Transformace složek kalu termickými procesy

Jednotlivé složky ČK mohou být děleny v závislosti na úhlech pohledu na žádoucí a nežádoucí. Nežádoucími složkami jsou především polutanty. Z určitého úhlu pohledu to ale mohou být i obsažené minerální látky, které se při termických procesech mohou chovat jako hlušina, kterou je nezbytné zpracovat stejně jako zbytek ČK, od kterého nejde snadno separovat. Podíl organických a anorganických složek ČK hraje významnou roli při jeho energetickém využití, kterým může být např. fluidní spalování.

Transformace ČK termickými procesy může být dělena na materiálovou a energetickou. Transformace organické části ČK do podoby tepelné energie je v současnosti významným tématem. Energetická hodnota ČK není zanedbatelná a v případě, kdy je ČK vysušen na přijatelnou úroveň se z něj stává poměrně atraktivní obnovitelné palivo s výhřevností srovnatelnou s hnědým uhlím.

Tab. 3.6 Energetické vlastnosti ČK jako paliva [46]

Vlastnost, veličina	Jednotka	Praha	Plzeň	Brno
hořlavina, h	hm. %	50,6	49,0	55,4
popel, A	hm. %	49,4	51,0	44,6
prchlavá hořlavina, V	hm. %	45,9	41,9	48,3
fixní uhlík, FC	hm. %	4,7	7,1	7,0
spalné teplo, HHV	MJ/kg	11,5	10,7	12,8
výhřevnost, LHV	MJ/kg	10,6	9,9	11,8
C	hm. %	26,3	24,6	28,9
H	hm. %	4,0	3,9	4,4
N	hm. %	3,06	3,09	4,10
O	hm. %	16,2	16,2	17,1
S_{celk}	hm. %	1,020	1,160	0,900
S_{spal}	hm. %	0,961	1,040	0,797
Cl	mg/kg	352	336	433
F	mg/kg	218	217	255

Tab. 3.6 výše poukazuje na významný energetický potenciál ČK a na poměrně stabilní parametry ČK konstantě produkovaného na daných ČOV [46]. Hořlavinový podíl ČK je podstatný jak pro oxidační, tak redukční termické procesy. Nicméně energetické bilance nejsou tématem této práce a v případě MP se jedná o velice komplikované téma, neboť je nutné zohlednit i dodávky elektrické energie pro magnetrony. Nejen z toho důvodu je zde věnována pozornost materiálové transformaci, tedy transformaci polutantů a cenných složek obsažených v ČK pomocí pyrolýzního procesu. Jedná se tedy především o žádoucí organické složky, živiny (především fosfor) a nežádoucí TK, choroboplodné zárodky, bakterie, viry a jiné mikropolutanty. Zmiňovanými mikropolutanty se stávají v poslední době často zmiňovaná farmaka, steroidní hormony apod. [115]. Z legislativního hlediska se dá předpokládat budoucí převahu 3 hlavních způsobů zemědělského využití ČK:

- Aplikace určitým způsobem upraveného (stabilizovaného, hygienizovaného …) ČK, který plní limity stanovené vyhláškou č. *437/2016 Sb.* [26].
- Případná výroba hnojiva z ČK, pokud to umožní v budoucnu platná legislativní omezení.

- Termické zpracování ČK, které rovněž může v určitých případech nabízet recyklaci živin využitelných v zemědělství, především fosforu.

Mezi složky, které bývají z agronomického i jiných hledisek sledovány, tedy u biocharu patří nutrienty jako fosfor a dusík, poté TOC a TC a s tím spojené ukazatele – poměry C:N, H:C, O:C a těžké kovy [3]. Tyto vyjmenované ukazatele jsou popsány dále.

Transformaci složek ČK pyrolýzou (příp. i jinými termickými procesy) mohou ale charakterizovat i jiné ukazatele, které nejsou vyjádřeny jako obsah jednotlivých složek před a po termickém zpracování. Mezi zmíněné ukazatele z nichž většina souvisí s agronomickým hodnocením biocharu mimo jiné patří specifický povrch pórů (S_{BET}), podíl minerálních popelovin, pH, kationtová výměnná kapacita a elektrická vodivost.

3.10.1. Fosfor

Fosfor je nutrient, který je pro zemědělství, ale i jiná odvětví ve správných koncentracích klíčový. Zvláště s ohledem na skutečnost, že je označován v budoucnu za nedostatkový. V roce 2014 byla hornina fosforit zařazena do seznamu kritických surovin pro EU s hodnotou ukazatele nahraditelnosti 0,98, přičemž tento ukazatel dosahuje v případě absolutní nenahraditelnosti hodnoty 1,0 [5]. Právě ale ČK je jeho bohatým zdrojem, protože by bez jeho srážení na ČOV docházelo k jeho nadměrnému uvolňování do životního prostředí. Fosfor je jeden z prvků zodpovědných za eutrofizaci, proto je důležité jeho koloběh v životním prostředí kontrolovat. Termická transformace ČK představuje díky přeměně škodlivin řešení pro dané záležitosti, a to i s ohledem na recyklaci fosforu. Ten se díky nově přijaté německé legislativě [33] pravděpodobně může stát brzy tématem k řešení i v ostatních státech EU. Zmiňovaná německá vyhláška vešla v platnost 18. ledna 2018 a její hlavní omezení spočívá v zákazu stávajících způsobů agrochemického využití ČK a v povinnosti získávat fosfor z ČK, které ho obsahují více než 2 % na ČOV o velikosti od 50 000 EO [33][34]. V Rakousku je podobné omezení ještě přísnější a na základě návrhu "Federal waste management plan 2017" má počítat se zákazem přímého zemědělského využití, či kompostování ČK produkovaného ČOV o kapacitě přes 20 000 EO a upravovat podmínky recyklace fosforu při jeho obsahu v ČK nad 2 % přímo na ČOV, nebo případně z popela po spálení odvezeného ČK [35]. Je uváděno, že biologická dostupnost fosforu není závislá na jeho celkové koncentraci, ale je spojena s přítomností kationů Al, Fe, Ca a Mg ve vstupním materiálu. Přičemž biochary produkované z kostí, kejd a z ČK jsou bohaté na nutriety, zatím co biochary z lignocelulózní biomasy LCBM obsahují nutrientů méně [23]. V případě transformace složek ČK spalováním lze monospalovací proces doplnit příměsí biomasy, která umožní navýšit biologickou dostupnost fosforu v popílku ze spalování [116]. Faktem ale je, že takový termický proces již dále nelze nazývat monospalováním, protože již zmíněný ČK nevstupuje do kotle samotný. Dlouhodobá praxe vývoje legislativních omezení v EU poukazuje na to, že se dá podobný vývoj očekávat i oblastech bývalého východního bloku. S tím korespondují i postoje skupiny STRUBIAS, která již považuje technologie pro recyklaci fosforu z popele z monospalování ČK za spolehlivé a poskytuje příslušné podklady pro tvorbu legislativních omezení a nařízení [23]. V Evropě existuje řada zařízení pro produkci fosforečných hnojiv z popelu, což je považováno skupinou STRUBIAS za přijatelný koncept [23]. Některé z nich jsou ve stádiu pilotních projektů, nebo

tzv. demo-plant a některé jsou již plnohodnotně provozuschopnými instalacemi konceptů, které je možné komerčně nabízet. Seznam některých podstatných je uveden v Tab. 3.7:

Tab. 3.7 Seznam zařízení pro produkci fosforečných hnojiv [23][117]

Název technologie	Recyklované P-soli	Vstupní materiál	Provozovaná lokalita
Ecophos	H_3PO_4/DCP/MCP	ČK	Varna (BG), Dunkerque (FR)
AshDec	kalcinovaný popel bohatý na P	ČK, zvířecí kosti a moučka, drůbeží podestýlka	Weimar (DE)
Fertiliser industry	tradiční P-hnojiva	ČK, zvířecí kosti a moučka	různé
Mephrec	struska bohatá na P	ČK, zvířecí kosti a moučka	Nürnberg (DE)
Tetraphos	H_3PO_4	ČK	Hamburg (DE) [23]
Phos4green (Glatt)	více variant (NPS, NPK aj.)*	ČK [117]	Weimar (DE)

* Pozmámka: NPS = dusík, fosfor, síra, NPK = dusík, fosfor, draslík

Tabulka uvedená výše (Tab. 3.7) shrnuje některé z nejvýznamnějších konceptů recyklace fosforu z ČK a jiných materiálů. Neznamená to ale, že neexistují jiné koncepty a metody. Detailní informace od dodavatelů jednotlivých technologií často nejsou dostupné, ale je pravděpodobné, že např. technologie Phos4green a AshDec vycházejí ze stejného konceptu. Takto lze soudit hlavně podle místa instalace.

Za zmínku dále stojí hrubý odhad množství celkového fosforu, které vyprodukují ČOV v EU a ČR za rok. Pokud vezmeme v úvahu průměrnou denní produkci fosforu jednoho EO, která se pohybuje v rozmezí cca 2 – 3 g/d [118] a přenásobíme ji obecně známými populacemi EU (0,5 miliardy) a ČR (10 mil) vychází pro EU roční produkce 365 000 – 547 500 t/r a pro ČR 7 300 – 10 950 t/r.

3.10.2. Těžké kovy

Transformace TK je stěžejním tématem dosavadního výzkumu zpracování ČK pomocí technologie MP v laboratořích centra AdMaS.

Některé TK mají i v elementární formě toxické účinky, které často mohou působit na celé organismy. Jejich toxicita je způsobena interakcí mezi daným orgánem a volným iontem. Toxicita TK se může projevovat různými způsoby, kterými mohou být zdravotní problémy v podobě dermatitid, zažívací obtíže až selhávání, či poškození orgánu a nádorové bujení. U TK jsou rovněž velmi nebezpečné tendence kumulovat se v různých tkáních organismu [119]. Jako nebezpečné pro životní prostředí jsou označovány Cd, Hg, Pb, As, Cr a dále pak např. Ni aj., od čehož se odvíjí předpisy [10]. Tyto zmíněné TK jsou nebo mohou být fytotoxické a/nebo zootoxické [3]. Některé TK jsou ale v nízkých koncentracích (mikronutrienty) žádoucí pro biologické prostředí. Těmi jsou např. Co, Cu, Cr, Mn, Se a Zn [3].

Vyhláška *MŽP č. 437/2016 Sb*. zmiňuje, že v případě přímé aplikace ČK na zemědělskou půdu musí být dodrženy hodnoty následujících TK pod daným limitem. „Mezní hodnoty koncentrací

vybraných rizikových látek a prvků v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě“ pro As 30 mg / kg sušiny, Cd 5 mg / kg sušiny, Cr 200 mg / kg sušiny, Cu 500 mg / kg sušiny, Hg 4 mg / kg sušiny, Ni 100 mg / kg sušiny, Pb 200 mg / kg sušiny a Zn 2500 mg / kg sušiny [26]. Limity těchto vyjmenovaných TK určuje i směrnice *86/278/EHS* [120].

Alternativním řešením k přímé aplikaci ČK je jeho zpracování pomocí pyrolýzy. Nezávisle na tom, zda je povoleno produkovat biochar z ČK, existují určité kvalitativní limity, které by měl obecně biochar plnit – viz kap. 3.11.5.

Zásadní vliv na průběh geochemických cyklů a akumulaci TK v půdě má její pH. V případě kyselejšího prostředí se TK snáze uvolňují, lépe pohybují v půdním roztoku a jsou pro rostliny snáze přijatelné (část opět vyloučena, část kumulována v organismech, příp. následně v orgánech živočichů). Tato mobilita TK znamená mimo jiné i riziko kontaminace spodních vod [10]. V úvahu by měl být brán předpoklad, že TK, které se se svojí koncentrací v ČK pohybují těsně pod limitem, budou pravděpodobně v mnoha případech díky fixaci ve výstupním biocharu v koncentraci nadlimitní, neboť v této pevné složce mohou zůstat zachyceny, ale objem i hmotnost pevné složky se zmenší. Toto tvrzení o vyšší koncentraci TK v biocharu ovšem nemusí platit plošně. Je podmíněno mnoha faktory, jako jsou např. teplota pyrolýzního procesu [121] a procesní čas. Rozhodně má ale na koncentraci TK vliv i s tím související účinnost mikrovlnné depolymerizace. Vzhledem k procesní teplotě pyrolýzy, která se v tomto případě nejčastěji pohybuje pod hranicí 250 °C (nízkoteplotní pyrolýza) by z teoretického hlediska mohlo být zajištěno, že některé (nebo většina) TK neunikají spolu s výpary ze systému [121]. Právě s ohledem na procesní teplotu je jedním z choulostivých TK rtuť, k jejímuž kompletnímu odparu (redukce na Hg0 následně těkavost) by došlo při cca 350 °C, což je teplota, která je teoreticky nad hranicí teploty zkoumaného pyrolýzního procesu. Toto ovšem platí pro čistou rtuť. V případě její přítomnosti v molekulách jiných látek jsou fyzikální vlastnosti odlišné. Podobně i ostatní TK pravděpodobně nejsou přítomny v čisté formě, takže hlubší zvažování jejich termodynamických vlastností bude nejspíše komplikované.
U chromu, niklu, mědi, zinku a olova bylo prokázáno, že při procesních teplotách až do 750 °C zůstávají z chemického hlediska poměrně bezpečně fixovány v biocharu v sulfidech, hydroxidech aj. Zvláštním případem je kadmium vyskytující se v ČK v uhličitanech a sulfidech (sulfidy ve vyhnilých ČK), které při procesních teplotách do 505 °C zůstává v biocharu, ale při 750 °C odchází ze systému společně s výpary. Uvolňování při procesních teplotách mezi těmito hodnotami je závislé na procesním času. Jak již bylo zmíněno výše, při našich procesních teplotách z tohoto hlediska existuje předpoklad, že by neměl hrozit únik TK ze systému, nebo by měl být alespoň zásadně omezen. TK by tak měly zůstat většinou fixované v biocharu. Praktickým problémem je však skutečnost, že mohou být částice obsahující TK strhávány proudem par do kondenzačního odtahového systému [121]. Předpoklad ale je, že takové úniky hrají minimální roli. Otázkou, která se nabízí pro další zkoumání je, jakou roli v takovém procesu hraje podtlak. Mezi odbornými články jsou dostupné informace o tom, že výluhy TK z biocharu jsou závislé na pH a na struktuře a povrchové ploše pórů [122] jiné zdroje [121]. uvádějí, že mezi procesní teplotou pyrolýzy a hodnotou pH výluhu z biocharu je přímá úměra. Zároveň však platí, že rozpustnost kovů je závislá na pH. Při jeho extrémních hodnotách přes 12 totiž Zn, Pb, Cr, a Al mohou být rozpouštěny pomocí tvorby hydroxo-komplexů. Je ale

předpoklad, že při nízkoteplotní pyrolýze by mohlo být pH výluhu blíže neutrální oblasti než zmiňované hodnotě. Na druhou stranu je uváděno, že TK mohou být z biocharu mobilizovány pomocí kyselin spolu s organickými ligandy [121] je také uváděno, že chování a mobilizační kapacita TK je závislá na chemické formě výskytu TK a že mikrovlnný ohřev je efektivnější v imobilizaci TK [109]. Jeden z výzkumných výstupů zmiňuje reakci TK během pyrolýzního procesu díky níž může dojít ke stabilizaci TK:

ion TK - > hydroxid TK -> oxid TK [109]

Mimo to totožný zdroj zmiňuje i 3 hlavní formy výskytu TK s dělením v závislosti na biologické dostupnosti, tedy schopnosti rostlin tyto TK vstřebat. Pro rostliny nejdostupnější jsou TK vázané na uhličitany. Další formou jsou TK vázané na oxidy železa nebo manganu, které jsou také biologicky dostupné, ale stabilnější než uhličitanové TK, vykazují ale určitou labilitu při styku s biosférou, nebo živými organismy. Nejstabilnější jsou pak TK v krystalické formě, u kterých je ale uváděno, že až při pyrolýze s vysokou teplotou mohou být převedeny na nestabilní frakce, čímž mohou být uvolňovány [109].
S tímto faktem je spojováno zjištění, že jsou TK v biocharu z MP fixovány lépe než v biocharu produkovaném pomocí standardního ohřevu [109].

Jednotlivé TK, jejich formy výskytu, nebezpečné vlastnosti, ale i využití níže ve stručnosti shrnuje Tab. 3.8 níže.

Tab. 3.8 Vlastnosti TK [119]

Zn	
výskyt	esenciální prvek, protože je součástí více než 200 enzymů, obsažen ve všech složkách životního prostředí, jeho nedostatek způsobuje neuropsychické problémy, dermatitidy a poškození imunitního systému, vysoké dávky zinku způsobují taktéž dermatitidy, dále pak chudokrevnost, špatnou hojivost ran a neuropsychologické disfunkce
nebezpečné vlastnosti	výrazně toxičtější pro vodní organismy než pro lidi
využití	antikorozní ochrana galvanickým pokovováním, vulkanizace kaučuku, výroba barviv, pigmentů a kosmetiky
Cd	
výskyt	v oxidačním stavu Cd^{2+}, v přírodě přirozený výskyt ve stopovém množství v půdě, ve vodě bez výrazné schopnosti tvorby komplexních sloučenin, zesilovač toxických účinků dalších TK (Cu, Zn)
nebezpečné vlastnosti	vysoce toxické, nejnebezpečnější vlastnost schopnost vytěsňovat zinek z biochemických struktur a tím měnit jejich funkci, schopnost narušovat metabolismus některých prvků, např. železa a vápníku, díky narušení metabolismu železa příčinou rozpadu červených krvinek, v případě vápníku dochází hlavně k odvápnění kostí, příčina vysokého krevního tlaku, poškození reprodukčních orgánu a ledvin, vdechování oxidů kadmia příčinou edému plic a nekróz plicního epitelu, ionty Cd^{2+} příčinou křehnutí kostí, vysoce kumulativní v některých rostlinách, např. v tabáku nebo v pšenici
využití	díky vysoké odolnosti proti korozi použití v metalurgii k výrobě slitin a ke galvanickému pokovování, hlavně k povrchové úpravě plechů, k výrobě baterií (Ni-Cd), pigmentů, solárních panelů a fotoelektrických a optických zařízení, obsaženo v organických hnojivech, stabilizátor plastů
Pb	
výskyt	v oxidačních stavech Pb^0, Pb^{2+} a Pb^{4+}, jeden z nejrozšířenějších kovů, z těžby rudy galenitu

nebezpečné vlastnosti	závažný účinek olova schopnost vytěsnit vápník z kostí a uložit se místo něj, poškození krvetvorby v kostech díky zabránění syntézy hemoglobinu, Ionty olova potenciálně karcinogenní, nepříznivý účinek na centrální i obvodovou nervovou soustavu
využití	převážně k výrobě olověných akumulátorů, k výrobě tzv. olověného skla s vysokou odrazivostí, dříve užíváno jako antidetonační příměs do benzínu (zakázáno z důvodu kontaminace), k výrobě vodovodních potrubí, jako izolant radioaktivního záření, k výrobě slitin (pájecí kov), barviv a střeliva.
Cu	
výskyt	v oxidačních stavech Cu^{1+} a Cu^{2+}, esenciální prvek, přítomnost v enzymech zodpovídajících za správnou funkci metabolismu železa, odolná vůči korozi
nebezpečné vlastnosti	kumulace především v játrech a kostní dřeni, příčina anémií a zažívací potíží, poškození jater a ledvin, vysoce toxická pro nižší organismy (bakterie, plísně, houby)
využití	díky malému elektrickému odporu využití při výrobě elektrických vodičů, elektromagnetických relé, slitin a pigmentů, dále plechy pro pokrývku střech, z důvodu toxicity pro řasy použití k výrobě algicidů
As	
výskyt	oxidačních stavech As^{3+} a As^{5+}
nebezpečné vlastnosti	sloučeniny vysoce toxické, vyšší toxicita sloučenin v oxidačním stavu As 3+, oproti ostatním TK více toxické anorganické sloučeniny než sloučeniny organické, vysoce kumulativní hlavně v játrech, ledvinách, vlasech a nehtech, teratogenní a karcinogenní
využití	především v zemědělství, účinná složka nejrůznějších pesticidů (herbicidy, fungicidy, rodendricidy), lesnictví pro konzervaci dřeva, výroba skla a keramiky, dříve součástí bojových plynů armád
Cr	
výskyt	v oxidačních stavech Cr^{3+} a Cr^{6+}, nejstálejší sloučeniny trojmocného Cr, sloučeniny šestimocného Cr toxičtější, antidot chromu vitamín C
nebezpečné vlastnosti	esenciální prvek (Cr3+ podporou účinnosti inzulinu), šestimocné sloučeniny karcinogenní, některé mutagenní, příčnou poškození jater, ledvin a příčina dermatitidy, žádná kumulace v potravním řetězci, kumulace v půdách nebo vodách
využití	hlavně v metalurgii jako antikorozní složka oceli, nebo ke galvanickému pokovování, důležitý v kožedělném průmyslu, v zemědělství k dezinfekci osiva, v pyrotechnice a fotografickém průmyslu, dříve využíván k výrobě kazetových pásek
Hg	
výskyt	v oxidačních stavech Hg^0, Hg_2^{2+} a Hg^{2+}, jediný kov za normální teploty kapalný, výskyt v horninách v rudě rumělce (HgS)
nebezpečné vlastnosti	jednotlivé formy rtuti (elementární Hg, páry, organické a anorganické sloučeniny) odlišné silou jejich účinku, elementární Hg těkavá a vysoce toxická při vdechnutí, anorganické sloučeniny s iontem Hg_2^{2+} málo rozpustné a proto poměrně málo toxické, sloučeniny s iontem Hg^{2+} toxické, organické sloučeniny rtuti vysoce toxické, vysoká afinita k síře - důsledek její vazby na sérový albumin, elementární Hg nebezpečná z důvodu možnosti metylace na organickou metylrtuť - mutagenní, teratogenní, z důvodu její schopnosti procházet přes placentu příčinou poškození plodu, vdechováním par Hg přestup do mozku přes hemiencefalitickou přepážku a příčinou stresu a psychopatologických symptomů (plachost, nespavost, deprese)
využití	výroba měřících zařízení - teploměrů (do cca -25 °C) a tlakoměrů, k výrobě elektrod pro elektrochemii, v zemědělství k moření osiva, slitiny s dalšími kovy, tzv. amalgámy využívány jako zubní výplně, výroba rtuťových lamp a potrubí pro vedení rentgenového záření

Existuje řada mechanismů pomocí nichž se TK dostávají do půd. Těmi jsou především atmosférická depozice, nebo-li přestup z atmosféry, aplikace popílků, aplikace organických hnojiv a další [119]. Účinnost jednotlivých mechanismů je zároveň svázána s řadou faktorů, které ovlivňují chování TK jejich přestup do půd a jejich biologickou dostupnost. Některé

z nich byly již zmíněny v této kapitole v předchozím textu, nicméně jsou toto tyto: půdní reakce (vliv pH na mobilitu TK), množství organické hmoty a její kvalita, minerální složení půdy a mikrobiální sorpce [119].

3.10.3. Ostatní polutanty

Je celá řada polutantů, které v ČK a následně v biocharu mohou vykazovat negativní účinky v souvislosti s příslušnou aplikací těchto materiálů. Existují předpoklady, že choroboplodné zárodky, bakterie, viry a podobné organické polutanty stejně jako mikroplasty, farmaka, perzistentní organické polutanty apod. budou termickými procesy transformovány na jednodušší uhlovodíky. Pyrolýzní proces totiž rozkládá pomocí termické destrukce neminerální složky zpracovávaného materiálu na jednodušší uhlovodíky. Proto lze očekávat, že jsou termické procesy zpracování ČK a vhodným řešením pro eliminaci s tím spojených rizik. Tato problematika však v této práci není řešeným tématem a vyžaduje hlubší výzkum.

Ve vztahu k procesní teplotě je uváděno, že nízkoteplotní procesy neodstraní polutanty jako ATB a chlorové aromatické skupiny. Pokud je ale použita procesní teplota 500 °C dojde po 5 minutách k odstranění 90% organických složek. Z toho důvodu je skupinou STRUBIAS pro závadné vstupní materiály doporučen proces využívající teplotu přes 500 °C a dobu zdržení alespoň 20 min a více. Tím by mělo být zajištěno odstranění mikropolutantů. Pro jednotlivé nezávadné materiály mají postačovat méně přísné požadavky [23]. Na druhou stranu stejný zdroj uvádí, že pyrolýze s procesní teplotou 750 °C dochází z organických složek ke vzniku PAU, dioxinů, furnanů, PCB apod. [23]. Z toho důvodu se může zdát vhodnou procesní teplotou interval 500 – cca 700 °C.

3.10.4. Perzistentní organické polutanty

Perzistentní organické polutanty (POP) jsou toxické, perzistentní chemické látky vyznačující se tím, že podléhají bioakumulaci a dálkovému přenosu a přestupu [123][125]. Tyto kontaminanty jsou v ČK přítomny v různých koncentracích a často vlivem působení lidského nakládání s ČK přestupují do půdy a jiných sfér životního prostředí [123]. Environmentální rizika a způsoby přestupů POP do půd a potravních řetězců popisuje detailně kolektiv autorů Passuello a kol. [123]. Ačkoliv autoři neshrnují svoje výsledky v závěru jako významná rizika, je při nakládání s ČK v našich lokalitách téma POP čím dál častěji skloňováno a zohledňováno.

Mezi organické polutanty uvolňované při zemědělské výrobě a průmyslové výrobě prostředků pro domácnost patří perzistentní organické polutanty (POP), další organické polutanty a některé pesticidy [3]. Tato praxe vede ke kontaminaci potravinového řetězce, zmiňovanými perzistentními organickými polutanty (POP) [123]. Mezi POP patří průmyslové chemikálie, jako jsou polychlorované bifenyly (PCB), polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) a průmyslové vedlejší produkty, jako jsou dioxiny, furany, chlorfenoly, toxafeny [3]. Zmiňované PCB a PAU jsou silně toxické, mutagenní a karcinogenní. U komunálních ČK je obvyklý podíl PAU na úrovni 5.9 ± 0.1 mg/kg [124]. Mezi nově skloňované organické polutanty patří hormony a jejich metabolity (např. estrogen, progesteron), průmyslové chemikálie (např. estery kyseliny ftalové, barviva), léčiva a výrobky pro osobní péči (např. trimethofim, triclosan, antibiotika). Mezi pesticidy patří aldrin, chlordan, DDT, dieldrin atd. [3]. Nicméně

Stockholmská konvence o POP uvádí, že mezi POP patří následující látky, nebo podskupiny látek:

- pesticidy, insekticidy, fungicidy (aldrin, chlordan, DDT, dieldrin, endrin, mirex, heptachlor, toxafen, hexachlorbenzen, chlordekon, lindan…);
- průmyslové chemikálie (PCB, hexachlorbenzen, hexabrombifenyl…);
- další nežádoucí vedlejší produkty (polychlorované dibenzo-p-dioxiny, polychlorované dibenzofurnany, PAU…) [125].

Biochar produkovaný pomocí pyrolýzy, který má být certifikován pomocí IBI [36], nebo EBC [37] má podle těchto organizací určeny limity pro PAU, PCB a PCDD (polychlorované dibenzo-p-dioxiny, což je uvedeno v Tab. 3.9.

3.11. Ukazatele pro biochar

Biochar je materiál, který je označován jako pevný materiál získaný pomocí termochemické konverze biomasy za omezeného přístupu kyslíku [36]. Aby tento materiál mohl být použit příslušným způsobem (např. agrárně) je potřeba sledovat u něj řadu ukazatelů a polutantů. Mezi polutanty patří hlavně TK a ostatní polutanty zmíněné v kap. 3.10.3. Ostatní sledované ukazatele se věnují jiným vlastnostem biocharu, jako jsou aromaticita, stabilita, obsah a uvolňování nutrientů apod. Konkrétně se jedná o poměry C:N, H:C, O:C, dále obsah P a N, BET povrch, podíl minerálních popelovin, pH, kationtová výměnná kapacita a elektrická vodivost. Následující podkapitoly tyto vyjmenované ukazatele popisují. Předem jsou však ještě tabulkou Tab. 3.9 níže popsány limity jednotlivých polutantů a ukazatelů pro plnění certifikací IBI a EBC a také ukazatele, které těmito organizacemi sledovány nejsou.

Tab. 3.9 Vybrané parametry pro certifikaci biocharu podle IBI a EBC

Biochar – parametr	**Způsob certifikace**			
	International Biochar Initiative (IBI) [36]		**European Biochar Certificate (EBC)** [37]	
	Category A	**Category B**	**Premium**	**Basic**
Těžké kovy [mg/kg sušiny]				
As	13	100	13	13
Cd	1,4	20	1	1,5
Cr	93	100	80	90
Cu	143	6 000	100	100
Pb	121	300	120	150
Hg	1	10	1	1
Ni	47	400	30	50
Zn	416	7 400	400	400
Organické polutanty [mg/kg sušiny]				
PAU celkem	6	300	4	12
PCB	17		20	
PCDD (dioxiny, furnany)	0,2	1	0,2	
Další vybrané parametry				
C_{org} [%]	≥ 60	≥ 30	≥ 50	
Molární poměr H : Corg	0,7 max.			
Molární poměr O : Corg	-	-	max. 0,4	
Specifický povrch S_{BET} [m^2/g]	-	-	> 150	

V tabulce Tab. 3.9 výše nejsou uvedeny ukazatele, které nemají stanoveny limity ani jednou z certifikačních organizací. Tyto ukazatele jsou u jedné nebo druhé organizace sice sledovány, ale postačující je pouze prohlášení o jejich hodnotách od producenta biocharu. Mezi zmiňované ukazatele patří:

- celkový podíl popelovin [%];
- celkový podíl N [%];
- pH;
- elektrická vodivost;
- podíl $CaCO_3$ [%];
- granulometrie [% frakcí];
- celkový P a K [mg/kg];
- dostupný P [mg/kg];
- celkový Ca a Mg [mg/kg];
- dostupný Ca a Mg [mg/kg].

3.11.1. Poměr C:N

Podíl C:N je považován za jeden z nejdůležitějších chemických parametrů látek pro zlepšení půdních vlastností (soil amendments), protože určuje potenciální uvolňování dusíku. Pomocí tohoto ukazatele lze predikovat mineralizaci a uvolňování N do půd. Poměr C:N je velice důležitý hlavně po aplikaci zmíněných látek do půdy. Vysoký podíl N, např. 12:1 bývá vhodný a upřednostňovaný pro účely zpřístupnění nutrientu N pro rostliny, zatím co 20:1 odpovídá kejdám a kompostům [3].

3.11.2. Poměr H:C

Poměr H:C určuje aromaticitu biocharu a jeho schopnost být mineralizován. IBI [36] a EBC [37] určují limitní hodnotu 0,7 pro molární poměr $H:C_{org}$, přičemž hodnoty pod touto hranicí odpovídají stabilnímu biocharu a hodnoty přesahující 0,7 poukazují na nedostatečný pyrolýzní proces, nebo na nepyrolýzní materiál. Hodnoty tohoto poměru mohou v závislosti na charakteristice materiálu (biochar, surový ČK…) být v rozmezí od 0,09 do 2,35. S klesající procesní teplotou poměr H:C logicky roste, protože nedochází k tak dokonalému zpyrolyzování zpracovávaného materiálu [3].

3.11.3. Poměr O:C

Poměr O:C poukazuje na stabilitu biocharu aplikovaného v půdě. Dle EBC [37] se indikátor odlišující biochar od ostatních uhlíkatých produktů s tím, že hodnota molárního poměru $O:C_{org}$ musí být méně než 0,4. Hodnota O:C pod 0,2 odpovídá stabilitě přes 1000 let, 0,2 – 0,6 odpovídá 100 – 1000 let a pokud je hodnota O:C nad 0,6 je řeč o stabilitě pod 100 let. U surových ČK se dá očekávat hodnota tohoto poměru cca 0,13 – 0.52 a u biocharů 0,01 – 0,45. S klesající procesní teplotou poměr O:C roste. Tento ukazatel je sledován poměrně zřídka [3]

3.11.4. Specifický povrch pórů

Specifický povrch pórů biocharu je podstatným ukazatelem ovlivňujícím schopnosti jako zadržování vody, uvolňování nutrientů, odstraňování polutantů poskytování prostoru pro mikrobiální život atp. Některé plyny, např. argon a dusík, jsou vázány pomocí Van Der Waalsových sil na povrch pórů pevných látek. Při tom probíhá adsorpce zvaná fyziosorpce, při které vzniká vazba mezi molekulou plynu a povrchem vzorku. Zmíněné platí při splnění určitých podmínek (hlavně teplota a tlak). Odpovídající reakční energie je úměrná teplu uvolněnému uvolněném při exotermním procesu, kdy dochází ke kapalnění adsorbovaného plynu. Minimální hodnoty dosahuje potenciální energie při tzv. van der Waalsově poloměru, který bývá pro běžně používané fyziosorpční plyny (N_2, CO) přibližně 6 Å. [126]. Měření probíhají při nízkých teplotách a prováděny jsou v multivrstvách.

Stanovení specifické plochy povrchu pórů využívá matematických metod založených na modelových situacích pro určitý rozsah tlaků. Mezi nejrozšířenější metody patří následující 2 uvedené níže:

- **BET** (Brunauer, Emmett, Teller) Metoda využívající izoterm (rozšíření Langmuirovy teorie o další předpoklady), tedy zjednodušeného matematického modelu pro odhad množství molekul plynu potřebných k pokrytí povrchu pórů. Jinak řečeno metoda spočívá v ulpívání vrstvy N_2 a CO_2 na povrchu vnitřních pórů materiálu (např. biocharu) při teplotě odpovídající tekuté fázi N_2.
- **BJH** (Barrett, Joyner, Halenda) Metoda jiných tří autorů umožňují určit distribuci a velikost pórů [126]. Stanovení specifického povrchu pórů S_{BET} může být doplněno ještě o hodnoty jejich distribuci a velikostech získáné právě pomocí metody BJH.

Některé analytické přístroje umožňují vyhodnocení získaných výsledků s využitím obou výše zmíněných metod.

Specifický povrch je často stanoven pomocí metody Bruanauer-Emett-Teller (BET) a je označován jako S_{BET}. Povrch S_{BET} je měřidlem kvality biocharu a pyrolýzního procesu [3][126]. Pro obě varianty klasifikace biocharu dle EBC je požadován povrch o rozloze alespoň 150 m^2/g [37]. S_{BET} u surových ČK se může pohybovat v řádech jednotek (např. 1,0 – 16,6 m^2/g) a u biocharu z ČK i v řádech desítek m^2/g (např. 0,5 – 90 m^2/g). Povrch pórů je závislý na mnoha faktorech. Např. se zvyšující se procesní teplotou obvykle S_{BET} roste [3] a naopak logicky vyšší podíl anorganických minerálních složek ČK zase znamená nižší S_{BET}.

3.11.5. Těžké kovy a limity

TK patří mezi hlavní polutanty v ČK i v materiálech z ČK produkovaných [3]. U některých z nich ovšem záleží na jejich koncentraci – viz kap. 6.2.1. I přes to, že hned na začátku kap. 3.11. je tabulka Tab. 3.9 uvádějící limity sledovaných polutantů včetně TK, pro přehlednost a účely této subkapitoly jsou limity TK uvedeny zde níže v Tab. 3.10 zvlášť.

Limity TK určené 2 různými organizacemi jsou uvedeny v tabulce Tab. 3.10 zde níže.

Tab. 3.10 Limity TK pro certifikaci biocharu podle IBI a EBC [36][37]

Těžký kov	Způsob certifikace			
	International Biochar Initiative (IBI)[36]		European Biochar Certificate (EBC)[37]	
	Category A	Category B	Premium	Basic
	[mg/kg suš.]	[mg/kg suš.]	[mg/kg suš.]	[mg/kg suš.]
As	13	100	13	13
Cd	1,4	20	1	1,5
Cr	93	100	80	90
Cu	143	6 000	100	100
Pb	121	300	120	150
Hg	1	10*	1	1
Ni	47	400	30	50
Zn	416	7 400	400	400

Certifikační organizace sice určují pouze limity celkových koncentrací TK, ale nezohledňují možná ekologická rizika, která zohledňují metody využívané k jejich vyhodnocování. Těmi jsou např BCR sekvenční extrakce [18][19][20][21][22] a nová jednodušší metodika centra AdMaS vyvinutá pro účely tohoto výzkumu. Tyto metody využívají výluhů v různých činidlech, jejichž koncentrace porovnávají. Viz kap. 5.3.

3.11.6. pH

Zásaditost, či kyselost biocharu je z důvodu chemických reakcí, z důvodu použití v substrátech, při chovu zvířat i z dalších důvodů důležitým ukazatelem. Biochar je většinou spíše zásaditým materiálem, a tak jeho zemědělská aplikace často přispívá ke zvyšování pH půd, což mimo jiné za následek zvýšenou mikrobiální aktivitu půdy a vyšší koncentrace Ca a Mg [3] EBC [37] uvádí, že při pH nad 10 musí mít biochar k dispozici i bezpečnostní list uvádějící správný způsob, jak s ním zacházet, aby nedošlo k ohrožení zdraví. S rostoucí procesní teplotou se obvykle pH přesouvá více do alkalické oblasti, což ovšem nemusí platit pro MP [3] Měření pH výluhů není náročnou metodou a je k ní přistupováno poměrně často.

3.11.7. Kationtová výměnná kapacita a elektrická vodivost

Obecně kationtová výměnná kapacita jako důležitý ukazatel kvality a úrodnosti půd vyjadřuje množství výměnných kationtů, kterými mohou být např. K^+, Na^+, Ca^{2+} a Mg^{2+}. Charakteristika surových materiálů a procesní podmínky pyrolýzy určují kationtovou výměnnou kapacitu biocharu, která obvykle klesá se zvyšující se procesní teplotou. Míra elektrické vodivosti určuje schopnost materiálu vést elektrický proud a souvisí se slaností aj. [3].

3.12. Ukazatele pro tuhá alternativní paliva

Alternativou, jak využít ČK, je jeho využití pro výrobu TAP. Jde o variantu zaměřenou na energetické využití ČK, při které se nejedná o „čistokrevné“ monospalování ČK.

I přes to, že se legislativa upravující toto téma průběžně vyvíjí (vyhláška č. *357/2002 Sb*. od. r. 2009 neplatná a norma *CEN/TS 15 359* nahrazena novou *ČSN EN 15 359* [39], která nahrazuje rovněž *TNI 83 8302*) existuje v nedávné historii úspěšný příklad, kdy byl ČK využit pro výrobu

TAP. Jedná se o tzv. „Ekobiopal“ [127], který se v době kdy byl produkován skládal z 33 % z vyhnilého ČK a z 66 % z dřevoštěpky. Toto TAP bylo vyráběno směšováním uvedených složek s následnou peletizací [128]. Jak již bylo výše zmíněno limity důležitých ukazatelů produkovaného TAP určuje *ČSN EN 15 359* [39]. Zmiňované limity jsou určeny pro výhřevnost, obsah chloru a obsah rtuti, které mohou být považovány za nejdůležitější ukazatele pro TAP. Každý z těchto ukazatelů má limity rozdělené do pěti tříd, díky čemuž má pak produkované TAP kódové označení třídy odpovídající skutečným hodnotám. Limitní hodnoty uvádí tabulka Tab. 3.11:

Tab. 3.11 Systém klasifikace pro tuhá alternativní paliva [39]

Klasifikační charakteristika	Statistická míra	Jednotka	Třídy				
			1	2	3	4	5
Výhřevnost (NCV)	průměr	[MJ/kg] (ar)	≥ 25,0	≥ 20,0	≥ 15,0	≥ 10,0	≥ 3,0
Chlor (Cl)	průměr	[%] (d)	≤ 0,2	≤ 0,6	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 3,0
Rtuť (Hg)	medián	[mg/MJ] (ar)	≤ 0,02	≤ 0,03	≤ 0,08	≤ 0,15	≤ 0,50
	80. percentil		≤ 0,04	≤ 0,06	≤ 0,16	≤ 0,30	≤ 1,00

Příkladem klasifikace TAP může být např. kód třídy NCV 3; Cl 2; Hg 2, který udává, že příslušné palivo dosahuje hodnot výhřevnosti přes 15 MJ/kg, podílu chloru pod 0,6 % a obsah rtuti pod 0,06 mg/MJ [39]. Lze odhadovat, či předpokládat, že samotný sušený ČK by se pravděpodobně pohyboval na úrovni nejhorších klasifikačních hodnot, např. NCV 4 až NCV 5, Cl 5 a Hg 5. I přes to, že obsah Hg je kritériem při klasifikaci TAP (podle *ČSN EN 15 359)* je hodnocení ostatních TK upravováno další doplňující normou *ČSN EN 15 411* určující metody stanovení stopových prvků (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V a Zn) [39], což ostatně již bylo popsáno v kap. 3.2.2.

Jak bylo uvedeno v úvodu této kapitoly, produkce TAP z ČK je určitou alternativou k ostatním možnostem jeho odstranění, či využití. Tato metoda je však omezena čistě na energetické využití ČK. V závislosti na příměsích je materiálová transformace - např. recyklace živin (především fosforu) rozdílné téma, jehož požadavky je pravděpodobně v praxi pomocí této metody komplikované plnit.

3.13. Ukazatele pro pomocné půdní látky

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole 3.2.3, použití ČK pro produkci PPL je do jisté míry omezeno druhem a charakterem příslušného ČK [15]. PPL podle citovaného dokumentu pro propůjčení ochranné známky ekologicky šetrný výrobek, platného do konce roku 2018 [15] nemají dovoleno obsahovat jako organickou složku materiály, které jsou zcela, nebo částečně získané z ČK z komunálních ČOV a z ČOV z papírenského průmyslu. Stejný dokument však zmiňuje, že látky nebo směsi, které po zpracování změní svoje vlastnosti tak, že je riziko toxicity odstraněno díky znemožnění biologické dostupnosti, jsou vyňaty z kritéria 5.3 – nebezpečné látky a směsi [15]. Nezávisle na otázce zdrojové suroviny musejí mít PPL pro případný prodej na trhu mimo jiné sledovány a uvedeny tyto charakteristické vlastnosti:

- množství (hmotnost);
- obsah vlhkosti (rozsah);
- hlavní materiály (více než 5 % hmotnosti), z nichž byl produkt vyroben;

- pH (referenční číslo použité zkušební metody);
- obsah organického uhlíku;
- celkový obsah dusíku a obsah anorganického dusíku;
- poměr uhlíku a dusíku;
- celkový obsah fosforu;
- celkový obsah draslíku;
- označení stability organické hmoty (pro produkty k neprofesionálnímu použití) [15].

Otázka potencionální produkce PPL z komunálního ČK je zřejmě závislá na vzniku případných nových legislativních omezeních. Zde výše jsou vypsány vybrané ukazatele, které podle předchozích omezení týkajících se ochranné známky ekologicky šetrný výrobek, musejí být sledovány a uvedeny u produkovaných PPL. Více viz kap. 3.2.3.

3.14. Kritická rešerše

Nakládání s ČK a jeho odstranění je v teritoriu ČR aktuálně z mnoha hledisek nedořešenou otázkou. Ačkoli zákonodárci zřetelně prokazují tendence přimět pomocí nové legislativy provozovatele ČOV, aby hledali a nasazovali nová technologická řešení pro odstranění ČK, projevují se tyto tendence v praxi jen velice z pozvolna. Řešením jsou technologie, které často termickým způsobem realizují určitou materiálovou transformaci ČK, nebo energetické využití ČK, případně i kombinaci těchto dvou směrů. Legislativa v EU a ČR se snaží z ekologického hlediska dosáhnout odstranění ČK respektující trvale udržitelný rozvoj s principy oběhového hospodářství. Aby však bylo možné takové cíle naplnit, je nutné technologicky silně pokročit.

Lídři EU, jako je Německo, jsou v tomto směru často o krok napřed před ČR a SR, avšak ani vedoucí země EU nemají tuto otázku zcela vyřešenou. Některé technologie totiž vyžadují další výzkum, aby bylo možné stanovit legislativní omezení pro jejich využití při ekologickém odstranění a využití ČK. V tomto případě jdou do popředí zájmu termické procesy typu zplyňování, pyrolýza apod. [23]. Systémy monospalování ČK s následnou recyklací fosforu z popelu jsou již dostupné a komerčně provozované, s čímž souvisí nové Německé a Rakouské vyhlášky vyžadující recyklaci fosforu, jenž je považován za nedostatkový nutrient. (viz kap. 6.2.2.) Striktní nařízení a omezení s přísným zákazem využití neupravených ČK na zemědělské půdě uplatňují některé evropské země a takové omezení vycházejí ve své podstatě z principu předběžné opatrnosti [14]. Tento princip prakticky říká, že pokud neznáme všechna potencionální rizika aplikace ČK na zemědělskou půdu, nebudeme jej tam raději aplikovat vůbec a spolehneme se na jiné metody, kde jsou rizika minimální a známá, či případně žádná. Na druhou stranu se ovšem mnoho lokalit potýká s úbytkem organických složek a živin v zemědělské půdě, což může vhodně provedená aplikace upravených ČK, produktů a / nebo hnojiv z ČK určitým způsobem řešit.

Prostor pro potencionální pokrok v tomto směru je tedy v ČR a SR daleko větší než v západních zemích EU. Stačí porovnat např. jen množství instalovaných a provozovaných sušáren ČK v jednotlivých regionech. Zatím co v ČR jsou v provozu aktuálně 3 sušárny ČK (viz kap. 5.2.1) a na Slovensku k počátku roku 2019 nebyla v provozu žádná, v okolních státech je situace naprosto odlišná a sušení ČK je poměrně obvyklou a rozšířenou technologií. Sušení je technologie, která je pro následné termické procesy pro zpracování ČK prakticky

nevyhnutelným krokem. V odborných kruzích se hovoří o přípravě realizace řady projektů termického zpracování ČK, avšak praxe vypadá tak, že snad jediným projektem, který je v tomto smyslu provozován je sušení ČK z ČOV Brno – Modřice se spoluspalováním sušeného ČK v nedaleké cementárně Mokrá. (kap. 3.7.2.) Obecně lze prohlásit, že situace v ČR a SR je v tomto směru oproti ostatním zmíněným státům poměrně technologicky pozadu. Tato skutečnost může také vyvolávat dojem, že provozovatelé ČOV v ČR vyčkávají a do poslední chvíle se snaží využívat stávající levnější způsoby odstranění ČK. Teoreticky jim však hrozí riziko, že např. i s ohledem na vyhlášku č. *437/2016 Sb*., o aplikaci ČK na půdu, mohou začít příslušné orgány omezovat svoji benevolenci a mohou začít udělovat sankce a pokuty. Pravděpodobně i technologická nepřipravenost provozovatelů ČOV vedla k odkladu platnosti zmiňované vyhlášky, jinak by nejspíše již došlo k uplatnění sankcí.

Nejen určitá „zaostalost“ oboru termického zpracování ČK v našich lokalitách však činí výzkum spojený s předloženou prací potencionálně přínosným. Podstatná je totiž i skutečnost, že v oboru termického zpracování ČK pomocí pyrolýzy a zplyňování je obecně nedostatek poznatků a je potřebný další výzkum. To zmiňuje a vyžaduje konkrétně pro technologie typu pyrolýza, zplyňování i odborná skupina STRUBIAS [23]. Ať už pyrolýzních nebo zplyňovacích konceptů existuje totiž minimum a komerčně nabízeno je jich snad ještě méně (viz kap. 3.6.). Díky nedostatku prověřených technologií neexistuje dostatek závazných dat, na jejichž základě by mohly být stanoveny limity pro návrh a provozování takových zařízení při zpracování ČK. Zmiňovaná odborná skupina tak výslovně vyžaduje další detailní výzkum těchto technologií, aby bylo možné zmapovat chování polutantů při jejich termické transformaci [23]. Až na základě takových dalších poznání může STRUBIAS zpracovat podklady pro následná legislativní omezení upravující využití pyrolýzních technologií a jejich produktů.

Technologie jako torefakce, pyrolýza, zplyňování apod. se jeví jako perspektivní metody pro zpracování ČK díky efektu procesu na transformace TK a jiných polutantů. Nutná je však určitá verifikace výsledků dosažených pomocí jednotlivých technologií, a to ideálně ve full – scale měřítku, což je často poměrně komplikované.

Jak již bylo zmíněno, komerčně nabízených konceptů termického zpracování ČK je minimum (viz kap. 3.6.). Provozně ověřen je z nich minimální podíl a otázkou je zda konkrétní dodavatelé dokážou garantovat výstupní parametry, nebo do jaké míry je dokáží garantovat. ČK je materiál, který je heterogenní směsí a v závislosti na zdrojové ČOV je jeho charakteristika často velice odlišná. Příprava materiálu pro pyrolýzu je nesmírně důležitá a zásadně ovlivňuje celý proces zpracování. Mimo jiné totiž lze volbou správných příměsí upravovat požadovaný výsledek procesu. Aditivovat lze ČK různými materiály, mezi než patří katalyzátory a jiné příměsi, v případě umožnení legislativou i odpady. Lze tak dosáhnout optimalizace výtěžků jednotlivých výstupních složek, optimalizace kvality výtěžků, optimalizace transformace polutantů a lze do jisté míry i kombinovat zmíněné efekty. Toto jsou však body, které jsou prozkoumány ještě v menší míře než obecně procesy typu pyrolýza a zplyňování a vyžadují detailní výzkum ubírající se užším zaměřením. Jako žádoucí se tak jeví prozkoumat efekt nejrůznějších způsobů přípravy ČK pro pyrolýzu, efekt přísad katalyzátorů dalších přísad, případně zpracování některých „procesně atraktivních“ odpadních materiálů jako dalších přísad, které mohou pomoci zajistit dobrý výsledek těchto termických procesů. V tomto směru existuje jasný prostor pro přínos výzkumů zabývajících se tímto tématem.

4. PRAKTICKÁ ČÁST – POPIS A OSVOJENÍ PROCESU PYROLÝZY

Praktická část práce vyžadovala jako první krok osvojení procesu MP, aby bylo možné ke sledovanému tématu správně přistupovat. Mimo to jsou ale součástí praktické části i kapitoly 5 - 7, kterým odpovídá aplikovaný pracovní postup:

- osvojení procesu MP ČK a jeho porovnání se zpracováním LCBM s využitím empirického přístupu a laboratorních pokusů;
- opatření materiálů (ČK, aditiva), laboratorního vybavení, zajistění externí peletizace (Propelety, s.r.o., Žďár n. S.) a analytiky (Fakulta chemická VUT v Brně);
- příprava ČK pro MP spočívající v aditivaci a peletizaci (případně s předchozím sušením)
- zpracování připravených vzorků pomocí MP, a to za různých procesních podmínek;
- vyhodnocení výsledků (především výluhů TK získaných Fakultou chemickou VUT v Brně) s využitím empirického přístupu ke zpětné vazbě na aditivaci.

Historie vývoje konceptu MP typu, který využívá výzkumné centrum AdMaS, sahá do roku 2003, kdy dodavatelská společnost iniciovala vývoj svojí technologie zahrnující do té doby separátně známé technologie tepelné katalytické depolymerizace a MP do jednoho konceptu mikrovlnné depolymerizace. Vstup mikrovlnného záření do konceptu za účelem náhrady konvekčního zdroje ohřevu se ukázal být zajímavým a výhodným krokem pro zpracování řady materiálů [13]. Po letech výzkumu byl v roce 2007 zprovozněn první testovací laboratorní reaktor. Dvouletý provoz přispěl k tvorbě standardizovaného zařízení v provozním měřítku o příkonu 480 kW (mf480). Jeho menší varianta mf60d nabízející rovněž kontinuální provoz byla spuštěna v roce 2013 [13].

Průběh pyrolýzní mikrovlnné katalytické depolymerizace je dodavatelem technologie již dobře prověřen na jiných materiálech (např. lignocelulózní biomase). Požadované procesy by v takovém případě bez impulsního mikrovlnného záření a bez pomoci katalyzátoru probíhaly omezeně. Přidáním správného katalyzátoru do zpracovávaného materiálu může být docíleno velice efektivní materiálové selektivity a s tím spojené vyšší výtěžnosti plynné, a nebo kapalné složky. Obvykle je energie nezbytná pro zmiňované procesy nižší, než energie pro procesy bez podpory katalyzátoru [13]. Při vhodné aplikaci výše uvedených znalostí by mohlo být dosaženo optimálního využití kombinace MP s katalyticky podpořenou depolymerizací obsažených uhlovodíků za účelem ekologického využití ČK s ohledem na fixaci TK v pevném uhlíkatém zbytku, výtěžnost jednotlivých výstupních složek, jejich složení apod. Řada studií, vědeckých prací apod. poukazuje na nezpochybnitelný potenciální přínos pyrolýzních technologií pro životní prostředí.
V našem případě mimo jiné funguje zeolit jako absorbent mikrovlnného záření, což se může projevit především až po odpaření vlhkosti, kdy již zpracovávaný materiál neobsahuje dostatek dielektrických látek, které ohřívají svoje okolí. Za této situace při vhodných podmínkách pak dochází i ke katalytickému krakování uhlovodíků podporovanému právě zeolitem – katalyzátorem [13]. Na základě některých poznatků existuje předpoklad, že bez přídavku katalyzátoru by pravděpodobně mohlo dojít pouze k sušení [129]. Je však otázkou, z jaké perspektivy je ke sledovanému tématu přistupováno. Při sušení ČK totiž ze systému spolu

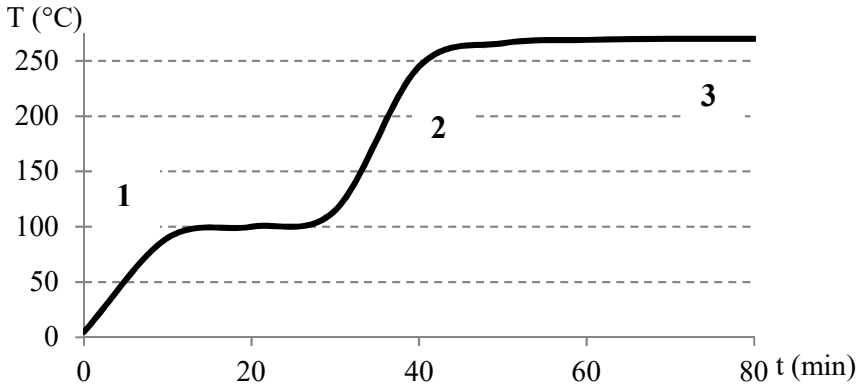
s vlhkostí odchází i určité množství těkavých látek. Na označení zmiňovaných zeolitů jako katalyzátorů může být nahlíženo z různých perspektiv. Je známo, že katalyzátor je definován jako látka, která usnadňuje, umožňuje, nebo upravuje rychlost cílené reakce, ale zároveň z ní vystupuje v nezměněné podobě. V principu takto zeolit působit může, ale je vhodné si uvědomovat, že může hrát roli i chemicky vázaná voda, která odchází při teplotách do cca 250°C. V optimalizovaném procesu je také neopomenutelná role katalyzátoru při podpoře krakování uhlovodíků.

4.1. Původní koncept a materiály

Materiál dávkovaný do reaktoru je v první fázi předehřát a poté přechází do kritické fáze mikrovlnného záření. Nastává vývin par uvnitř pelet materiálu. Dále při dosažení povrchových teplot cca 300-350 °C dochází ke "krakování" (štěpení) molekul vyšších uhlovodíků, čímž vznikají jednodušší uhlovodíky. Tyto procesy by bez impulzního mikrovlnného záření a bez pomoci katalyzátoru probíhaly velice omezeně. Získané jednodušší uhlovodíky, které jsou svým charakterem v mezích motorové nafty, jsou z reaktoru odtahovány jako olejové páry, ze kterých je kondenzací separována tekutá složka. V ní obsažený olejový produkt lze případně dále upravovat klasickými petrochemickými metodami, je-li to vůbec třeba. V samotném tělesu reaktoru zůstává pouze pevný zbytek. Jedná se o výhřevný výrobek představující druhý ceněný produkt reaktoru [13].

Průběh původního procesu při zpracování lignocelulózní biomasy

Zmiňovaný původní proces mikrovlnné katalytické depolymerizace je charakterizován průběhem teplot, což je popsáno křivkou níže v obrázku Obr. 4.1.



Obr. 4.1 Průběh procesních teplot při zpracování lignocelulózní biomasy [13]

Výše uvedený obrázek Obr. 4.1 popisuje 3 hlavní kroky procesu, který byl dodavatelem reaktoru původně optimalizovaného pro zpracování lignocelulózní biomasy:

Zóna 1: rychlý ohřev dielektrických materiálů, od cca 80°C únik par a podílu těkavých látek z pelet za tvorby nano-kanálků, případná lignocelulózní biomasa stále neporušena.

Zóna 2: po odparu vlhkosti zeolit jako absorbent záření ohřívá svoje okolí, narušení celulózních řetězců, mírné zeolitem asistované krakování s malým odparem uhlovodíků, tvorba uhlíkatých center.

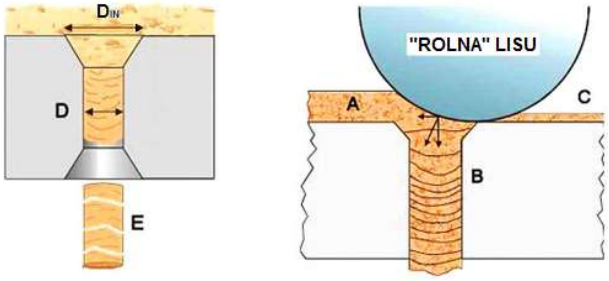
Zóna 3: dosažení teploty oparu pyrolýzního oleje, intenzivní formace uhlíkatých center podporujících krakování, plasmatické el. výboje, intenzivní krakování díky zeolitu a uhlíkovým centrům, úprava par v místě vzniku (např. dekarboxylace) před únikem z pelety [13].

4.2. Požadavky na vstupní materiály, jejich příprava

Popisovaný systém byl primárně navržen pro zpracování jiných materiálů, než je ČK. Právě z toho důvodu je požadován výzkum pyrolýzního procesu prováděného právě na této konkrétní konstrukční variantě pyrolyzéru. Existuje řada požadavků na vstupní materiály. Mezi ně patří hlavně následující 3 požadavky: na granulometrii (viz kap. 4.2.1.), požadavky na složení materiálu (kap. 4.2.2.) a na příměsi (kap. 4.2.4.).

4.2.1. Peletizace

Vstupní směs do reaktoru má být podle konkrétního mikrovlnného procesu z důvodu dobré prostupnosti reaktorem granulovaná do pelet o průměru cca 6 mm. Mimo to je vhodné, aby objemová hmotnost zmiňované směsi byla co nejvyšší. Je tedy nezbytné, aby peletizační lis pracoval při co největším tlaku. Při takovém lisování dochází především vlivem tření materiálů k nárůstu teploty (na cca 80°C), což je považováno za výhodu, neboť dochází k zapečení povrchu pelet.



Obr. 4.2 Princip peletizace [130]

Pravděpodobně většina peletizačních lisů využívá principu spočívajícím v mechanickém tlačení materiálu skrz perforovanou matrici, což je znázorněno obrázkem Obr. 4.2 výše. Jak rotační válec (příp. zvaný „rolna“), tak matrice jsou tvarově uzpůsobeny tomu, aby materiál prostupoval skrz kanálky matrice pod vysokým tlakem, díky němuž dochází k lisování. Normálové síly vznikající v kanálku způsobují třecí odpor a ten generuje tepelnou energii. Ta právě v závislosti na materiálu může být pro kvalitu pelet podobně důležitá jako samotné lisování. Právě díky efektu teploty často dochází k aktivaci pojivých látek, které mohou např. díky vlhkosti utvořit ucelený povrch pelety a tím ji zpevnit. Např. i kvůli výše uvedenému zpevnění pelety mohou být používány přísady dokonce i pro usnadnění dosažení kvalitní peletizace [130].

Za hlavní faktory ovlivňující proces peletizace tak mohou být považovány:

a) třecí odpor (úměrný mimo jiné poměru D:D_{IN} – viz Obr. 4.2 výše);
b) vlhkost materiálu;
c) teplota lisování;
d) výška vrstvy materiálu (C a D – viz Obr. 4.2 výše);
e) podíl pojivých látek a další složení materiálu;
f) frakce materiálu [130].

Kvalitně vyprodukované pelety pak mohou např. v případě lignocelulózní biomasy plnit funkci mikroreaktoru. Při expozici mikrovlnnému záření totiž v peletě vznikají tlaky z počátku hlavně vlivem ohřevu obsažené vlhkosti. Jak chtějí páry ze zapouzdřené pelety unikat, vznikají mikrokanálky [13]. V laboratorních podmínkách může být komplikované dosáhnout teploty matrice lisu 80°C. Při použitelné velikosti lisu je možné takové teploty dosahovat při kontinuálním provozu. Přitom kapacita takových paletizátorů bývá např. přes 1000 kg/h.

Obr. 4.3 Peletizovaný ČK [AdMaS]

Obr. 4.3 výše zobrazuje peletizovaný ČK ve dvou variantách. První varianta (vlevo) je ČK, který byl do formy granulátu upraven bez aditiv přímo pásovou sušárnou a druhá varianta (vpravo) je ČK doplněný aditivy a zpeletizovaný pomocí peletizačního lisu do pelet o průměru 6 mm. Obě varianty umožňují prostup reaktorem, avšak v praxi je pouze při peletizaci pomocí lisu možné přidávat do ČK aditiva pro optimalizaci pyrolýzního procesu.

4.2.2. Základní materiál ke zpracování

Pomocí MP lze zpracovávat řadu materiálů s vysokým podílem uhlovodíků. Možné je zpracovat např. nejrůznější druhy biomasy, pryž, plasty a odpadní materiály s obsahem uvedených složek [82][111]. Biomasa se obvykle skládá ze tří hlavních skupin přírodních polymerů, jimiž jsou celulóza, hemicelulóza a lignin. Další složky mohou být např. menší organické molekuly nebo polymery a anorganické sloučeniny [81]. Biomasa ke zpracování, pro kterou je již koncept bionic navržen je typicky některou z variant LCBM [111].

4.2.3. Katalyzátory obecně

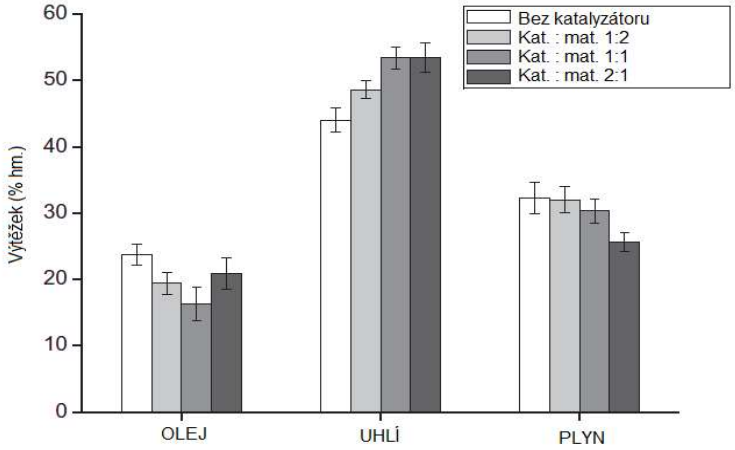
Mikrovlnná depolymerizace probíhá v případě mnoha zpracovávaných materiálů nejlépe za přítomnosti katalyzátoru. Například pro lignocelulózní biomasu se jako vhodné jeví zeolitové katalyzátory.

Katalyzátor je jednoduše řečeno látka, která podporuje cílenou reakci, vstupuje do ní společně s reagujícími látkami, ale vystupuje z ní nezměněna (na rozdíl od reagujících). Otázka katalyzátorů a katalytických reakcí je však obsáhlejší téma, které zasluhuje detailnější pozornost [95].

Doposud se předchozí světový výzkum věnoval katalytické pyrolýze ČK velice omezeně. Pravděpodobně jedny nejčerstvějších výzkumných poznatků na toto téma poskytuje kolektiv autorů Q. Xie et al. [89], kteří zmiňují ještě kolektivy Beckers et. al. (1999), Fonts et al. (2012) a Kim and Parker (2008). Efekt užití katalyzátoru při zpracování ČK v rámci výzkumu rychlé mikrovlnně podpořené pyrolýzy ČK z ČOV Saint Paul (Minnesota, USA) znázorňuje graf níže (Obr. 4.4). Pokusy, jejichž výsledky jsou grafem prezentovány, však byly prováděny na koncepčně odlišném pyrolýzním zařízení. Jedná se o zvláštní koncept rychlé střednězteplotní pyrolýzy (550 °C), kde je využíváno mikrovlnného záření zvláštním způsobem pro předehřátí reaktoru resp. absorbentového lože, na které je ČK následně vložen a pyrolýza probíhá vlivem rozpáleného absorbentového lože, které je možné pomocí mikrovlnného záření udržovat na požadované teplotě [89].

Poznámka:
V případě, kdy dochází k udržování procesní teploty mikrovlnným ohřevem absorbentového podkladu, nepochybně dochází rovněž k mikrovlnnému ohřevu samotného zpracovávaného materiálu. Vzhledem ke koncentraci přidaného zeolitu ve směsi tento ohřev jistě nemá zanedbatelný vliv na výsledek procesu. Nicméně za účelem ověření předpokladu (případně porovnání), že efekt zeolitu na výtěžnost jednotlivých složek při zpracování ČK v mikrovlnném reaktoru laboratoře AdMaS by mohl podobný, byly provedeny pokusy s variantami dávek ČK obsahujícími různé koncentrace 3 druhů hlavních aditiv.

Katalyzátor obsahuje katalyticky aktivní složku, či více takových složek (např. detoxikační auto - katalyzátory, katalyzátory používané ke krakování v rafineriích apod.). Kromě katalyticky aktivní složky je obsahem katalyzátoru i nosič na jehož povrchu bývá aktivní složka nesena. Díky tomu je zajištěn velký kontaktní povrch katalyzátoru. Tento nosič však může plnit i jiné funkce jako udržování pH, nebo dokonce podílení se na katalytickém procesu. Nosiče bývají často porézní vysokopovrchové materiály, např. aktivní uhlí, různé formy oxidu hlinitého, hořečnatého a v poslední době velmi často synteticky připravené krystalické alumosilikáty – zeolity [96]. Právě tyto zeolity bývají často pouze nosič a katalyzátor v jednom. Součástí některých katalyzátorů může být katalyzátor (sloučenina pracující spolu s katalyzátorem) a další složky modifikující různé vlastnosti katalyzátoru, např. kyselost, stálost a těkavost ostatních složek [96]. Více informací k jednotlivým druhům katalyzátorů viz kap. 3.9.4. Obr. 4.4 graficky znázorňuje efekt různých dávek zeolitového katalyzátoru při zpracování ČK pyrolýzou. Nutné je ale poznamenat, že se jedná o pyrolýzu za vyšších procesních teplot, než v laboratořích AdMaS a že dávky zeolitu jsou mnohonásobně vyšší a pro praxi nereálné.



Obr. 4.4 Efekt dávek katalyzátoru HZSM-5 při 550°C na rozdělení produktů z ČK [89]

Zeolitový katalyzátor podobný typu HZSM-5 zvaný Purmol 13 je dodavatelem pyrolýzního reaktoru doporučen jako vhodný katalyzátor pro štěpení molekul LCBM na jednodušší uhlovodíky. Více informací k zeolitovým katalyzátorům viz kap. 4.3.1.

4.2.4. Ostatní příměsi

Existují důvody, proč by měl být ČK pro MP upraven směšováním i s jinými příměsemi, než jen se samotným katalyzátorem. Ostatní příměsi mohou pomoci zlepšit výsledky peletizace, samotného procesu pyrolýzy a s tím spojených vlastností výstupních materiálů. U systému MP ČK se jeví jako nejpravděpodobnější příměs např. dřevěné piliny. Zkušenosti dodavatele mikrovlnného reaktoru poukazují na atraktivní výsledky při zpracování LCBM, tedy dřeva. Dřevo samo o sobě obsahuje chemicky vázanou vodu, která z něj nelze odstranit sušením, dále vodu vázanou hygroskopicky (vodíkovými můstky na hydroxylové sk. OH amorfní části celulózy a hemicelulóz) a vodu volnou (kapilární) [98]. Voda, ve dřevě obsažená působí jako dielektrikum při procesu mikrovlnné depolymerizace jako absorbent záření a ohřívá svoje okolí. Hlavní složky LCBM jsou pomocí vhodně provozovaného systému MP ČK díky krakování transformovány následovně:

- celulóza a hemicelulóza jsou přeměněny hlavně na alifatické uhlovodíky;
- lignin je štěpen především na molekuly aromatických uhlovodíků, hlavně fenoly [111].

Ať už jde o katalyzátory, nebo jiné přísady, lze tyto příměsi obecně označit jako aditiva. Skupina STRUBIAS uvádí, že jejich přidané množství se může pohybovat na úrovni podílu 22 – 25 %. U některých specifických přísad může být jejich podíl i vyšší [23].

Mezi ostatní příměsi, které lze potencionálně využít při zpracování ČK pomocí systému MP patří hlavně dřevo samotné a případně jeho jednotlivé dílčí složky, kterými jsou:

- celulóza;
- hemicelulóza;
- lignin;
- pryskyřice.

Detailně tyto výše uvedené složky popisuje jako příměsi kap. 3.9.5.

Jiné potencionální přísady

Příklady potencionálních přísad včetně uvedení jejich předpokládaného efektu na výsledek MP jsou tyto:

- **Biomasa:** možnost zlepšit S_{BET} povrch výstupního biocharu nabízí obecně biomasa, mimo to existuje i možnost snížit koncentrace dostupných TK výstupního biocharu pomocí jejich navázání na uhlíkovou strukturu biocharu vzniklou z organické hmoty a také pomocí efektu ředění [21]. Biomasa dále může snížit koncentrace jiných polutantů v ČK také naředěním, přičemž může zoptimalizovat výtěžky kondenzátu a plynu [21]. U popílku ze spalování ČK lze navýšit biologickou dostupnost pomocí příměsí biomasy [116], podobný efekt nelze vyloučit ani u biocharu
- **Chloračí činidlo:** v případě spalování je uváděno, že chování TK v materiálu v průběhu procesu ovlivňuje chloračí činidlo [131]. Chemických reakcí spalování se logicky účastní kyslík, takže existuje předpoklad, že efekt chloračních činidel bude v případě pyrolýzy odlišný. Nelze však vyloučit pozitivní efekt těchto činidel na proces MP ČK v případě prevence jejich agresivních účinků na použitý hardware.
- **Aktivační činidla:** za účelem chemické aktivace biocharu v průběhu procesu pyrolýzy je možné dávkovat do vstupní směsi např tyto nejpoužívanější činidla. $ZnCl_2$, H_3PO_4 a KOH, či K_2CO_3. Hlavním dosahovaným efektem je znásobení povrchu pórů biocharu S_{BET}, [22] který ale stejně souvisí s řadou dalších fyzikálních vlastností [114].
- **Soli**: je uváděno, že díky alkalickému prostředí jsou TK imobilní [121]. Proto se nabízí úvahy nad aplikací některých solí. Důležité však je, aby byl pro obsah solí v materiálu připraven hardware (pyrolýzní reaktor a jeho periferie), ale i samotný proces.
- **Biochar**: lze použít pevný produkt předchozích pokusů. Porézní materiál má vliv na proces a výstupní materiál.
- **Další materiály**: dalšími potencionálními přísadami jsou ostatní materiály, které se samotné jeví jako vhodné pro zpracování pomocí MP. Řada z nich může být potencionálně využita pro prosté ředění materiálu. Patří mezi ně mimo jiné např. gastroodpad (angl. foodwaste), digestáty z bioplynových stanic, plasty, gumy a jiné. Některé z výše uvedených ale mohou spadat do první uvedené kategorie – biomasa.

4.3. Předpoklady pro předúpravu čistírenských kalů

Pro efektivní zpracování ČK s cílem využití jejich energetického potenciálu existují určité předpoklady. Zatímco v případě dobře známých a „jednodušších“ technologií, jako je například monospalování, je základním předpokladem pro předúpravu hlavně vysušení ČK, v případě zpracování pyrolýzou existuje předpoklad, že bude nezbytná složitější předúprava, a to mimo jiné např. s ohledem na skutečnost, že pyrolýza je obzvláště vhodnou technologií pro zpracování organických materiálů s minimálním obsahem anorganických složek.

Katalyzátor pro mikrovlnnou pyrolýzu čistírenských kalů

Jako katalyzátor může posloužit řada sloučenin i prvků. Složení vhodného katalyzátoru není prozatím možné odvodit pouze za použití teoretického popisu, experimentální výzkum má v katalýze nezastupitelné místo. Skladba by měla být navrhována pro konkrétní proces, který má být katalyzován. Rozdělení katalyzátorů dle různých kritérií a dle shody, či neshody fází s reaktantem na heterogenní a homogenní katalyzátory, což odpovídá i příslušnému druhu katalýzy je shrnuto v kap. 3.9.4.

Hlavním výchozím katalyzátorem užívaným při původním zpracování LCBM pomocí systému MP je Purmol 13, tedy zeolitový krakovací katalyzátor. Více viz kap. 3.9.4.

4.4. Požadavky na výsledek procesu pyrolýzy

S ohledem na různé okolnosti může být požadovaných výsledků pyrolýzního zpracování ČK více. Některé z nich mohou jít ruku v ruce s dalšími. Priorita hlavního požadavku však může stavět ostatní požadavky do pozadí, nebo na podružnou kolej. Mezi zmiňované požadavky mimo jiné patří:

- **fixace TK v biocharu:** Jedním z cílených výsledků procesu pyrolýzy ČK je eliminace jejich toxicity zapříčiněná TK. Z určitého hlediska se může zdát problematický legislativní přístup některých evropských zemí, který omezuje užití materiálů pro zemědělskou aplikaci tak, že pokud jsou překročeny limitní koncentrace TK v nich obsažených, je prostě taková aplikace nepřípustná. Na skutečnost, že z biocharu již tyto TK nemusejí být vyluhovány, není totiž brán ohled [26]. Přitom z praktického hlediska se taková trvalá fixace TK v biocharu jeví jako vhodné řešení využití ČK prospěšné pro trvale udržitelný rozvoj s ohledem na zlepšování vlastností zemědělských půd,
- **optimalizace bilancí a dostupnosti nutrientů:** Bilance nutrientů a jejich dostupnost v produkovaném biocharu jsou jedním z hlavních sledovaných parametrů MP ČK. Cílem je logicky dosáhnout maximálního využití nutrientů obsažených v ČK tak, aby byl v biocharu přítomen co největší podíl z jejich vstupního množství a aby tento podíl byl dále postupně uvolňován pro rostliny při zemědělské aplikaci vyrobeného biocharu. Otázka nutrientů však v rámci této práce nebyla stěžejním tématem např. jako TK,
- **optimalizace výtěžků a parametrů jednotlivých výstupních složek:** Proces MP lze pomocí jednotlivých parametrů nastavit tak, aby se výsledek blížil požadovaným výsledkům. Např. se lze zaměřit na fixaci TK v biocharu. Potom je ale optimalizace výtěžků jednotlivých výstupních složek podružná. Pokud se ale zaměříme na optimalizaci výtěžků jednotlivých výstupních složek mohou být podružné ostatní výsledky. Optimalizaci výtěžků jednotlivých výstupních složek lze ovlivnit např. procesním časem, procesní teplotou, přísadami aj.

4.5. Analytické metody

V závislosti na určených požadavcích jednotlivých výstupů z pyrolýzních procesů byly určeny analytické metody a postupy, které byly následně využity. Samozřejmě každá z výstupních

složek vyžaduje rozdílný analytický přístup, a proto lze hlavní použitou analytiku dělit dle jednotlivých vstupních i výstupních složek:

Granulát (vstupní surový i výstupní biochar):

- podíl organických a minerálních složek (TOC, ztráta žíháním...);
- podíl sušiny;
- termogravimetrická analýza;
- koncentrace TK;
- analýza povrchu a pórů.

Kondenzát (separovaný pyrolýzní olej):

- plynová chromatografie s FID detekcí;
- plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií;
- 2-D plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrickou detekcí;
- ekotoxikologické testy inhibice řas (EC50) [132].

Pyrolýzní plyn (nezkondenzovaná část podtlakem odtažených par):

- hmotnostní podíl.

Mimo výstupy z výše uvedených analýz, byly sledovány i jiné ukazatele. V případě pyrolýzního plynu je hmotnostní podíl hlavním ukazatelem, protože při výzkumu nebyla k dispozici online plynová chromatografie, pro sledování složení plynu v reálném čase.

5. PŘÍPRAVA KALU PRO PROCES PYROLÝZY

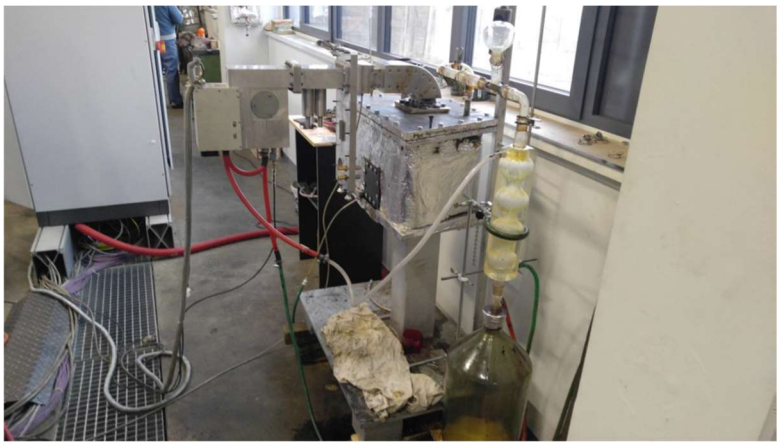
Prakticky ihned po zahájení dílčích kroků výzkumu přípravy ČK pro MP začalo být patrné, že přísné dělení výzkumu na dvě zvláštní částí, jimiž jsou samotná příprava vstupního ČK pro mikrovlnný proces a optimalizace vlastního procesu není možné. Tyto 2 body nelze separovat, protože spolu velice úzce souvisejí. Dalším důvodem, proč nelze na tato témata nahlížet odděleně je i fakt, že až s výzkumem spojeným s touto dizertační prací přišla adopce systému MP, který již byl dříve optimalizován pro zpracování jiných materiálů, než pro zpracování sušených ČK.

5.1. Laboratoř, vybavení

V laboratoři byly pro účely tohoto výzkumu vyhrazeny 2 různé reaktory. Oba pracují vždy v podtlakovém režimu, zajišťujícím v podstatě anoxické podmínky. Vývěvou je odsáván počáteční vzduch a následně pak výpary z průběhu procesu, přičemž je hlídán a řízen stálý podtlak v systému. Na tomto podtlakovém trubním systému je zařazen ve všech případech chladič, ve kterém kondenzují odsáté páry. Zbývající plynná složka je z důvodu zajištění čistoty okolního ovzduší spalována na plynovém hořáku. Zmiňovaný podtlak je obvykle udržován na hodnotě okolo 400 hPa pod úrovní normálního atmosférického. Tím pádem tedy je v reaktoru MP udržován absolutní tlak na hodnotě okolo 600 hPa.
Díky vybavení laboratoře reaktory níže se nejedná se o výzkum spojený s využitím laboratorního pyrolyzéru, kde je obvyklá vsádka materiálu řádově v gramech, nebo méně, ale jde o zpracování většího množství směsi, která je již připravena v různých variantách forem, které by v případě full-scale instalace mohly být totožné (granulace, příměsi). Výzkum je proto doprovázen efekty skutečností, které se mohou následně projevovat v praxi.

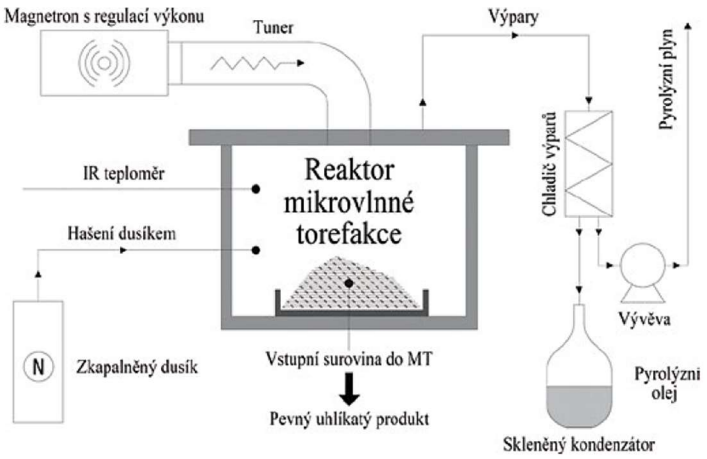
5.1.1. Statický mikrovlnný reaktor

Prvním reaktorem je jeden segment (komora a magnetron) z velkého rotačního „full-scale“ reaktoru, kde je magnetron od komory, ve které přímo probíhá pyrolýza, oddělen pomocí speciální clony. Tento reaktor nabízí orientační měření teploty v čase. Vývoj teploty odpovídá probíhajícím procesům a manuálnímu řízení výkonu magnetronu. Do tohoto reaktoru je možné vložit vsádku do 10 kg granulátu.



Obr. 5.1 Statický mikrovlnný reaktor [AdMaS]

Reaktor pracuje v podtlaku, čímž jsou zajištěny anoxické procesní podmínky. Vývěva slouží k odsávání přítomného vzduchu a následně i par vzniklých během procesu, zatímco je udržován konstantní podtlak. V podtlakovém systému je instalována nádoba pro kondenzaci par. Zbývající plynná složka je spalována na plynovém hořáku pro zajištění čistoty okolního vzduchu. Podtlak je při procesu stejně jako u dalších reaktorů v laboratoři udržován přibližně na hodnotě 400 hPa pod normálním atmosférickým tlakem, tedy asi 600 hPa absolutního tlaku.



Obr. 5.2 Schéma - statický mikrovlnný reaktor [AdMaS]

Uvedenému popisu pyrolýzního systému odpovídá schéma vyobrazené zde výše na Obr. 5.2

5.1.2. Laboratorní reaktor se skleněnou baňkou

Druhý ze zmiňovaných reaktorů je zkonstruován pro využití speciální skleněné baňky o užitném objemu 2 l. Baňka je umístěná uprostřed pece, kde na ni z jedné strany září magnetron a z druhé strany na ni mikrovlny odráží reflektor. Tento reaktor (Obr. 5.3) má výhodu v oddělení podtlakového systému laboratorního skla, ve kterém probíhá samotná pyrolýza od prostoru, ve kterém je umístěn magnetron. Ostatní parametry jsou stejné, jako v případě předchozího reaktoru.

Obr. 5.3 Laboratorní reaktor se skleněnou baňkou [AdMaS]

5.2. Materiály

Mezi materiály týkající se tohoto výzkumu nepatří pouze výhradně ČK. Zahrnuty byly také příměsi a jiné, mnohdy odpadní materiály, potencionálně vhodné pro zpracování ČK. Mimo jiné díky tomu bylo možné porovnat proces zpracování ČK s procesy zpracování dalších materiálů.

5.2.1. Kaly

ČK pro výzkumné účely byly do laboratoře sváženy v dávkách až stovek kilogramů hlavně z ČOV vybavených sušárnou ČK. Z velkých významných ČOV mezi takové v ČR aktuálně patří pouze 3 ČOV, které jsou v této práci z důvodu utajení označeny jako ČOV 1 až ČOV 3. Proto byly sváženy ČK i z některých zahraničních ČOV. Prověřeno bylo i zpracování pouze odvodněných ČK, které vyžadovalo ještě další mezistupeň úpravy – laboratorní sušení.

Sušené ČK z ČR

V době, kdy probíhaly laboratorní zkoušky procesu MP byly v provozu v ČR pouze 3 sušárny ČK. Každá z nich je konstruována naprosto odlišně a ze všech 3 byly sušené ČK v laboratoři AdMaS zpracovány. Zmiňované sušárny jsou tyto 3:

a) Lopatková sušárna na ČOV 1

Jedním ze zdrojů ČK pro laboratorní testy byla ČOV 1 (WWTP1 v druhé sérii pokusů), s kapacitou cca 513 000 EO (vyhnívání 22 dní, 35 °C), kde je při sušení (lopatková sušárna) ČK zahříván na 100 °C při době zdržení cca 3 hodiny [133]. Parametry procesu sušení ČK získaného z ČOV 1 jsou tyto:

- podíl sušiny výstup 91,5 – 91,9 %;
- podíl sušiny vstup cca 25,0 %;
- ztráta žíháním (loss on ignition) 47,1 – 49,0 %;
- frakce cca 1 – 8 mm.

Z geografického hlediska je tato čistírna nejdostupnějším zdrojem sušeného ČK, protože její vzdálenost od laboratoře je v porovnání s ostatními nejmenší. Proto bylo při dosavadních pokusech zatím zpracováno největší množství právě tohoto ČK.

b) Pásová sušárna na ČOV 2

Dalším zdrojem sušeného ČK pro laboratoř byla ČOV 2 (WWTP2 v druhé sérii pokusů) s 90 000 EO, jejíž nízkoteplotní pásová sušárna produkuje na rozdíl od ostatních sušáren v ČR přímo kalový granulát. Parametry sušícího procesu této sušárny jsou tyto:

- podíl sušiny výstup cca 91 %;
- podíl sušiny vstup cca 22 %;
- frakce granulát cca 8 mm;
- sušící teplota 80 °C.

c) Bubnová sušárna na ČOV 3

Posledním zdrojem sušeného ČK z území ČR byla ČOV 3, jenž jako jediná ze 3 poskytovatelů sušeného ČK nebyla čistě komunální ČOV, neboť poměr nátoku OV z průmyslu je zde vyšší než u ostatních. ČOV se dokonce nachází přímo v průmyslovém areálu nejmenované společnosti. Parametry sušícího procesu ČOV 3 jsou tyto:

- podíl sušiny výstup cca 91 %;
- podíl sušiny vstup cca 22 %;
- frakce cca 8 mm;
- sušící teplota neuvedeno.

V druhé sérii pokusů nebyl tento ČK zpracován, ani analyzován.

Odvodněné kaly

V rámci výzkumu byly z některých ČOV zajištěny a do laboratoře dopraveny vzorky odvodněného ČK, který pro následné zpracování pomocí pyrolýzy vyžadoval laboratorní sušení. Jedná se hlavně o 2 zdrojové ČOV, kterými jsou tyto:

a) ČOV 4

Prvním použitým ČK, který byl získán z ČOV pouze v odvodněné formě byl ČK z ČOV s cca 6 000 EO. Tento ČK bylo třeba laboratorně dosušit na požadovaný podíl sušiny srovnatelný s výše uvedenými sušenými ČK. Pokusy, kdy byl tento ČK v laboratoři sušen pomocí pece s nenucenou ventilací, poskytovaly výstupní sušený ČK, který vykazoval heterogenní vlhkost. Takto sušený ČK z ČOV 4 byl sice zběžně analyzován, ale získaná data do vyhodnocení nebyla zahrnuta, a to především z důvodu nedostatečného množství vzorku pro opakované analýzy.

b) ČOV 5

Z této ČOV s kapacitou cca 10 000 EO (WWTP3) byl do laboratoře AdMaS dopraven vzorek ČK, který byl následně v laboratoři i vysušen v množství dostatečném právě pro zpracování v dávkovém pyrolýzním reaktoru. Takto získaný vysušený ČK byl následně v rámci druhé série pokusů podroben pyrolýznímu procesu a následným analýzám společně s 2 dalšími vzorky ČK, které byly vysušeny přímo na ČOV. Pro případ druhé série pokusů byla tato ČOV označena jako WWTP3.

5.2.2. Přísady

ČK byl během výzkumu směšován se 3 druhy příměsí, jejichž účelem bylo absorbovat mikrovlnné záření po odparu obsažené vlhkosti (a případná podpora katalytické reakce) a s 2 příměsemi, která měla přiblížit mikrovlnný proces depolymerizaci lignocelulózní biomasy (dřevěné piliny, lignin). Použitá aditiva byla ve shrnutí tato:

- Purmol 13 - zeolit typu ZSM-5 s příměsemi jiných zeolitů (faujasit, wassalit...) – syntetický zeolit, který prokazoval žádaný vliv na proces mikrovlnné depolymerizace lignocelulózní biomasy, jemnost cca < 100 μm;
- Lehotka BL 200 – zeolit těžený na Slovensku (složení: sanidin, muscovit, kaolinit...,), jemnost mletí 200 μm;

- biochar z předchozích pokusů – frakce 0,1 – 0,5 mm;
- seno;
- dřevěné piliny – frakce cca 0,1 – 0,5 mm, měkké dřevo;
- lignin – odpad ze švédských papíren.

Dávkování přísad

Z pohledu polutantů lze očekávaný efekt aditivace vstupního materiálu rozdělit do dvou hlavních směrů, kterými jsou buď efekt ředění, nebo efekt katalyzátoru či jiného činidla podporujícího transformaci polutantů do nezávadné formy. První ze zmíněných směrů lze při zanedbání efektu transformace polutantů pyrolýzním procesem poměrně snadno definovat. Zohlednění efektu zmíněné transformace je další otázkou, která může být v závislosti na jednotlivých konkrétních polutantech značně proměnlivá. Ředící efekt, kterým má být dosaženo podlimitních hodnot polutantů však může být popsán tak, že je určena minimální dávka ředící přísady pro každý ze sledovaných polutantů. Samozřejmě je nakonec nutné přistoupit k nejvyšší vypočtené dávce ředícího aditiva z jednotlivě stanovených hodnot, aby bylo zajištěno, že žádný ze sledovaných polutantů nepřekročí v připraveném materiálu limitní hodnotu.
I přes výše uvedené komentáře však v rámci výzkumu spojeného s touto prací byly dávky založené na experimentálním a empirickém přístupu. Zohledněny byly zkušenosti dodavatele pyrolýzního reaktoru s aditivací katalyzátorem, což vedlo k dávkám v řádech desetin až jednotek procent sušiny. V případě aditivace odpadními materiály a organickými přísadami byly dávky (řádově až desítky procent) určovány dle kvalifikovaného odhadu výzkumného týmu.

5.2.3. Výstupní složky

Capodaglio a kol. [108] popisuje složení jednotlivých výstupních složek získaných z laboratorních pokusů v Pavii (Itálie), tak, že plyn obsahuje především H_2, CO, CO_2 a CH_4, kapalná složka hlavně různé uhlovodíky, organické kyseliny, karbonylové sloučeniny s vysokou molekulární hmotností, fenoly, aromatické složky, alifatické alkoholy, kyselinu octovou a vodu. Výstupní biochar je složen hlavně z pevného uhlíku a popelovin s obsahem TK. V případě zpracování ČK pomocí pyrolýzních procesů je jako zásadní výhoda uváděna skutečnost, že se v ČK obsažené TK po procesu koncentrují ve výstupním biocharu. (Toto nemusí platit pro Hg a Cd) [108].

5.2.4. Systém značení vzorků

Pro označování vstupních a výstupních vzorků byla zavedena v polovině roku 2018 nová metodika využívající 6-i místného značení jednotlivých vzorků, díky němuž je možné ze samotného čísla vzorku ihned vyčíst několik jeho charakteristických vlastností. Nový systém značení však navazuje na číslování vzorků, které bylo využíváno od samotného počátku laboratorního výzkumu.

Metodika značení může být popsána následujícím způsobem, kdy jsou jednotlivé pozice 6-i místného kódu popsány pomocí následujících písmen:

A B C D D D

A. první pozice číselného kódu definuje druh suroviny:
A.1. definice "1" je pro vstupní materiál - sušený ČK
A.2. definice "2" je pro výstupní materiál - biochar
A.3. definice "3" je pro výstupní materiál - pyrolýzní olej
A.4. definice "4" je pro výstupní materiál - popel po spálení sušeného ČK
A.5. definice "5" je pro výstupní materiál - popel po spálení biochar
A.6. definice "6" je pro výstupní materiál - zbytek po spálení pyrolýzního oleje

B. druhá pozice číselného kódu definuje zdroj převažující vstupní suroviny:
B.1. definice "1" je pro vstupní surovinu - ČOV 1
B.2. definice "2" je pro vstupní surovinu - ČOV 2
B.3. definice "3" je pro vstupní surovinu - ČOV 3

C. třetí pozice číselného kódu definuje úpravu a příměs se vstupní surovinou:
C.1. definice "1" znamená - bez peletizace a bez příměsi (čistá vstupní surovina)
C.2. definice "2" znamená - s peletizací ale bez příměsi (čistá vstupní surovina)
C.3. definice "3" znamená - bez peletizace ale s přídavkem organiky (např. seno, plevy, piliny, plast)
C.4. definice "4" znamená - s peletizací a s přídavkem organického materiálu
C.5. definice "5" znamená - bez peletizace ale s přídavkem katalyzátoru (např. Zeolit, vápenec…)
C.6. definice "6" znamená - s peletizací a s přídavkem katalyzátoru
C.7. definice "7" znamená - bez peletizace ale společný přídavek organiky a katalyzátoru
C.8. definice "8" znamená - s peletizací a společný přídavek organiky a katalyzátoru

D. Čtvrtá, pátá a šestá pozice definuje prosté pořadové číslo vzorku

Jako příklad může být uveden následující vzorek č. 222185 s použitím výše popsaného značení. Z první pozice číselného kódu plyne, že se jedná o výstupní materiál (biochar), druhá pozice udává, že jde o ČK z ČOV 2, třetí pozice popisuje způsob přípravy peletizací bez aditivace a poslední 3 pozice udávají pořadové číslo vzorku v evidenčním systému laboratoře.

Pro přehlednost při sledování výsledků první sérii pokusů, kdy ještě nebyl zaveden systém značení uvedený výše je nezbytné doplnit tabulku (Tab. 5.1 níže), která vysvětluje systém značení vzorků tak, jak byl zaveden pro vyhodnocování druhé série pokusů a celého navazujícího výzkumu. [AdMaS]

Tab. 5.1 Systém značení první série pokusů

Značení série 1	Číslování vzorků		Katalyzátor, vsádka [% hm. suš.], příměs
	surový ČK	biochar	
K0,0	před zavedením systému značení		Bez katalyzátoru
Z0,5			Purmol 13, 0,5 %
Z1,0	112 028	212 029	Purmol 13, 1,0 %
Z2,0	112 020	212 021	Purmol 13, 2,0 %
Z2,0G	112 012	212 015	Purmol 13, 2,0 %, kontaminace senem
L0,5	112 040	212 041	Lehotka SK BL200, 0,5 %
L1,0	112 008	212 009	Lehotka SK BL200, 1,0 %
L2,0	112 024	212 025	Lehotka SK BL200, 2,0 %
L2,0G	112 016	212 019	Lehotka SK BL200, 2,0 %, kontaminace senem
C0,5	112 036	212 037	biochar, 0,5 %
C1,0	112 004	212 005	biochar, 1,0 %
C2,0	112 032	212 033	biochar, 2,0 %
K0,0 BP	1X2 079	2X2 080	Bez katalyzátoru
Z1,0 ČOV 3	1X2 084	2X2 085	Purmol 13, 1,0 %
C0,5 ČOV 1	112 036	212 037	Biochar, 0,5 %

Poznámka: Téměř identická tabulka jako Tab. 5.1 výše, je uvedena i v kap. 3.10.2., aby byla zajištěna přehlednost a integrace později zavedeného systému značení. Zmiňovaná podobná tabulka však nezahrnuje dva sledované pokusy, při kterých byl zpracován ČK kontaminovaný senem při peletizaci.

5.2.5. Příprava materiálů pro mikrovlnnou pyrolýzu

Samozřejmostí je, že příprava vstupní suroviny probíhá s ohledem na požadované vlastnosti výstupních složek. Za první stupeň úpravy ČK pro MP lze označit již některé stupně kalového hospodářství ČOV produkující ČK. Významnou roli tak hraje jak charakteristika přitékajících OV na ČOV, ale také koncepce kalového hospodářství ČOV. Významnými faktory jsou především přítomnost, případně absence anaerobní stabilizace a sušárna ČK. Ať už je zdrojem ČK pro MP jakákoli komunální ČOV, je vhodné, aby měla instalovanou sušárnu a mohla tak dodávat pro reaktor přímo sušený ČK. Podíl sušiny u vstupního materiálu totiž hraje významnou roli při přípravě ČK i při samotném procesu pyrolýzy. Z důvodu proveditelnosti peletizace a optimalizace procesu MP je vyžadováno, aby se pohyboval okolo cca 88 %. Taková vlhkost totiž usnadňuje případnou peletizaci a mimo to se následně při prvním kroku pyrolýzy obsahovaná zbytková vlhkost odpaří ze zpracovávané směsi společně s částí ostatních těkavých látek a s parami. Podíl oleje a vody v kondenzátu z odsátých par je faktorem při rozhodování o výhodnosti separace těchto dvou složek.
Příprava ČK pro laboratorní pokusy spočívala v řadě kroků. Těmi jsou opatření vzorků sušeného ČK v řádech desítek až stovek kilogramů, směšování s přísadami v určených poměrech, zajištění peletizace připravené směsi, případné dovlhčení, skladování apod.

5.2.6. Výběr příměsí

Určování vhodných příměsí do zpracovávaného ČK bylo prováděno na základě požadavků na jejich efekt. Toto v podstatě bylo prováděno na základě 2 rozdílných pohledů a jejich kombinace, což jsou dohromady 3 body:

a) Katalyzátor, případně podpora mikrovlnného ohřevu

Přímá optimalizace procesu mikrovlnné depolymerizace pomocí přísad určených výhradně pro tento účel, kterými mohou být katalyzátory, příp. jiné přísady zabezpečující např. vyšší výtěžky některé z výstupních složek, nebo lepší kvalitu složek.V tomto případě je cílem dosáhnout co nejnižší dávky přísady, u které je předpoklad určitých nákladů, což ovlivňuje případné provozní náklady potencionálního aplikovaného systému.

Mimo jiné v závislosti na užití, či absenci předchozí anaerobní stabilizace se může složení ČK lišit. ČK obsahuje určitý podíl různých lipidů [134]. Jejich podíl souvisí právě se zmiňovanou předchozí úpravou. Těmto a jiným podobným uhlovodíkům by měl být v optimálním případě navržen na míru katalyzátor, který by mohl napomoci jejich štěpení na jiné uhlovodíky.

b) Příměsi jiné biomasy, nebo odpadů

Optimalizace parametrů vstupního materiálu pro proces mikrovlnné depolymerizace pomocí směšování ČK s dalším odpadním, nebo jiným materiálem (např. lignin), např. s cílem navýšení podílu organických složek, či za účelem přiblížení již prověřenému procesu zpracování lignocelulózní biomasy. V případě, že je do ČK přiměšována další biomasa, která má v porovnání s ČK zanedbatelný podíl polutantů, lze od této příměsi očekávat výsledek spočívající jednak v ředícím efektu, ale i v případném navázání polutantů jako jsou TK na procesem přetvářenou biomasu do nerozpustné fixované formy.

c) Kombinace výše uvedeného

Kombinace obou výše uvedených bodů, kdy může být zmiňovaný katalyzátor vhodný jen pro jednu ze složek. Cílem by samozřejmě bylo docílit interakce všech složek. Tzn. že katalyzátor by např. mohl podporovat štěpení jak ČK, tak další přidané biomasy.

5.2.7. Směšovací poměr

Roli při určování směšovacích poměrů jednotlivých složek hrají jak jejich dávka související s požadovanými reakcemi, tak ale i ekonomické aspekty. Příkladem budiž rozdíl mezi syntetickým zeolitem a ligninem. V lokalitách, kde je např. produkován v hojné míře papír, může být lignin potencionálně využitelným „odpadem“. Směšovací poměry nastavené pro laboratorní zkoušky vycházely ze zkušeností dodavatele a provozovatele pyrolýzního reaktoru, ekonomických, provozních a ekologických aspektů. Samozřejmě byl zohledněn předpokládaný, či cílený efekt konkrétní přísady v konkrétním množství na výsledek procesu.

5.2.8. Vstupní zrnitost a peletizace

Existují dostupné zdroje [91][93] uvádějící a popisující vztahy pro stanovení hloubky průniku (penetration depth) mikrovlnného záření do různých materiálů. Vzhledem k charakteristice sušeného ČK však postačí odhad s ohledem na srovnatelné materiály, pro které jsou tyto hodnoty známy. Umožnění využití hloubky průniku do konkrétních materiálů (penetrační hloubky) je vhodné za účelem zisku homogenně prozářené zpracované výstupní směsi. Proto byl ČK před zpracováním v mikrovlnném reaktoru zpeletizován do granulované vstupní směsi (dříve testovány hlavně průměry 6 a 8 mm), kterou je mikrovlnné záření schopné dostatečně

prostoupit, přičemž se pelety se nerozdrtí na menší frakce. Volba testovaných průměru pelet odpovídala technologickým možnostem a doporučení dodavatele pyrolýzního reaktoru. Další výhodou takto připravené směsi pro mikrovlnný pyrolýzní proces je skutečnost, že při lisování pelet a jejich průchodu přes horkou matrici peletizačního lisu (cca. přes 80 °C) dojde k uhlazení a částečnému „zapečení“ jejich povrchu. Takto zapouzdřená peleta nabízí funkci jakéhosi „mikroreaktoru“, ve kterém narůstá při ohřevu tlak až po mez porušení tohoto povrchu. Díky tomu následně může docházet (zjednodušeně řečeno) k vystřelování molekul těkavých látek apod. skrz zapečetěný povrch, po dosažení mezních hodnot tlaků. Jedná se o podobnost s takzvaným pop-corn efektem, kde taktéž pomocí ohřevu narůstá tlak uvnitř zrna až po mezní hodnotu [13]. Neopomenutelným přínosem takové peletizace je snadné nakládání s produkovaným biocharem, při kterém nevzniká prašné prostředí a stejně tak existuje předpoklad, že případná konsolidace vrstev zemědělsky aplikovaného granulátu neprobíhá tak rychle, jako v případě jemného biocharu. Jednoduše řečeno, peleta biocharu po určitou dobu udržuje svůj tvar. Tím nepřímo dochází k zajištění určité kyrposti půdy. Více teorie k technologii peletizace viz kap. 4.2.1.

5.3. Analytika

Jak bylo uvedeno výše, soubor analytických metod, jež byly zvoleny pro tento výzkum, odpovídal hlavně možnostem vybavení výzkumného centra a také požadavkům na výstupní složky z procesu pyrolýzy. Metody a postupy, u kterých je považováno vzhledem k jejich povaze za vhodné, aby byly detailně popsány, jsou uvedeny dále jako subkapitoly. Některé jednoduché metody popis nevyžadují. Jedná se např. o určování objemů, produkovaných kapalin pomocí odměrných válců, stanovení hmotností výstupních složek, sledování příkonu reaktoru, procesní tlak, procesní čas a podobně.

5.3.1. Podíl výstupních složek

Transformace zpracovávaného materiálu do jednotlivých výstupních složek byla sledována tak, že výstupní biochar byl přímo zvážen, objem kapalné zkondenzované složky byl odměřen v odměrném válci a následně byl stanoven dle zjednodušeného vztahu orientační níže podíl výstupního plynu.

$$PP = \frac{VD - PB - OK}{VD} * 100\ [\%] \tag{5.12}$$

Kde PP je podíl výstupního plynu (produkce plynu) [%], VD hmotnost vstupní vsádky (vstupní dávka) [g], PB hmotnost vyprodukovaného biocharu (produkce biocharu) [g] a OK objem kondenzátu (objem kondenzátu) [ml]. Výše uvedený vztah odčítá od hmotnosti objem, ale v tomto případě je aplikováno zjednodušení, a to objemová hmotnost kondenzátu 1000 kg/m^3. Přes to, že tímto způsobem byly stanoveny výtěžky plynu z jednotlivých pokusů, jsou uváděny výtěžky pevné, kapalné i plynné složky v procentech. Je uváděno, že ČK může být až ze 30 % svojí hmotnosti složen z lipidů [108]. Mimo to se skládá převážně z nutrientů, organických složek, organických mikropolutantů. Tyto organické složky jsou při vhodně provedeném procesu z drtivé většiny převedeny na kapalnou, případně plynnou fázi. Nepřímo to tedy znamená, že čím nižší výtěžek biocharu je získán, tím je dosaženo lepšího výsledku

zpyrolyzování. Dále je nutné poznamenat, že výše uvedený vztah nezohledňuje podíl sušiny ve vstupním materiálu, která se u všech vstupních vzorků pohybovala okolo 90 %. Interně byly jednotlivé výtěžky ještě porovnány s orientačními hodnotami výtěžků vztaženými k vstupní sušině, které jednotlivé poměry potvrdily.

5.3.2. Podíl organických a minerálních látek v materiálu

Podíl organických látek může mimo jiné souviset s koncepci kalového hospodářství produkující ČOV, ale hraje také roli při dalším zpracování ČK. Organické složky jsou pro mikrovlnnou depolymerizaci klíčové, protože z nich postupně v průběhu procesu vznikají pyrolýzní olej, plyn atp., tedy hlavně složky, které nepřecházejí do výstupního biocharu.
Jako jeden z ukazatelů doplňujících orientační informace o bilancích původních organických látek v ČK pro případ tohoto výzkumu posloužil „Total Organic Carbon“ (dále jen TOC), tedy veškerý organický uhlík. Výzkumné centrum AdMaS nabízí možnost využití TOC analyzéru Shimadzu TOC-LCSH/CPH (PC controlled model) s přídavným modulem SSM.
Klíčovým a už standardním ukazatelem podílu organických látek je ztráta žíháním, kterou může nahradit výstup z termogravimetrie (Zařízení TA Instruments Discovery Q550 níže), která standardně poskytuje informace o podílu vlhkosti, popelovin a spalitelných složek.

Stanovení TOC

Pomocí 2 pecí výše uvedeného analyzéru s doplňkovým modulem byly na vzorcích o hmotnosti okolo 1 g (pro vstupní i výstupní materiály) stanoveny podíly celkového a anorganického uhlíku, z nichž je následně pomocí vztahu 5.13 [135] možné stanovit celkový organický uhlík.

$$TOC = TC - IC \ [\%] \tag{5.13}$$

Kde TC (total carbon) je celkový uhlík v [%], IC (inorganic carbon) je anorganický uhlík v [%] a TOC (total organic carbon) je stanovovaný celkový organický uhlík.
Je uváděno, že pyrolýza obecně nemá výrazný vliv na podíl uhlíku ve výstupním biocharu, i když některé zdroje zmiňují jeho snížení [130].

Stanovení ZŽ

V oboru čistírenství je často sledován podíl organických a minerálních látek v ČK pomocí ukazatele „ztráta žíháním“ (ZŽ / LOI) Ztráta žíháním principem vychází z měření hmotností vzorku před a po vyžíhání (shoření / vyprchání organických látek). V tomto konkrétním případě byly hodnoty ztráty žíháním získány přímo od ČOV poskytující vzorky ČK. Tam ovšem ke stanovení došlo způsobem, který respektuje následující vztah. č. 3. Ten je totiž platný jak pro automatické měřící váhy, tak pro laboratorní manuální stanovení.

$$ZŽ = \frac{Mvst - Mvyst}{Mvst} * 100 \ [\%] \tag{5.14}$$

Kde ZŽ je ztráta žíháním [%], Mvst je hmotnost vstupního vzorku [g] a Mvyst je hmotnost výstupního vyžíhaného vzorku [g]. Nelze ovšem opomenout, že data získaná pomocí termogravimetrické analýzy (TA Instruments Discovery Q55O) automaticky zahrnují výstupní

data typu ZŽ. Přístroj TA Instruments Discovery Q55O využívá tzv. „heating rate“, tedy rychlosti ohřevu 10°C/min z laboratorní teploty na 1000°C v proudu vzduchu (průtok 60 ml/min). Do cca 200°C pak odchází vlhkost, mezi ca 200 až 600 °C degraduje hlavně organická část a některé minerální sloučeniny, následně pak některé uhličitany (Ca, Mg).

5.3.3. Sušina

Podíl sušiny ve vstupním i výstupním pevném materiálu je velice podstatným ukazatelem ať už s ohledem na výhřevnost a ostatní vlastnosti výstupního produktu, tak i s ohledem na průběh samotného procesu MP. Obsah vody v ČK, resp. ve vstupní směsi je totiž pro pyrolýzní proces vhodné udržovat na optimálně nízké hodnotě. V případě vysoké vlhkosti dochází v první fázi procesu hlavně k nadměrnému odparu obsažené vody. Podíl vody a oleje ve vzniklém kondenzátu následně odpovídá této skutečnosti. Problém obsahu vody v kondenzátu souvisí jak s energeticky náročnou separací vody sušením před jeho zpracováním, tak i s technicky náročnou separací vody od kondenzovaných olejů. Na druhou stranu ale voda jako dielektrikum ohřívá svoje okolí, což znamená, že při její absenci je žádoucí složkou zpracovávaného materiálu jiný absorbent mikrovlnného záření – např. tzv. katalyzátor (případně pouze absorbent mikrovlnného záření). Informace o podílu sušiny ve vstupních a výstupních materiálech byly v laboratořích AdMaS získávány pomocí sušících vah (při tep. do 105°C) a pomocí termogravimetrie (TA Instruments Discovery Q55O), ale i od samotných ČOV, které ČK poskytovaly. Data poskytnutá ČOV ale obvykle byla spíše orientační, protože ČK byl následně ještě upraven. Přesnější informace poskytovaly výsledky získané v laboratořích. Podobně jako při stanovení ZŽ vychází principem i stanovení sušiny ze sledování a porovnání hmotností surového a vysušeného vzorku (po ustálení hmotnosti). Přesto, že sušící váhy vyhodnotí podíl sušiny zcela automaticky, lze popsat vztah pro jeho stanovení takto:

$$Podíl\ sušiny = \frac{Msuš}{Msur} * 100\ [\%] \tag{5.15}$$

Kde Msuš je hmotnost vzorku vysušeného do ustálení [g] a Msur je hmotnost vlhkého surového vstupního vzorku [g].

5.3.4. Sledování bilancí těžkých kovů

Otázka bilnací TK v ČK a biocharu může být hodnocena různými způsoby. V laboratořích AdMaS byla zavedena metodika, která vychází ze vztahu 5.16, který sleduje rozdíl mezi koncentrací TK ve výluhu v lučavce královské a koncentrací TK ve vodném výluhu. Zmiňovaným rozdílem je podíl fixovaných TK [136]. Tento sytém sledování TK je určitou alternativou k jiným, často náročnějším metodám využívaným jinde.

$$HMfix\ =\ HMar - HMw\ [mg/kg] \tag{5.16}$$

Kde je HMar koncentrace TK ve výluhu v lučavce královské, HMw koncentrace TK ve výluhu ve vodě a je HMfix podíl konkrétního fixovaného TK v [mg/g] [136].

a) Činidla a postupy pro stanovení koncentrací těžkých kovů

Sledování bilancí TK v materiálu před a po pyrolýzním procesu vyžadovalo zavedení vlastní metodiky využívající jako vstupní data koncentrace jednotlivých TK ve vodných a kyselinových výluzích. Pro stanovení hodnot těchto koncentrací byly využity tyto činidla a postupy:

Chemikálie
Za účelem kalibrace AMA (advanced mercury analyzer) a AAS (atomic absorption spectrometer) bylo využito referenčního roztoku ASTASOL ® s koncentrací sledovaného kovu 10000 ± 002 mg/l v 5% HNO_3, od Analytika s.r.o.., ČR.

Příprava vzorků vodných výluhů
10 g vzorku biocharu, či ČK bylo namleto a třepáním smícháno se 100 ml destilované vody v uzavřené nádobě pomocí třepačky (LT2, ČR) po dobu 24 hodin. Po 24 h extrakci byl roztok přefiltrován a následně zředěn s destilovanou vodou v poměru 1 : 4. Následovala analýza roztoku.

Příprava vzorků kyselinových výluhů
10 g vzorku biocharu, či ČK bylo namleto a smícháno s 60 ml lučavky královské (HCl:HNO_3 3:1). Následně byl roztok vařen po dobu 2 h a poté zchlazen. Před analýzou byl získaný roztok zředěn destilovanou vodou v poměru 1 : 8.

Instrumentace
Analýza koncentrací jednotlivých TK, tedy As, Cd, Cr, Cu, Pb a Zn (Hg a Ni v počátku první série pokusů neanalyzovány) ve získaných vzorcích byla provedena pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermální atomizací ZEEnit 60 (Analytik Jena, Německo) s korekcí pozadí Zeeman a dutou katodovou lampou (Photron , Austrálie). Parametry měření teplotního programu a použité vlnové délky jsou uvedeny v Tab. 5.2 níže. Dalšími podmínkami byly grafitová kyveta s plošinou se šířkou štěrbiny 0,2 - 0,8 nm, použitý proud 3-8 mA a vstřikovaný objem 20 μl. Všechny získané výsledky jsou průměry ze tří samostatných nezávislých stanovení, z nichž každá byla měřena atomovým absorpčním spektrometrem pětkrát.

Tab. 5.2 Tepelné programy pro stanovení vybraných TK

Kov	Vlnová dl.	Sušení 1/2/3	Pyrolýza	Atomizace	Čištění
	[νμ]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
As	193,7	90/100/110	1000	2200	2400
Cd	228,8	90/105/110	500	1500	2300
Cr	357,9	90/110/120	1000	2100	2400
Cu	324,8	90/110/130	1000	1800	2300
Pb	283,3	90/100/110	1100	2000	2300
Zn	213,9	90/105/120	600	1800	2300

Rtuť byla analyzována na atomovém absorpčním spektrometru Advanced Mercury Analyzer AMA 254 (Altec, s. r. o., Czech Republic) při vlnové délce 253,65 nm za podmínek, které jsou uvedeny v tabulce Tab. 5.3 níže.

Tab. 5.3 Teplotní módy AMA 254

Proces	Sušení	Rozklad	Čekání
	[°C]	[°C]	[s]
Čištění	60	120	45
Prázdné	60	60	45
Kalibrace	60	120	45
Stanovení	10	200	50

Metodika posuzování bilancí TK v materiálu před a po procesu využívající jako vstupní data hodnoty stanovené pomocí výše uvedených postupů je popsána v následující kapitole.

b) Principy sledování těžkých kovů

Na sledování obsahu TK v biocharu ve vztahu k životnímu prostředí a případné zemědělské aplikaci lze nahlížet z více perspektiv souvisejících s jejich bilancemi před a po pyrolýze. Tyto úhly pohledu je možné dělit např. na tyto:

- redukce hmotnosti a objemu granulátu před a po pyrolýze;
- biologická dostupnost TK (stanovení pomocí vodných výluhů);
- celková koncentrace TK (stanovení pomocí kyselinových výluhů);
- fixované TK (rozdíl vodných a kyselinových výluhů).

c) Metodika sledování těžkých kovů publikovaná v zahraničí

S výše uvedeným systémem sledování TK v ČK před a po pyrolýze úzce souvisí zvláštní metodika, která byla vyvinuta a použita při výzkumu v laboratořích AdMaS. Metodika využívá porovnávání kyselinových a vodných výluhů TK a v odborném prostředí vědeckého impaktovaného časopisu Desalination and Water Treatment [137] byla publikována v této podobě:

Postup stanovení jednotlivých sledovaných ukazatelů:

Hmotnost vstupních vzorků ČK pro malou "full-scale" pyrolýzní jednotku byla zvážena a následně byla stanovena hmotnost biologicky dostupných TK ($BAHM_{SS}$) ve vstupní dávce připraveného ČK, pomocí následujícího vztahu:

$$BAHM_{SS} = C_{SSW} \cdot SS_{IN}[mg] \tag{5.17}$$

Kde $BAHM_{SS}$ představuje biologicky dostupné TK v ČK [mg], C_{SSW} je koncentrace biologicky dostupných TK ve vzorku ČK stanovená pomocí výluhu ve vodě [mg/kg] a SS_{IN} je hmotnost vstupní dávky připraveného ČK [kg] do dávkového reaktoru.

Celkový obsah TK ve vzorku ČK před MP (THM_{SS}) byl stanoven pomocí využití následujícího vztahu:

$$\mathrm{THM_{SS}} = \mathrm{C_{SSAR}} \cdot \mathrm{SS_{IN}}[\mathrm{mg}] \tag{5.18}$$

Kde THM_{SS} in [mg] vyjadřuje celkové TK ve vstupní dávce ČK a C_{SSAR} celkovou koncentraci TK ve vstupním ČK stanovenou pomocí výluhu v lučavce královské. Takto stanovený ukazatel

THM_{SS} je dále uvažován jako celkový obsah (tedy 100 %) TK vstupujících do systému. Viz grafické znázornění na Obr. 5.4.

Biologicky dostupné TK v biocharu ($BAHM_{BC}$), tedy po MP byly stanoveny pomocí následujícího vztahu 5.19:

$$BAHM_{BC} = C_{BCW} \cdot BC_{OUT}[mg] \quad (5.19)$$

Kde $BAHM_{BC}$ [mg] představuje množství biologicky dostupných TK v biocharu po MP, C_{BCW} koncentraci TK v biocharu stanovenou pomocí vodného výluhu [mg/kg] a BC_{OUT} výstupní hmotnost biocharu [kg], která byla pomocí MP dosažena (tzn. zredukovaná hmotnost granulátu).

Celkový obsah TK v biocharu (THM_{BC}) po MP byl stanoven pomocí vztahu 5.20, uvedeného zde níže:

$$THM_{BC} = C_{BCAR} \cdot BC_{OUT}[mg] \quad (5.20)$$

Kde THM_{BC} [mg] vyjadřuje celkovou hmotnost TK v biocharu po MP, C_{BCAR} je koncentrace TK v biocharu po MP stanovená pomocí výluhu v lučavce královské [mg/kg] a BC_{OUT} výstupní hmotnost biocharu [kg]

Jedním z ukazatelů, od kterých se očekává hlavní možnost posouzení efektu MP na bilance TK v materiálu je HM_{FIXSS} představující hmotnost fixovaných TK ve vstupním ČK. TK fixované ve vstupním ČK HM_{FIXSS} byly stanoveny pomocí vztahu 5.21 níže:

$$HM_{FIXSS} = THM_{SS}\text{-}BAHM_{SS}[mg] \quad (5.21)$$

Kde jsou THM_{SS} a $BAHM_{SS}$ hodnoty dílčích ukazatelů, jejichž popis a metody jsou uvedeny výše.

Dalším z klíčových ukazatelů pro posouzení je HM_{FIXBC}, tedy hmotnost TK fixovaných v biocharu po MP, jehož hodnoty byly stanoveny pomocí vztahu 5.22:

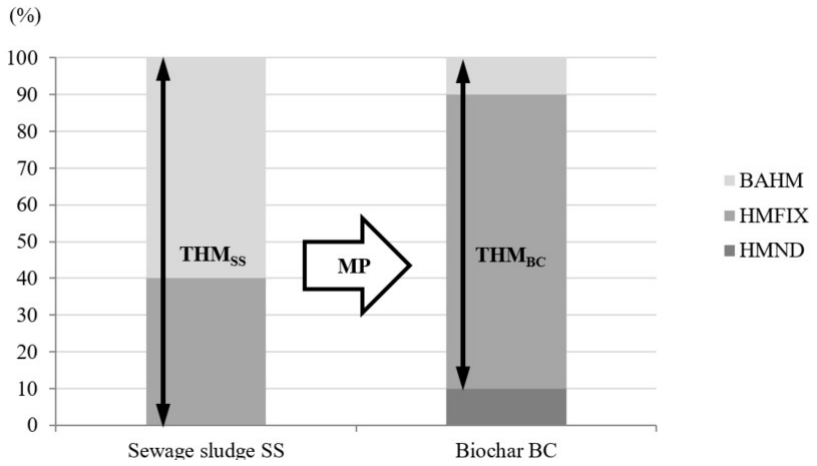
$$HM_{FIXBC} = THM_{BC}\text{-}BAHM_{BC}[mg] \quad (5.22)$$

Podobě jako u předchozího ukazatele fixovaných TK ve vstupním ČK jsou již jednotlivé dílčí ukazatele a jejich způsob stanovení popsány výše.

Poslední z ukazatelů užitých v nové metodice sledování TK je HM_{ND}, představující TK, které nebyly detekovány v biocharu. Výpočtový vztah pro stanovení hodnoty tohoto ukazatele v [mg] je tento:

$$HM_{ND} = THM_{SS}\text{-}THM_{BC}[mg] \quad (5.23)$$

Výše uvedená metodika stanovení bilancí TK po MP koresponduje s grafickým znázorněním na Obr. 5.4 níže.



Obr. 5.4 Schéma transformace TK před (SS) a po pyrolýze (BC) [137]

Transformace TK pomocí MP je znázorněna na Obr. 5.4 výše pomocí 2 sloupců. Levý sloupec představuje podíl jednotlivých TK v materiálu před pyrolýzním procesem a pravý sloupec představuje transformaci TK do jiných forem po MP. Graf interpretuje biologicky dostupné TK stanovené pomocí vodného výluhu (BAHM), TK celkové pomocí výluhu v lučavce královské (THM) a TK nedetekované (HMND), které byly stanoveny rozdílem sledovaných celkových hmotností před a po procesu MP v souladu se vztahem 5.23.

Z výše uvedeného vyplývá, že zavedená metodika automaticky počítá s možností přestupu některých v ČK obsažených TK do pyrolýzních výparů (předpoklad u Hg), se kterými odejdou ze systému, nebo s transformací do jiných nedetekovatelných forem.

Více vysvětlení k popisu Obr. 5.4, viz Obr. 6.12 a příslušný komentář.

d) Výchozí metodika sledování těžkých kovů

S výše uvedenou zavedenou metodikou souvisí realizovaný přístup vyhodnocení, který může být pro domácí prostředí interpretován i jiným způsobem, uvedeným zde níže. Tento způsob napomáhá snadněji vysvětlit přístup ke sledování bilancí TK před a po pyrolýze. Značení v popisu zde níže je v závorkách doplněno značením použitým ve výše uvedeném systému značení využitém v publikované metodice v zahraničí.

Redukce biologicky dostupných TK pyrolýzou vychází z koncentrace biologicky dostupných TK, která přímo odpovídá koncentraci stanovené pomocí vodných výluhů. Efekt pyrolýzy na redukci biologicky dostupných TK je pak vhodné vyjádřit pomocí rozdílů vodných výluhů před a po pyrolýze. Získané hodnoty biologické dostupnosti poukazují na TK, které jsou přístupné rostlinám. Po pyrolýze je většinou koncentrace biologicky dostupných TK v biocharu nižší než ve vstupním granulátu. Zmíněné procentuální vyjádření redukce biologické dostupnosti TK pomocí pyrolýzy bylo stanovováno podle následujícího vztahu, ve kterém jsou přímo zohledněny hmotnostní bilance:

$$Redukce\ TK_{BD} = \frac{TK_{BDvstup} - TK_{BDvýstup}}{TK_{BDvstup}} .100\ [\%] \qquad (5.24)$$

kde:

$TK_{BDvstup}$... ($BAHM_{SS}$) hmotnost biologicky dostupných TK ve vstupním granulátu [mg]

$TK_{BDvýstup}$... ($BAHM_{BC}$) hmotnost biologicky dostupných TK ve výstupním biocharu [mg]

Biologicky dostupné TK lze sledovat i pouze v rámci porovnání jejich koncentrací (z vodných výluhů) před a po procesu MP. Závěry z takového vyhodnocení však vzhledem k redukci objemu a hmotnosti granulátu procesem mohou být zavádějící a za průkazné budiž považovány výsledky zohledňující tuto redukci.

Celkový obsah TK, či celková koncentrace TK je sledován jak u vstupního granulátu tak u výstupního biocharu. Celková koncentrace TK v biocharu byla stanovena pomocí výluhu v lučavce královské. Celkové množství (hmotnostně) TK, stanovené použitými metodami může být před a po pyrolýze podobné. Případný rozdíl může poukazovat na TK, které nebyly identifikovány použitými metodami. Celkový obsah TK v daném vzorku byl stanoven vynásobením koncentrace stanovené pomocí výluhu v lučavce královské hmotností vzorku. Jedná se o dílčí krok, který nevyžaduje popis rovnicí.

Podíl odstraněných TK - hmotnostní (případně procentuální) podíl výše uvedených celkových TK (kyselinový výluh v lučavce královské) může poukazovat na nepříliš pravděpodobou přeměnu TK na jiné prvky, případně na to, zda neunikly některé TK ze systému společně s odtahovanými parami, nebo na jiné neznámé možnosti. Tento rozdíl lze v souladu s použitou výchozí metodikou označovat jako TK, které byly ze systému odstraněny. Stanovení bylo provedeno podle vztahu 5.25:

$$TK_{odstraněné} = TK_{LKvstup} - TK_{LKvýstup}\ [mg] \tag{5.25}$$

kde:

$TK_{LKvstup}$... (THM_{SS}) totální / celková hmotnost TK ve vstupním granulátu stanovena pomocí výluhu v lučavce královské [mg]

$TK_{LKvýstup}$... (THM_{BC}) totální / celková hmotnost TK ve výstupním biocharu stanovena pomocí výluhu v lučavce královské [mg]

Fixované TK v granulátu lze sledovat podobně jako biologicky dostupné TK v rámci porovnání jejich koncentrací (případně hmotností) před a po procesu. Z toho plynoucí závěry mohou být zavádějící stejně jako v případě takového vyhodnocení u TK biologicky dostupných. Celková koncentrace TK v biocharu byla stanovena pomocí výluhu v lučavce královské a TK biologicky dostupné byly stanoveny pomocí vodného výluhu. Pro orientační posouzení je pak následně možné aplikovat vztah, který poskytuje určitou představu o obsahu TK zajištěných v biocharu, ale i v granulátu před pyrolýzou:

$$TK_{FIX} = TK_{LK} - TK_{BD}\ [ng/g] \tag{5.26}$$

kde:

TK_{FIX}... koncentrace TK fixovaných ve vstupním, či výstupním granulátu [ng/g]

TK_{LK} ... (C_{SSAR}, C_{BCAR})koncentrace TK z totálního rozkladu lučavkou královskou [mg/g]

TK_{BD} ... (C_{SSW}, C_{BCW}) koncentrace TK biologicky dostupných z vodného výluhu [mg/g]

Výše uvedený vztah pro stanovení obsahu fixovaných TK v biocharu je možné označit za základní rovnici pro hodnocení fixovaných nedostupných TK v ČK, či biocharu. Tímto stanovením získané hodnoty však nezohledňují rozdíl mezi vstupním a výstupním materiálem, tedy efekt pyrolýzního procesu na fixaci TK.

Zvýšení fixace TK pomocí MP – je možné stanovit pomocí rozdílů vodných a kyselinových výluhů, jak uvádí vztah 5.27. Na rozdíl od prvotních orientačních vyhodnocení je však vhodné porovnat tyto fixované TK u vstupního a výstupního granulátu. Z teoretického hlediska lze pak tyto (např. také procentuálně vyjádřené) hodnoty označovat jako TK, které jsou pomocí pyrolýzního procesu skutečně fixovány ve výstupním biocharu. Z důvodu reprezentativnosti výstupů má význam sledovat tyto fixované TK pouze na základě hmotnostních bilancí skutečného množství TK obsaženého v daném vzorku v souladu se vztahem 5.27:

$$Zvýšení\ fixace\ TK = \frac{TK_{FIXvýstup}}{TK_{FIXvstup}} .100\ [\%] \tag{5.27}$$

kde:

$TK_{FIXvstup}$... (HM_{FIXSS})hmotnost fixovaných TK ve vstupním granulátu, stanovená pomocí vztahu 5.21 [mg]

$TK_{FIXvýstup}$... (HM_{FIXBC})hmotnost fixovaných TK ve výstupním biocharu, stanovená pomocí vztahu 5.22 [mg]

Množství dat získaných ze spektroskopické analýzy výluhů TK vyžadovalo ke zpracování využití tabulek, jejichž bylo formulováno do řady dalších tabulek (viz kap. 6.2.1)

e) BCR sekvenční extrakce

Jedním z rozšířených způsobů sledování bilancí TK v materiálu je hodnocení dle Commission of the European Communities Bureau of Reference (BCR) takzvanou 3-krokovou sekvenční extrakcí [18][19][20][21][22], tento způsob sledování TK a s nimi spojených rizik vychází z koncentrací TK sledovaných v roztocích získaných luhováním materiálu v několika činidlech. Jedná se o detailnější a pokročilejší systém, který může být brán jako alternativa k metodě užité v laboratoři AdMaS uvedené v kapitole 5.3.4. BCR sekvenční extrakce porovnává 4 různé frakce vyluhovaných TK. Jsou to konkrétně tyto:

- F1 TK rozpustné (v kyselině) a vyměnitelné kovy, biologicky dostupné TK [19][20][138]. Frakce F1 je pravděpodobně ovlivnitelná iontovým složením ve vodě a sorpčními a desorpčními procesy. Tato frakce je v půdním prostředí dostupná rostlinám [21].
- F2 Uhličitany, oxidy a redukovatelné , biologicky dostupné [19], redukovatelná frakce TK vázaná na oxidy železa a manganu [138]. Tato frakce je v anoxických podmínkách termodynamicky nestabilní. Podobně jako F1 i F2 je v půdním prostředí dostupná rostlinám [21].
- F3 Kovy vázané na organické látky, oxidovatelné a sulfidové kovy, dostupné v kyselém, nebo oxidativním prostředí [19]. Tyto kovy mohou být v oxidativních podmínkách uvolňovány. F3 je označována jako frakce s potenciálním efektem [21].
- F4 Zbytkové kovy, jako jsou křemičitany, nevyluhovatelné, nedostupné [19], které lze stanovit pomocí rozdílu 100 % a součtu ostatních frakcí [138]. Jediná frakce označovaná jako stabilní je právě F4, protože její TK jsou ukotveny v krystalické stavbě pevných látek [21].

Vztah 5.28 udává faktor potencionálního ekologického rizika [19][21]:

$$ER = \frac{F1+F2+F3}{F4} \tag{5.28}$$

Úrovně rizikového faktoru ER jsou klasifikovány jako nízké riziko, mírné riziko, riziko vyžadující pozornost, vysoké riziko a velmi vysoké riziko. Jednotlivé klasifikace pak nabývají hodnot ≤ 40, 40-80, 80-160, 160-320 a > 320.

S využitím BCR extrakce lze stanovit rovněž index potencionálního ekologického rizika RI, který se stanovuje z celkových koncentrací TK a používá se k posouzení ekologických rizik spojených s rozličnými TK [19][20]. Je uváděno, že s rostoucí procesní teplotou se transformují TK z F1 a F2 do F3 a F4, čímž dochází k poklesu podílu TK v biologicky dostupných frakcích [22].

K tématice obsahu významných polutantů – TK v ČK lze přistupovat z řady perspektiv, se kterými korespondují jednotlivé sledované a porovnávané ukazatele v kapitolách zde níže. Ty využívají v první řadě pouze porovnávání hodnot kyselinových a vodných výluhů. V oboru rozšířenější metoda je analýza jednotlivých frakcí ze 3 krokové sekvenční extrakce BCR, nebo pak např. starší metoda dle Tessiera využívající v principu stejné rozdělení frakcí jako BCR a však ještě podrobněji, neboť frakce F1 je podle Tessiera dělena ještě na další 2 frakce (frakce TK vázané na uhličitany a frakce vázané na oxidy Fe a Mn, kter0 jsou ovšem u BCR uváděny i v F2). Metoda vyhodnocení dle Tessiera tedy zahrnuje 5 frakcí (F1 – F5). Tato metoda je však výzkumným týmem Huang a kol. označována jako nepřesná [21].

Metoda BCR sekvenční extrakce nebyla během výzkumu na centru AdMaS doposud použitá. Její využití je uvažováno v budoucnu. S dosavadním výzkumem je možné porovnat závěry z BCR metody se závěry plynoucími z metody využívající vodné a kyselinové výluhy, která byla v rámci výzkumu pod centrem AdMaS použita.

5.3.5. Analýza povrchu a pórů

Některé zdroje uvádějí, že jednou z charakteristických vlastností biocharu získaného pomocí MP je větší povrchová plocha pórů, než nabízí biochar získaný konvenčním ohřevem [109][139]. Zjištění z jiného výzkumu poukazují na přímou úměru mezi procesní teplotou a povrchovou plochou mikropórů produkovaného biocharu [47][139].

Povrchová plocha pórů biocharu S_{BET} [m^2/g] je zásadním ukazatelem a byla měřena metodou BET (Brunauer, Emmett, Teller) pomocí plynové adsorpce na zařízení Quantachrome Nova 3200e (Obr. 5.5) s využitím softwaru NovaWin a při využití následující charakteristiky procesu analýzy: Analytický plyn: Dusík, tlak. tolerance adsorpce/desorpce: 0,050/0,050, čas equilibria adsorbce/desorbce: 240/240 s, čas equilibria výstup adsorbce/desorbce: 480/480 s, teplota -195,8 °C.

Obr. 5.5 Quantachrome Nova 3200e [140]

Pro analýzu specifického povrchu bylo změřeno a posouzeno pět bodů použitím multi-bodové BET metody. Pro metodu analýzy velikosti pórů bylo použito BJH. Pro adsorpci 24 bodů a pro desorpci bylo měřeno 38 bodů. Všechny vzorky byly pečlivě odplyňovány ve vakuové sušičce po dobu nejméně 24 hodin při teplotě 50 °C.
Hlavními 2 výstupy z BET povrchové analýzy jsou informace o celkovém povrchu vnitřních pórů biocharu a jejich distribuce ve smyslu jejich velikosti. Některé tyto výstupy jsou přehledně prezentovány v kapitole 6.2.3. níže.
Více k teorii o stanovení povrchů vnitřních pórů, jejich velikosti a distribuci viz kap. 3.11.4.

5.3.6. Výhřevnost

Jak pro sušený ČK před pyrolýzním procesem, tak pro vyprodukovaný biochar je výhřevnost nejzásadnějším ukazatelem v případě, že se jedná o energetickém využití těchto materiálů. Bylo tedy nezbytné zajištění palivových zkoušek. Stanovení spáleného tepla bylo provedeno ve výzkumném centru AdMaS. Zkoušky byly provedeny v souladu s normou *ČSN EN ISO 1716:2010* pomocí poloautomatického přístroje IKA C 200 (Obr. 5.6) při standardních laboratorních podmínkách.

Obr. 5.6 Přístroj IKA C 200 pro stanovení hodnot spalného tepla ČK

Z jednotlivých vzorků bylo odebráno množství potřebné pro stanovení 5 hodnot spalného tepla. Odebrané vzorky byly rozmělněny v třecích miskách na prach, z nějž bylo vždy pro účely jednotlivých zkoušek odebráno množství v rozmezí 0,4 - 0,8 g do kelímku upevněného v držáku vzorku uvnitř kalorimetrické bomby. Vzorek byl propojen bavlněnou nití se zapalovacím okruhem držáku. Sestava vzorku s držákem byla umístěna do kalorimetrické bomby, která byla následně uzavřena a natlakována kyslíkem na 34 bar. Bomba byla umístěna do kalorimetrické tepelně izolované nádoby naplněné stanoveným množstvím demineralizované vody. Při stálém a intenzivním míchání vody v nádobě byla po 3 minuty sledována teplota vody až do jejího ustálení na konstantní hodnotě. Následně byl zapalovacím okruhem vzorek v bombě zapálen. Ze změny teploty v kalorimetrické nádobě v důsledku spalování vzorku byla stanovena hodnota spalného tepla. Výsledek je stanoven průměrem ze tří hodnot stanovení spalného tepla.

6. VÝSLEDKY A VYHODNOCENÍ

Data, získaná pomocí zmiňovaných analytických metod jsou v této kapitole děleny do subkapitol tak, aby do jisté míry respektovaly členění použitých analytických metod v kap. 5.3., které z důvodu rozsahu popisují detailně hlavně metody, které nejsou běžnou rutinou. Z toho důvodu zde níže budou následující kapitoly děleny členitěji.

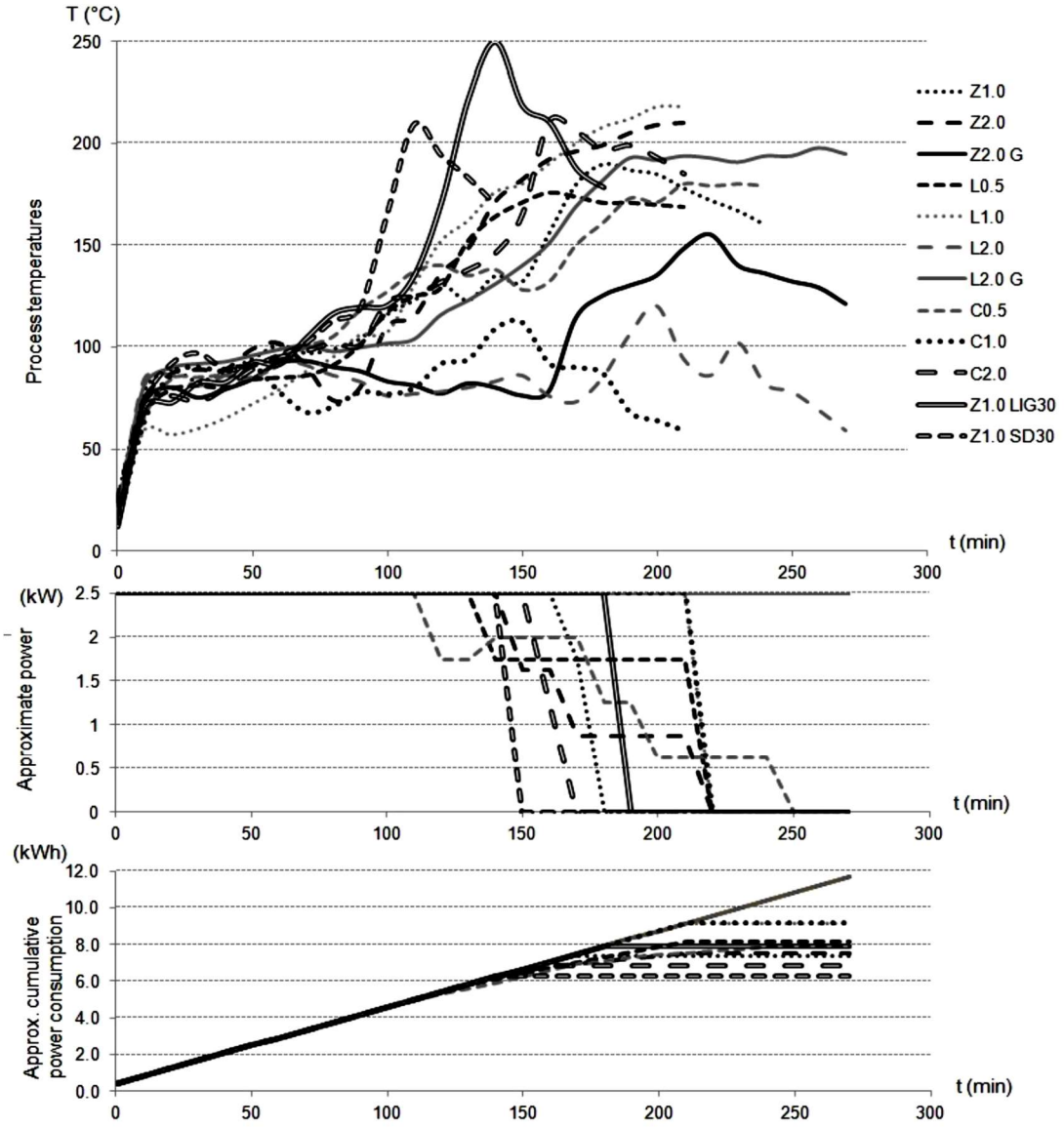
V průběhu výzkumu byla prováděná většina měření vícenásobně s cílem eliminovat chybu měření. Nutností totiž bylo brát ohled na heterogenitu zkoumaného materiálu. Efekt heterogenity byl v některých případech eliminován skutečností, že byl využíván systém odpovídající prakticky full-scale provozu mikrovlnného reaktoru, nicméně i přes to nelze vyloučit zkreslení tímto a jinými faktory. Skupina STRUBIAS dokonce uvádí, že při vyhodnocování výsledků jiných pyrolýzních procesů docházelo k chybám v úrovni 20 – 460 % [23].

6.1. Průběh procesu

Při zpracování ČK v reaktoru MP byly v průběžně v čase sledovány jako hlavní ukazatele procesní teplota a tlak, které mohou napovědět mnoho o probíhajících termochemických dějích. Základním výchozím sledovaným ukazatelem v průběhu procesu byla teplota. V závislosti na jejím vývoji byly řízeny další procesní podmínky.

Průběh procesu MP závisí na mnoha faktorech. Jednotlivé proměnné se projevují na jednotlivých sledovaných parametrech. Takové vztahy jsou patrné v grafu (Obr. 6.1 níže), kde je reakce vývoje procesních teplot na regulaci příkonu magnetronu v řadě případů zřetelná. Zmiňovaný graf je maximálním možným shrnutím průběhu procesu MP v jednom grafickém znázorněním. Je zde níže uveden jako příklad. V následujících kapitolách jsou jednotlivé ukazatele graficky popisovány a komentovány individuálně.

Poznámka: Graf (Obr. 6.1) níže záměrně nerespektuje standardní formátování této dizertační práce. Jedná se přímo o graf, který byl v dané impaktované publikaci [136] v této podobě publikován a na vyžádání recenzentů doplněn o spodní polovinu uvádějící příkon el. energie a nepřímo tak i energetickou náročnost procesu.

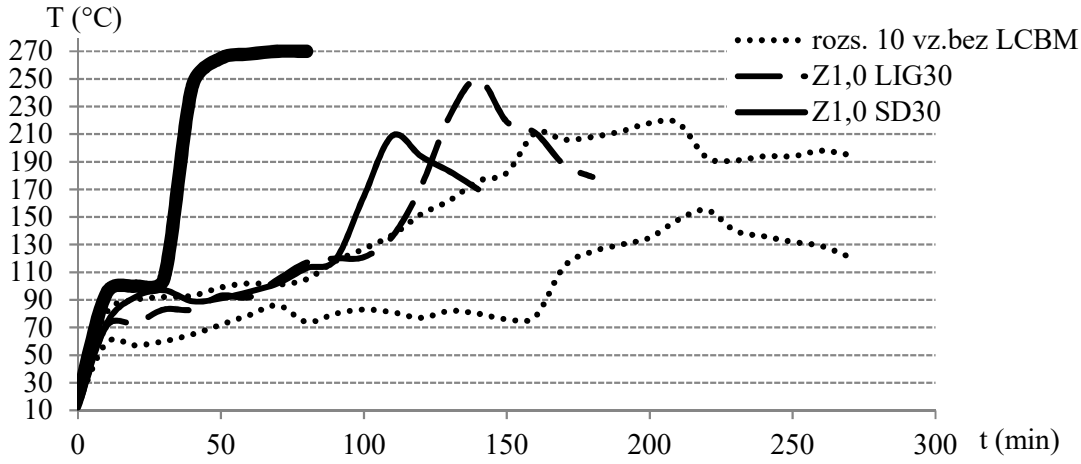


Obr. 6.1 Průběh procesních teplot a příkonu magnetronu [136]

Graf (Obr. 6.1) výše je zde uvedený jako příklad, jak mohou mezi sebou korelovat jednotlivé proměnné sledovaného procesu. V kapitolách níže jsou vztahy mezi jednotlivými proměnnými popsány detailněji, a to např. vztah mezi příměsí lignocelulózní biomasy a vývojem procesních teplot, reakce vývoje teplot na regulaci příkonu, vývoj tlaku v závislosti na teplotě a jinak.

6.1.1. Procesní teplota

Jak již bylo naznačeno, nejdůležitější parametr pro řízení a vyhodnocení průběhu procesu MP je procesní teplota sledovaná v čase. V závislosti na jejím vývoji je totiž vhodné proces řídit, a to jak kvůli bezpečnosti (příliš vysoká teplota), tak z důvodu cílených parametrů výstupních složek, ale i kvůli optimalizaci energetické náročnosti procesu. Reakce zpracovávaného materiálu na expozici mikrovlnnému záření totiž souvisí s vývojem teplot v průběhu procesu.



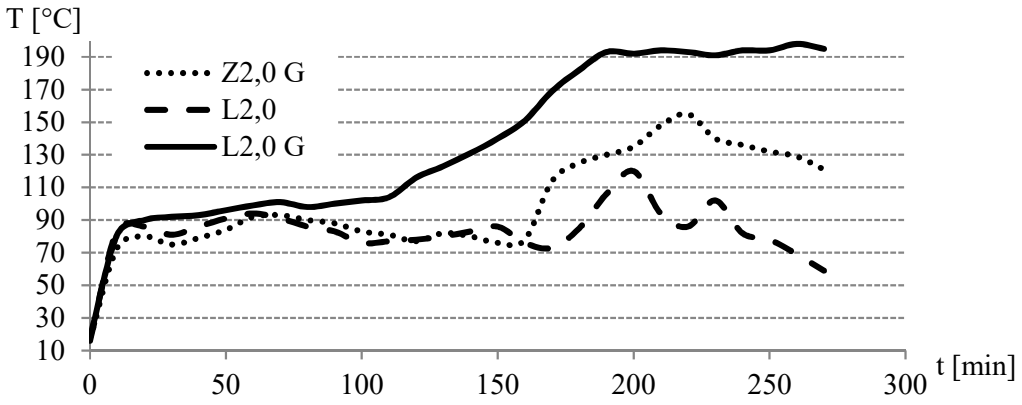
Obr. 6.2 Průběh procesních teplot MP VUT v Brně – AdMaS

Výše uvedený graf (Obr. 6.2) znázorňuje průběh procesních teplot během zpracování lignocelulózní biomasy (tučná plná čára LCBM) a ČK s přísadami 1,0 % zeolitu a 30,0 % ligninu (Z1,0 LIG30), 1,0 % zeolitu a 30,0 % dřevěného prachu (Z1,0 SD30). Graf je doplněn křivkami mezi kterými se pohybovaly procesní teploty deseti vzorků bez LCBM přísad. Průběhy křivek napovídají, že zpracování těchto rozdílných materiálů vykazuje v jednotlivých krocích jistou podobnost. Hlavním rozdílem je procesní čas, nebo v souvislostech jinak řečeno vyšší rychlost ohřevu lignocelulózní biomasy (s příměsí zeolitu Purmol 13). Tato tématika je detailně rozebrána v následujících podkapitolách.

a) Procesní teplota – peletizovaný kal z ČOV 1 (1. série pokusů)

Sledování vývoje procesní teploty v čase u první série pokusů spolu s její evidencí získaných dat poskytlo následující grafy. V zájmu omezení rozsahu práce jsou získaná data vybrána a členěna do grafů níže v kombinacích nabízejících určitou vypovídající schopnost.

Vzorky s nejdelším procesním časem



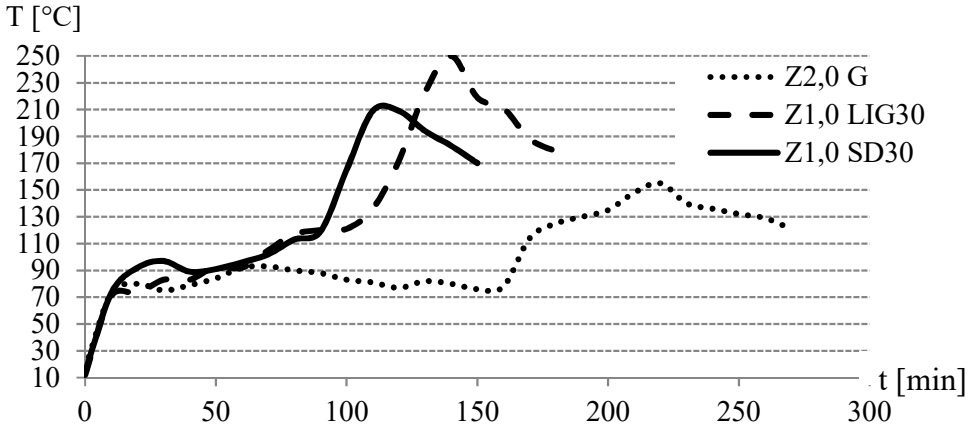
Obr. 6.3 Průběh procesních teplot pokusů s nejdelším procesním časem (ČOV 1)

Graf (Obr. 6.3) výše popisuje průběh procesních teplot peletizovaného ČK s přísadami 2,0 % hm. sušiny zeolitů BL200 (L) a Purmolu 13 (Z), přičemž 2 z uvedených vzorků jsou kontaminovány senem (G) v předpokládané koncentraci pod 1,0 % hm. sušiny. Výše uvedené

pokusy vynikaly nejdelší procesním časem z první série. Vzorek L2,0 G vykazoval nejhladší průběh procesních teplot a znázorněná plná křivka zřetelně koresponduje s tvarem křivky typizované pro lignocelulózní biomasu (Obr. 4.1).

Vzorky s příměsí lignocelulózní biomasy

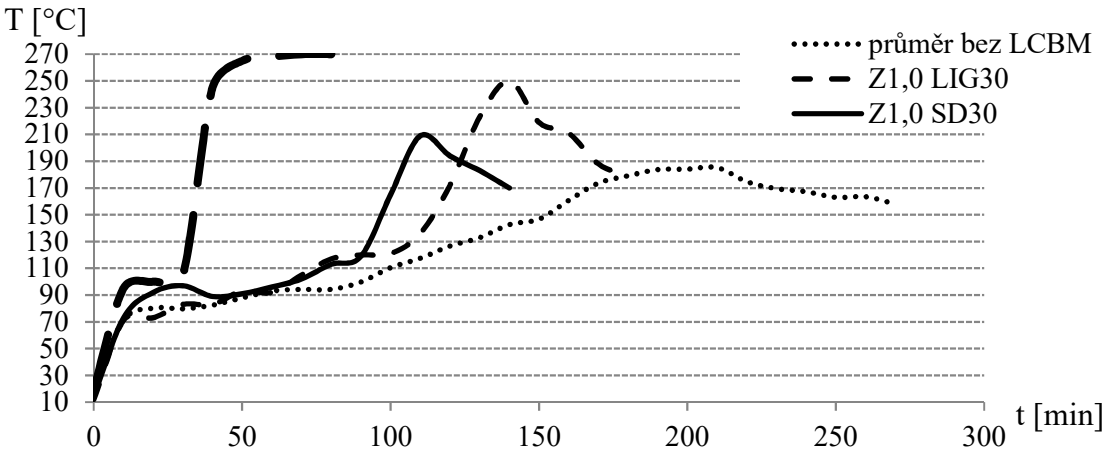
Jelikož je pro zpracování lignocelulózní biomasy pomocí katalytické mikrovlnné depolymerizace již optimalizován zeolit Purmol 13, tedy zeolit podobný ZSM-5, byl právě tento zvolen jako příměs v koncentraci 1,0 % hm. sušiny do 3 vzorků, jejichž procesní teploty jsou graficky znázorněny níže (Obr. 6.4). Jeden ze zmíněných vzorků obsahoval zanedbatelné množství lignocelulózních složek, protože byl při peletizaci nechtěně kontaminován senem (Z2,0G – stejně jako v přechozím grafu Obr. 6.1). Zbývající dva vzorky obsahovaly mimo zeolit i 30% hm. sušiny buď ligninu (Z1,0 LIG30), nebo dřevěných pilin (Z1,0 SD30).



Obr. 6.4 Průběh procesních teplot vzorků s a bez lignocelulózní příměsi (ČOV 1)

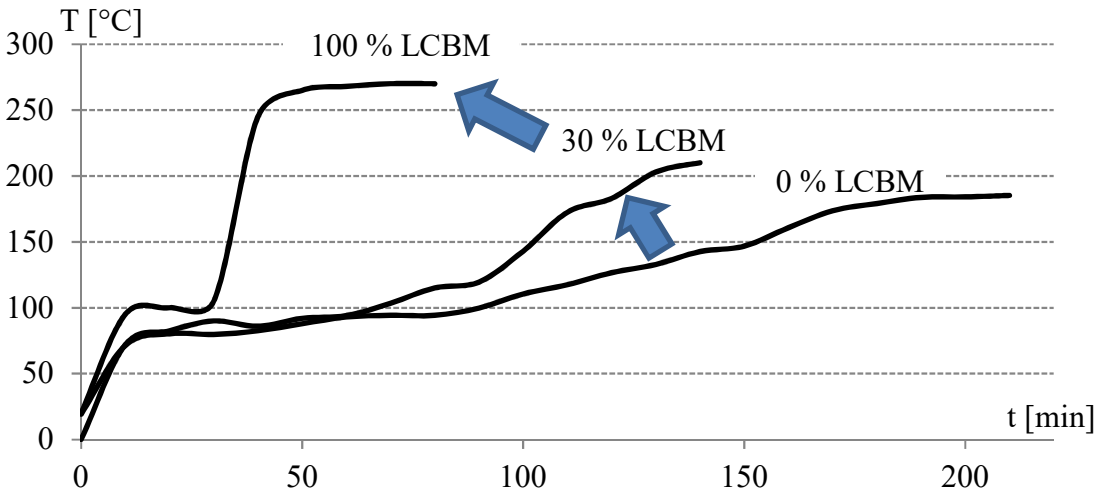
Grafické znázornění průběhu procesních teplot výše (Obr. 6.4) poukazuje na efekt příměsi lignocelulózního typu v podílů 30 % hm. sušiny. Je patrné, že 3 kroky uvedené v grafu (Obr. 4.1) proběhly v případě přidání ligninu, či dřevěných pelet dříve a že v těchto případech jednalo o efektivnější ohřev. Nepochybně tato skutečnost souvisí s vhodností použitého zeolitu pro katalytické krakování lignocelulózních molekulárních řetězců. Ve zmíněném grafu je záměrně vyobrazena pouze jediná křivka teplot pokusu bez lignocelulózní příměsi. Tento uvedený případ totiž díky tomu, že nebyl v průběhu procesu omezen výkon magnetronu, poukazuje na energetickou výhodnost zpracování ČK společně s lignocelulózním materiálem. I přes to, že směs ČK bez těchto přísad obsahovala dvounásobné množství zeolitu typu podobného ZSM-5 (Purmol 13), nárůst procesních teplot nebyl tak radikální jako v případech s lignocelulózními přísadami, jejichž křivky teplot jasně potvrzují možné přiblížení optimalizovanému procesu zpracování dřevních materiálů pomocí mikrovlnné katalytické depolymerizace tak, jak znázorňuje graf - obrázek Obr. 4.1. Prudký nárůst teplot v případě vzorků s lignocelulózní biomasou pravděpodobně zapříčiněný buď exotermickými reakcemi souvisejícími s katalytickým krakováním, nebo prostou podporou mikrovlnného ohřevu absorpcí mikrovln, vedl k tomu, že musel být z bezpečnostních provozních důvodů regulován příkon magnetronu, a to takto: u vzorku s ligninem (Z1,0 LIG30) ve 120 minutách omezení na 50 %, ve 130 minutách magnetron vypnut úplně a zahájení hašení dusíkem, díky čemuž teploty nuceně poklesly. V případě vzorku s pilinami (Z1,0 SD30) bylo nutné výkon omezit pouze

1 x, a to po 100 minutách procesu, kdy byl z obav před podobným vývojem jako s ligninem odstaven magnetron úplně. Doznívající exotermické reakce ještě teplotu dodatečně navýšily ze 165 na 209 °C i přes to, že do systému další energie nepřicházela. Uvedenou tématiku dále popisuje následující graf (Obr. 6.5) níže, ve kterém jsou porovnány průběhy procesních teplot samotné lignocelulózní biomasy (LCBM), vzorků s 30 % příměsí ligninu, či pilin (Z1,0 LIG30 a Z1,0 SD30) a průměrný průběh teplot 10 zbývajících vzorků bez lignocelulózní příměsi.



Obr. 6.5 Průběh procesních teplot vzorků s a bez lignocelulózních přísad (zprůměrováno)

Graf na obrázku Obr. 6.5 jasně poukazuje na 2 skutečnosti, jimiž jsou skutečnost, že s LCBM příměsí je dosahováno vyšších teplot a s tím spojenou druhou skutečností je, že pro srovnatelný efekt postačuje kratší procesní čas, nižší příkon magnetronu, nebo kombinace kratší doby a nižšího příkonu. Skutečnost, že je reakce ČK pomalejší, pravděpodobně souvisí s tím, že na rozdíl od dřevní biomasy nemá ČK optimalizovaný zeolit pro krakování molekul uhlovodíků a celkově s rozdílným složením jednotlivých materiálů (anorganické složky v ČK).



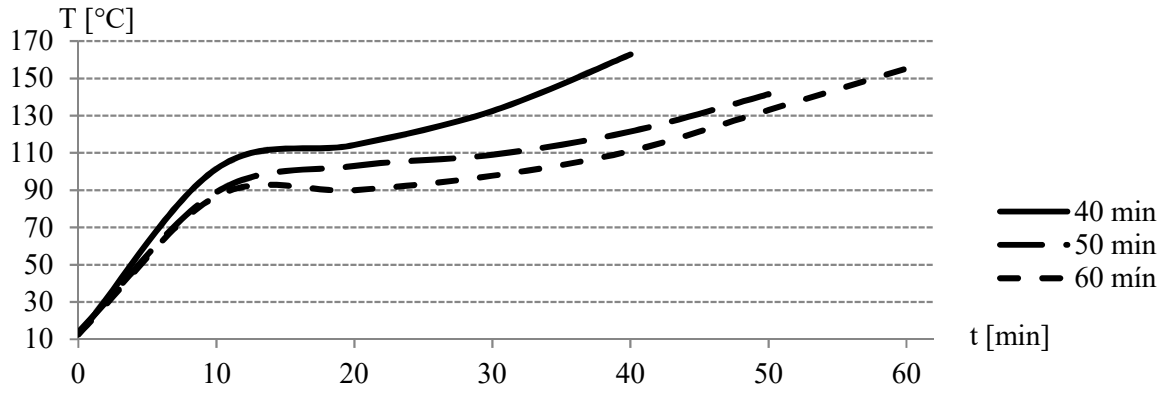
Obr. 6.6 Vliv podílu LCBM ve vzorku na procesní teplotu a čas

Posouzení vlivu přísad LCBM na zpracování ČK pomocí MP může být částečně vyhodnoceno pomocí grafického znázornění v grafu na obrázku Obr. 6.6. Ten vychází z grafů uvedených výše, avšak hodnoty procesních teplot jsou v něm zprůměrovány pro 10 vzorků bez

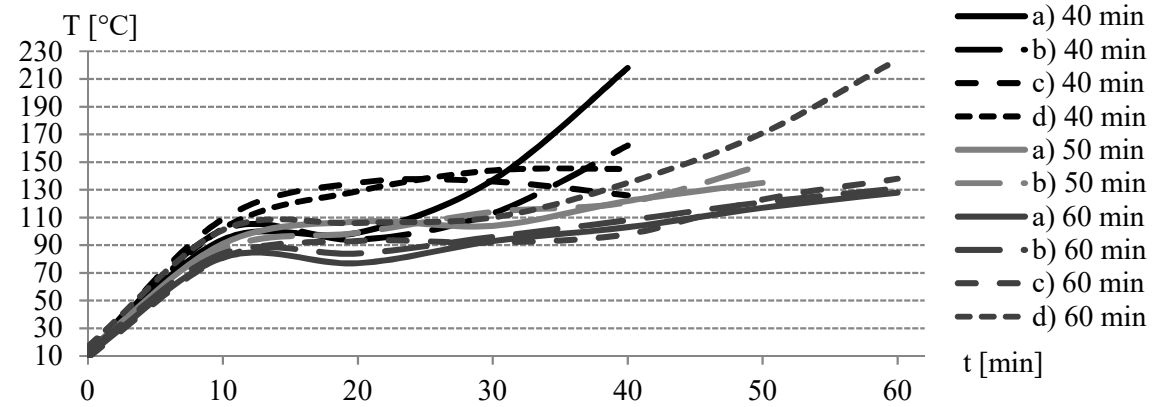
lignocelulózní přísady (značeno 0 % LCBM) 2 vzorky s lignocelulózní přísadou (značeno 30 % LCBM). Tyto průměrné průběhy teplot jsou doplněny křivkou typizovaného průběhu pro lignocelulózní biomasu (značeno 100 % LCBM). Výše uvedený Obr. 6.6 znázorňuje pomocí modrých šipek vliv zvyšující se dávky příměsi LCBM na průběh procesních teplot v čase. Ze získaných poznatků pramení zjištění, že v závislosti na podílu příměsi lignocelulózní biomasy ve zpracovávaném ČK, by se měla křivka procesních teplot daného materiálu pohybovat mezi krajními křivkami, tzn. mezi křivkami značenými 0 a 100 % LCBM.

b) Procesní teplota – kal z ČOV 2 (2. série pokusů)

Druhá série pokusů probíhala na vysušeném ČK z ČOV 2 produkovaném díky tamní pásové sušárně již v peletizované formě umožňující zpracování pomocí MP bez potřeby peletizace (tedy pokud není požadováno ČK po vysušení směšovat s aditivy). První série pokusů byla zaměřena na stanovení cíleného procesního času, nebo-li doby zdržení ČK v reaktoru. Pro zmiňované pokusy byly zvoleny procesní doby 40, 50 a 60 min a do ČK nebyla přidávána aditiva. Tato série pokusů zahrnovala 4 pokusy trvající 40 min, 2 pokusy 50 min a 4 s trváním 60 min. Obr. 6.7 sdružuje křivky procesních teplot zprůměrované pro každý uvedený procesní čas do jednoho grafu, který je doplněn ještě grafem (Obr. 6.8), následujícím hned za ním a zobrazujícím i dosažená maxima teplot při 40 a 60 minutovém procesu (218 °C a 224 °C).



Obr. 6.7 Průběh procesních teplot pro 40, 50 a 60 minut, zprůměrováno

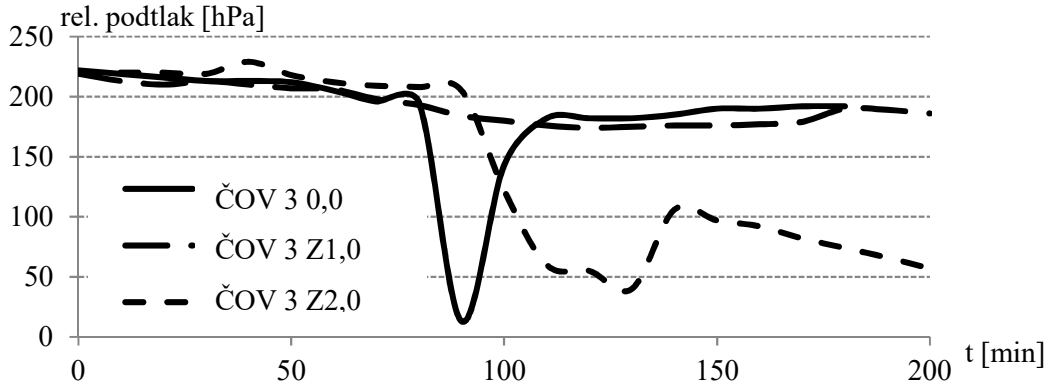


Obr. 6.8 Průběh procesních teplot pro 40, 50 a 60 minut

Z výše uvedených graficky znázorněných hodnot průběhů procesních teplot pokusů na ČK z ČOV 2 vyplývá, že při nich pravděpodobně nedošlo k dokonalému průběhu všech fází procesu, které jsou zmiňovány v kap. Průběh původního procesu při zpracování lignocelulózní biomasy (Obr. 4.1). Např. graf na Obr. 6.8 výše, který shrnuje průběh procesních teplot pro 40, 50 a 60 minut z uvedených grafů nejvíce zřetelně zobrazuje 2 extrémní vývoje teplot, kdy jeden z pokusů délky 40 minut (a) a jeden délky 60 minut (d) dosahují ohřevu až na 218, resp. 224 °C. Takový vývoj teplot může mimo jiné souviset s možnou heterogenitou sušeného kalového granulátu. Díky ní pravděpodobně některé ze vzorků mohou obsahovat vyšší podíl dielektrických látek. Ty jsou pak pravděpodobnou příčinou rychlejšího ohřevu.
Poslední z výše uvedených grafů (Obr. 6.8) znázorňuje průběh procesních teplot pokusů, při nichž bylo dosaženo parametrů procesu, které téměř všechny tyto provedené pokusy řadí na hranici kategorie mikrovlnné torefakce. Tzv. suchá torefakce je totiž proces, který probíhá při teplotách cca 200 – 300 °C, při procesním času v max. teplotě přes 30 min [85][86]. Parametrům torefakce odpovídá i zvýšení výhřevnosti pevné složky příslušných vzorků (viz kap. 6.2.5.). Rozdíl je již ale patrný v redukci hmotnosti pevné složky a hlavně v procesním tlaku. Suchá torefakce totiž standardně probíhá při atmosférickém tlaku, což v případě výzkumu v laboratořích AdMaS neplatí.

6.1.2. Procesní tlak

Procesní tlak byl sledován jako vedlejší doplňkový ukazatel hlavně z důvodu zájmu udržení lehkého podtlaku, z důvodu potřeby zajištění anoxických pyrolýzních podmínek a odtahu vzniklých par. V závislosti na množství produkovaných pyrolýzních výparů v čase se projevoval vývoj tlakových poměrů v reaktoru. Pokud tedy nastala fáze, ve které z materiálu v reaktoru unikaly těkavé látky v takovém množství, že prakticky poklesl podtlak (navýšení tlaku) bylo nutné manuálně navýšit výkon vývěvy. Takový manuální zásah zřejmý z průběhu tlakových poměrů při zpracování vzorku ČK z ČOV 3 s podílem zeolitu podobného ZSM-5 (Purmol 13) v dávce 2,0 % hm. sušiny (tedy ČOV 3 Z2,0) v grafu (Obr. 6.9) níže, kdy byl výkon vývěvy po 130 minutách trvání procesu navýšen na 110 Pa pod atmosférickou hodnotu.



Obr. 6.9 Průběh procesních tlaků při zpracování vzorků ČK z ČOV 3

Dalším důležitým přínosem sledování procesního tlaku je možnost sledovat těsnost celého systému. Při pokusech hrozila např. možnost prasknutí, či poškození křehkých skleněných komponentů odtahového a kondenzačního systému pyrolýzních par. Tento problém nastal při

zpracování ČK z ČOV 3 bez přísad (tedy ČOV 3 0,0) při procesní době 80 min. Tato skutečnost se projevila prudkým propadem podtlaku v systému při (v čase t = 90 min). Po rychlé opravě skleněného spoje se procesní tlak vrátil na přibližně původní úroveň viditelnou v grafu na Obr. 6.9 výše v čase t = 100 min.
Procesní tlak byl pečlivě sledován u všech provedených pokusů. Mimo výše uvedený příklad prasklého skla při zpracování vzorků z ČOV 3, však nebyl sledován zásadní vliv kolísání podtlaku na průběh a výsledky procesu, protože obsluha reaktoru v tomto případě udržovala průběžně podtlak na dodavatelem ověřené hodnotě odpovídající podtlaku cca 200 hPa, tedy okolo 800 hPa absolutního tlaku.

Poznámka: Ostatní evidované hodnoty průběhů procesních tlaků jsou k dispozici a k diskuzi na vyžádání. Z důvodu omezeného rozsahu této práce zde však uvedeny nejsou.

6.1.3. Podíl výstupních složek

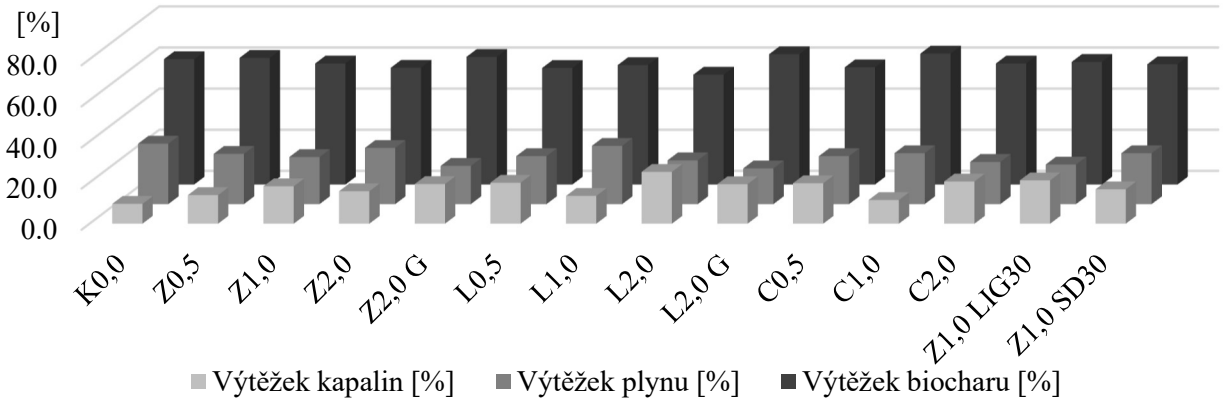
V souladu s popisem postupů stanovení podílů jednotlivých výstupních složek uvedeným v kap. 5.3.1. byly pečlivě sledovány procesní parametry. Získaná data nabízela možnost vyhodnotit a shrnout výsledky produkce jednotlivých výstupních složek do přehledné tabulky (Tab. 6.1 níže) a grafu (Obr. 6.10).

Tab. 6.1 Popis směsí a podíl výstupních složek

Popis směsi (přísady do ČK před peletizací, dávka vztažená na sušinu)	Označení vzorku	Výtěžek biochar u PB*	Výtěž. kapalin OK*	Výtěž. plynu PP*	TOC biochar	Organické látky termogravimetricky **
	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
bez přísad	K0,0	61,0	9,6	29,4	27,4	22,8
0,5 % zeolit Purmol 13	Z0,5	61,6	13,9	24,5	23,1	30,1
1,0 % zeolit Purmol 13	Z1,0	58,9	18,2	22,9	29,3	40,3
2,0 % zeolit Purmol 13	Z2,0	56,8	15,8	27,4	24,4	39,5
2,0 % z. Purmol 13 + 2,0 % sena	Z2,0 G	62,1	19,3	18,6	33,6	34,4
0,5 % zeolit BL200	L0,5	56,7	20,0	23,4	27,1	35,8
1,0 % zeolit BL200	L1,0	58,1	13,5	28,4	26,2	35,5
2,0 % zeolit BL200	L2,0	53,5	25,2	21,3	27,2	27,5
2,0 % zeol. BL200 + 2,0 % sena	L2,0 G	63,4	19,3	17,4	39,4	44,6
0,5 % biochar 0,1 - 0,5 mm	C0,5	57,0	19,7	23,3	29,4	32,6
1,0 % biochar 0,1 - 0,5 mm	C1,0	63,7	11,5	24,8	23,1	30,5
2,0 % biochar 0,1 - 0,5 mm	C2,0	58,9	20,6	20,5	29,6	35
1,0 % z. Purmol 13+ 30 % lignin	Z1,0 LIG30	59,6	21,1	19,3	nezjišťováno	
1,0 % z. Purmol 13 + 30 % piliny	Z1,0 SD30	58,5	16,7	24,8		

* značení viz kap. 5.3.,
**organické látky stanovené termogravimetricky v biocharu.

Záměrně jsou v této kapitole a ve výše uvedené tabulce zahrnuta získaná data o podílu organických látek a organického uhlíku, která doplňují k podílům jednotlivých výstupních složek ještě informaci o organických složkách v biocharu.



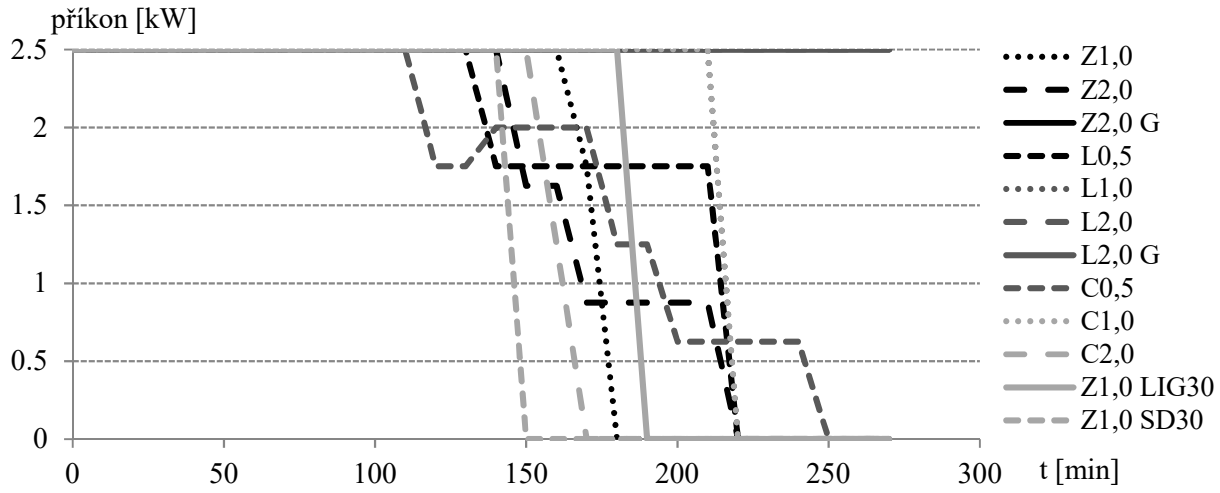
Obr. 6.10 Podíl výstupních složek z první série pokusů

Výsledné hodnoty podílu organických látek v biocharu jsou nejvyšší u vzorků Z1,0, Z2,0 a L2, 0G. Všechny zmíněné vzorky obsahují příměs zeolitu. Z důvodu, že lze za podpory předpokládat optimalizaci ohřevu a případně štěpení organických látek, je předpoklad spíše opačný – tedy, že s příměsí zeolitu by měl být podíl organických složek po procesu spíše nižší, než bez něj. Nicméně danou situaci ovlivňují i ostatní faktory. Procesní čas je totiž např. u Z0,5 a Z1,0 kratší (160 a 210 min) než v řadě jiných případů (až 270 min). Za největší paradox mezi naměřenými daty v Tab. 6.1 výše lze asi považovat skutečnost, že i přes předpoklad nižšího podílu organických složek ve výstupním biocharu při delším procesním času a i přes předpoklad optimalizace pomocí zeolitu dosahuje nejvyššího podílu org. složek právě vzorek L2,0 G, tedy vzorek, který měl nejdelší procesní čas bez omezení výkonu magnetronu (270 min při 2,5 kW) a největší podíl zeolitu (2,0 % suš.). Tento vzorek přitom ale vykazoval poměrně hladký průběh křivky procesních teplot (viz Obr. 6.1) velice podobný zpracování LCBM, akorát s delším procesním časem, což znamená průtah křivky ve směru osy x.

Hlavní zaměření výzkumu v rámci této práce nebylo na sledování podílů výstupních složek, i když data tohoto druhu byla zohledňována při ostatních posouzeních, vč. komplexního vyhodnocení.

6.1.4. Příkon magnetronu

Dalším ukazatelem spadajícím do pomyslné kategorie “doplňkové” je příkon magnetronu. Jeho sledování v průběhu procesu slouží k případnému manuálnímu ovládání výkonu. Tato zpětná vazba je nezbytná pro bezpečný provoz reaktoru. Dalším přínosem je případná možnost posoudit energetickou náročnost procesu, kterou lze v případě převodu jednotek, či určitého zohlednění technologických rozdílů (hl. metoda ohřevu) porovnávat s jinými termickými systémy zpracování ČK. Data tohoto typu byla požadována po kritice první z impaktovaných publikací a byla následně doplněna ke grafu zobrazujícímu průběh procesních teplot.



Obr. 6.11 Příkon magnetronu během procesu

Obr. 6.11 graficky znázorňuje příkon magnetronu během procesů MP. V závislosti na procesních teplotách totiž obsluha reaktoru ovládala mimo výkonu vývěvy i příkon magnetronu. Graf výše zřetelně uvádí každé omezení příkonu, tím pádem i výkonu reaktoru. Příkladem budiž zpracování vzorku C0,5 (ČK z ČOV 1 s příměsí 0,5 % biocharu). V čase t = 120 min se projevil poměrně rychlý nárůst teplot, takže obsluha kvůli provozní bezpečnosti omezila příkon magnetronu z 2,5 kW na 1,75 kW. Toto omezení se však po 20 min ukázalo jako příliš účinné, proto byl příkon navýšen na dalších 40 min na 2,0 kW. Příkon magnetronu v čase byl podobně v závislosti na uvážení a zkušenostech obsluhy řízen i u ostatních pokusů. Byla sice zajištěna provozní bezpečnost, nicméně došlo k tomu, že mnoho pokusů probíhalo při odlišných podmínkách daných procesní teplotou i časem expozice zpracovávaného materiálu při této teplotě. Tato skutečnost může být považována s ohledem na relevantní vyhodnocení jako komplikace.

6.2. Biochar a jeho parametry

U výstupního biocharu, ale i u vstupního připraveného ČK byly sledovány hodnoty řady ukazatelů získané pomocí různých analytických metod (viz kap. 5.3.). Stěžejní bylo zaměření na sledování chování TK při pyrolýzním procesu, což vyžadovalo zavedení a využití zvláštní metodiky pro jejich sledování a vyhodnocení. Získané výsledky poukazují na to, že se jen částečně potvrdil výše nepřímo zmiňovaný problém, že TK, které se se svojí koncentrací v ČK pohybují těsně pod limitem budou pravděpodobně v mnoha případech díky fixaci ve výstupním biocharu v koncentraci nadlimitní. Pravděpodobným důvodem je, že v této pevné složce zůstávají zachyceny, přičemž objem i hmotnost pevné složky se zredukují.

6.2.1. Těžké kovy

Vyhodnocení bilancí TK před a po MP bylo provedeno v souladu se dvěma impaktovanými zahraničními publikacemi vypracovanými v rámci výzkumu spojeného s předloženou dizertační prací [136][137]. Tomu odpovídá dělení na 2 série pokusů a tomu odpovídající vývoj systému hodnocení, kdy byl v rámci druhé série pokusů využit nový zjednodušený systém využívající vodných a kyselinových výluhů TK spolu s odpovídajícím systémem číslování vzorků a odpovídající metodikou značení stanovených ukazatelů (viz kap. 5.3.).

Pro přehlednost je nezbytné první sérii pokusů doplnit tabulkou (Tab. 6.2), která vysvětluje systém značení vzorků tak, jak byl zaveden pro vyhodnocování druhé série pokusů a celého navazujícího výzkumu.

Tab. 6.2 Systém značení první série pokusů

Značení série 1	Číslování vzorků		Katalyzátor, vsádka [% hm. suš.]
	surový ČK	biochar	
K0,0	před zavedením systému značení		Bez katalyzátoru
Z0,5			Purmol 13, 0,5 %
Z1,0	112 028	212 029	Purmol 13, 1,0 %
Z2,0	112 020	212 021	Purmol 13, 2,0 %
L0,5	112 040	212 041	Lehotka SK BL200, 0,5 %
L1,0	112 008	212 009	Lehotka SK BL200, 1,0 %
L2,0	112 024	212 025	Lehotka SK BL200, 2,0 %
C0,5	112 036	212 037	Purmol 13, 0,5 %
C1,0	112 004	212 005	Purmol 13, 1,0 %
C2,0	112 032	212 033	Purmol 13, 2,0 %
K0,0 BP	1X2 079*	2X2 080*	Bez katalyzátoru
Z1,0 ČOV 3	1X2 084*	2X2 085*	Purmol 13, 1,0 %
C0,5 ČOV 1	112 036	212 037	Biochar, 0,5 %

* X lze nahradit několika číslicemi (více variant pokusů)

a) Porovnání limitů certifikovaného biocharu a vyhlášky s obsahem TK v biocharu

Následující Tab. 6.3 a Tab. 6.4 níže uvádí limitní koncentrace TK v biocharu klasifikace „basic“ a „premium“ dle EBC [141] a dle vyhlášky č. *437/2016 Sb.* [26] s výsledky kyselinových a vodných výluhů, které byly získané v laboratořích AdMaS. Pouze pro doplnění a porovnání tabulky uvádí i hodnoty stanovené vyhláškou č. *437/2016 Sb*. [26], které se ale netýkají biocharu, nýbrž aplikace ČK na zemědělskou půdu.

Níže uvedená tabulka Tab. 6.3 srovnává celkový podíl TK (kyselinový výluh, THM) vybraných vzorků biocharu s jejich podílem v příslušných prekurzorech (surový ČK) a s limity TK pro cetrifikace IBI [36] a EBC [37].

Tab. 6.3 Srovnání limitů TK se zjištěnými hodnotami kyselinových výluhů

Těžký kov	**International Biochar Initiative (IBI)** [36]		**European Biochar Certificate (EBC)** [37]		**Vyhláška MŽP č. 437/2016 Sb.**, (pro ČK, ne biochar) [26]	**ČOV 1** (průměr vz. X12 004 – X12 037)		**ČOV 2** (průměr vz. X21 133 a X21 134)	
	Category A	Category B	Premium	Basic		surový ČK	biochar	surový ČK	biochar
	TK [mg/kg sušiny]					**TK (kyselinový výl.) [mg/kg sušiny]**			
Zn	400	400	416	7400	2500,0	41,1	75,6	468,0	47,8
Cd	1,5	1,0	1,4	39	5,0	38,6	13,6	0,9	85,6
Pb	150	120	121	300	200,0	18,8	16,7	25,1	26,8
Cu	100	100	143	6000	500,0	119,1	27,9	92,1	451,5
As	*	*	13	100	30,0	20,8	16,2	22,0	17,0
Cr	90	80	93	1200	200,0	12,8	16,5	19,6	13,8
Hg	1	1	1	17	4,0	**	1,7	1,1	**
Ni	50	30	47	420	100	**	**	**	**

* nesledováno, ** neuvedeno (viz poznámka)

V Tab. 6.3 výše uvedené hodnoty výsledků pokusů prováděných na ČK z ČOV 2 se mohou v některých případech jevit jako překvapivé vzhledem k vyšší koncentraci celkových TK v pevném materiálu po MP (např. Cd v případě ČOV 2). Příčinou takové situace může být zkoncentrování TK do biocharu, přičemž hraje roli i jeho redukce objemu a hmotnosti. Dalším faktorem může být nepřesnost, heterogenita materiálu a případně znečištění pyrolýzního reaktoru.

Další Tab. 6.4 ovšem neporovnává se stejnými limity celkový podíl TK v materiálu (THM), který se stanovuje totálním rozkladem v lučavce královské, ale porovnává s nimi podíl biologicky dostupných TK (BAHM), který je stanovován pomocí vodných výluhů. (viz kap. 5.3.). Celá tato tabulka je uvedena pouze jako doplňková.

Tab. 6.4 Srovnání limitů TK se zjištěnými hodnotami vodných výluhů

Těžký kov	**International Biochar Initiative** (**IBI**) [36]		**European Biochar Certificate** (**EBC**) [37]		**Vyhláška MŽP č. 437/2016 Sb.,** (pro ČK, ne biochar) [26]	**ČOV 1** (průměr vz. X12 004 – X12 037)		**ČOV 2** (průměr vz. X21 133 a X21 134)	
	Category A	Category B	Premium	Basic		surový ČK	biochar	surový ČK	biochar
	TK [mg/kg sušiny]					**TK (vodný výluh) [mg/kg sušiny]**			
Zn	400	400	416	7400	2500,0	7,4	9,8	1,5	2,6
Cd	1,5	1,0	1,4	39	5,0	6,5	5,1	0,0	13,2
Pb	150	120	121	300	200,0	1,4	1,1	0,1	3,7
Cu	100	100	143	6000	500,0	34,9	7,2	0,4	9,0
As	*	*	13	100	30,0	4,7	3,1	1,9	4,9
Cr	90	80	93	1200	200,0	0,0	0,0	0,1	2,8
Hg	1	1	1	17	4,0	**	0,0	0,0	**
Ni	50	30	47	420	100	**	**	**	**

* nesledováno, ** neuvedeno (viz poznámka)

Poznámka: V Tab. 6.3 a Tab. 6.4 výše jsou obsažena prázdná pole. Výsledky (mimo nikl) byly stanovovány i pro tato políčka, ovšem nastaly kombinace důvodů, kvůli kterým nebyly uvedeny (odchylky, chybná vstupní data, příp. absence některých vstupních dat aj.). Záměrně uvedené písmeno X v číslování dotčených vzorků lze nahradit č. 1 a č. 2 (tj. surový ČK a biochar). Hodnoty koncentrací niklu nebyly v rámci příslušných pokusů sledovány. Limity dané vyhláškou a certifikačními institucemi jsou však pro představu uvedeny.

Tab. 6.4 výše uvádí koncentrace jednotlivých TK ve vodných výluzích. Podobně jako v případě předchozího porovnání kyselinových výluhů i zde může působit paradoxně vyšší koncentrace této frakce TK ve zpyrolyzovaném materiálu. Důvody naměření těchto hodnot však mohou být obdobné jako v případě přechozí Tab. 6.3. V případě takového obohacení nabývá kritérium RE hodnot > 1 (viz dále v této kapitole). Doplňková druhá Tab. 6.5 zde plní cíl poukázat na skutečnost, že v případě kyselinových výluhů je možné dosahovat podlimitních koncentrací. Vodné výluhy však ale nejsou směrodatné. Výsledky také dále poukazují u vzorků z ČOV 1 na snížení biologické dostupnosti TK pomocí pyrolýzního procesu.

b) Fixace TK v biocharu

V rámci výzkumu spojeného s touto prací bylo sledování TK zahájeno spolu se zpracováním získaných dat pro impaktovaný článek [136]. Jako úplně první byl sledován pouze podíl fixovaných TK pomocí MP. Tento podíl však neznamená, že se jedná přímo o efekt fixace dosažený pomocí pyrolýzy. Podíl fixovaných TK byl stanoven pomocí vztahu 6.29 níže.

$$HMfix = HMar - HMw\ [\%] \tag{6.29}$$

Tento rozdíl udává podíl fixovaných TK, které nejsou dostupné pro kořenový systém rostlin a tím pádem i jejich metabolismus. V případě fixace TK lze rozlišovat mimo jiné 2 různé pohledy na situaci. Jedním z nich je podíl fixovaných TK ve výstupním biocharu a druhým z nich je porovnání fixovaných TK v biocharu s fixovanými TK ve vstupním surovém ČK. Aby byl patrný efekt pyrolýzního zpracování je nezbytné uchýlit se k porovnání vstupů a výstupů. Výsledky z takových porovnání jsou uvedeny v následujících podkapitolách kapitoly 6.2.1.

Analýza prvních výluhů TK v rámci tohoto výzkumu byla zaměřena na podíl TK fixovaných ve výstupním biocharu. Z tohoto hlediska není problém odečíst hodnoty koncentrací získaných pomocí kyselinových a vodných výluhů. Takto jednoduchý přístup však již není dostačující pro komplexnější vyhodnocení fixace TK v ČK a biocharu, kde hraje zásadní roli i podíl fixovaných TK ve vstupním materiálu. V souladu s popisem výše tedy Tab. 6.5 znázorňuje úroveň fixace TK ve výstupním biocharu bez zohlednění fixace v surovém vstupním materiálu. Zobrazené hodnoty vyjadřují procentuální podíl fixovaných TK z celkového množství TK obsažených v biocharu.

Tab. 6.5 Podíl TK fixovaných v biocharu

	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Hg
Vzorek	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
K0,0	91.68	60.65	73.36	83.72	53.40	99.98	-
Z0,5	89.77	-	100.00	29.91	100.00	99.99	-
Z1,0	100.00	67.51	100.00	68.76	100.00	99.99	-
Z2,0	72.58	32.28	100.00	88.09	100.00	99.98	-
Z2,0 G	75.23	-	100.00	83.61	100.00	-	-
L0,5	57.65	100.00	100.00	92.98	100.00	99.98	-
L1,0	78.23	53.70	100.00	43.94	15.81	99.99	-
L2,0	91.97	60.43	100.00	79.59	100.00	99.97	-
L2,0 G	63.20	18.44	100.00	-9.69	100.00	99.89	-
C0,5	88.43	64.24	63.59	93.00	100.00	100.00	-
C1,0	92.31	100.00	100.00	72.04	39.65	99.97	-
C2,0	71.50	-0.04	100.00	80.87	100.00	100.00	-
K0,0 BP	87.11	69.75	4.16	96.92	25.13	99.97	97.70
Z1,0 ČOV 3	72.91	86.37	100.00	89.49	100.00	99.86	95.84
C0,5 ČOV 1	91.85	0.00	100.00	60.13	100.00	99.96	100.00

Poznámka: Políčka s pomlčkou v Tab. 6.5 nebyla stanovována, nebo byla stanovena chybně a proto v nich nejsou uvedeny hodnoty.

Jak již bylo zmíněno Tab. 6.5 výše uvádí procentuální hodnoty podílů TK, které nejsou biologicky dostupné a jsou fixované v materiálu. Tento první způsob vyhodnocení však sloužil pouze orientačně a nebyly z něj vyvozovány žádné závěry, protože biochar neporovnává se surovým ČK, takže nezohledňuje efekt redukce hmotnosti zpracovávaného materiálu a ani podíl fixovaných TK v nezpyrolyzovaném materiálu. Zmiňovaný efekt redukce hmotnosti zpracovávaného materiálu může být příčinou záporných hodnot v Tab. 6.5, které se projevují Cd u vzorku C2,0 a u Cu u vzorku L2,0 G a znamenají, že vodný výluh dosahoval vyšších koncentrací než výluh v lučavce královské. Tabulka uvádí hodnoty, které jsou použity v dalších výpočtech, kde je již zohledněn i podíl fixovaných TK v surovém ČK.

c) Redukce biologické dostupnosti těžkých kovů

Redukce biologicky dostupných TK v ČK je podstatným ukazatelem, který udává, jaký podíl obsažených TK může být přístupný pro půdu a kořenový systém rostlin. Biologicky dostupné TK mohou být sledovány pomocí vodných výluhů, což by mělo v praxi odpovídat reálnému zdravému ekosystému. V případě, že by např. nastalo výrazné okyselení půd, nabízela by se otázka, zda a případně do jaké míry budou pro rostliny dostupné i ostatní, takzvané fixované TK. Snížení množství biologicky dostupných TK se týká jak snížení případných koncentrací jednotlivých TK v granulátu po MP, tak i samotných hmotnostních bilancí TK v granulátu před a po MP. Pokud jsou zohledněny skutečná množství TK vzhledem k redukci hmotnosti produkovaného biocharu, jedná se o odlišné hodnoty než o samotné naměřené koncentrace. Více viz kap. 5.3.

Principe posouzení biologické dostupnosti TK z této perspektivy může být charakterizován faktory, které mohou být pro přehlednost z analytického hlediska označeny jako kroky:

- Krok 1: redukce množství pevného materiálu pomocí mikrovlnného procesu
- Krok 2: stanovení skutečné hmotnosti TK ve výstupním biocharu
- Krok 3: porovnání skutečné hmotnosti obsažených TK ve vstupním a výstupním materiálu

Tab. 6.6 Redukce biologické dostupnosti TK v granulátu po MP

	Zn	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Hg
Vzorek	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
K0,0	14,18	41,50	*-175,10*	91,81	-36,61	94,33	94,79
Z0,5	20,03	100,00	100,00	66,51	100,00	80,12	81,75
Z1,0	100,00	44,57	100,00	91,08	100,00	94,73	95,16
Z2,0	6,25	*-19,76*	100,00	94,04	100,00	94,66	95,10
L0,5	*-33,65*	100,00	100,00	95,37	100,00	89,45	90,32
L1,0	17,46	38,26	100,00	70,37	*-55,50*	95,36	95,74
L2,0	*-7,11*	19,96	100,00	89,31	100,00	69,77	72,25
C0,5	4,11	45,52	*-148,01*	96,72	100,00	100,00	100,00
C1,0	17,89	100,00	100,00	78,59	*-58,19*	64,49	67,41
C2,0	14,54	39,32	100,00	91,07	100,00	100,00	100,00
K0,0 BP	88,54	78,10	30,45	94,96		68,39	*-84,01*
Z1,0 ČOV 3	68,27	78,39	100,00	50,15		81,55	95,70
C0,5 ČOV 1	80,31		100,00	72,87		*-57,49*	100,00

Poznámka: Ve výše uvedené Tab. 6.6 jsou obsažena prázdná pole. Výsledky byly stanovovány i pro tato políčka, ovšem nastaly kombinace důvodů, kvůli kterým nebyly uvedeny (odchylky, chybná vstupní data, příp. absence vstupních dat aj.).

Zmiňovaný postup zpracování naměřených koncentrací v souladu s kap. 5.3. pak poskytuje procentuální hodnoty redukce biologicky dostupných TK v granulátu, které jsou uvedeny výše v Tab. 6.6. Ve stejné jsou kurzívou a podtržením zvýrazněny záporné hodnoty redukce BAHM, tedy biologicky dostupných TK ve zpracovávaném granulátu. Prakticky to znamená, že bylo sledováno navýšení množství těchto TK při daných pokusech. Pokud tedy zmiňované záporné hodnoty nejsou způsobeny chybami nebo odchylkami apod., došlo k navýšení těchto biologicky dostupných TK např. díky kontaminaci znečištěním reaktoru MP nebo jinak. Z předložených výsledků však lze vyvodit prohlášení, že u některých TK došlo nezávisle na aditivech k významné redukci biologicky dostupných TK (BAHM). Příkladem budiž olovo, u kterého lze u všech vzorků ČK pozorovat úplné odstranění biologicky dostupné frakce TK, pokud budou považovány za výjimky vzorky K0,0, C0,5 a případně K0,0 BP. V případě posledního zmíněného vzorku se však nejedná o ČK, ale o digestát z bioplynové stanice (uvedeno pro porovnání). U jednotlivých TK lze však např. vzhledem k jejich teplotě odparu rozlišné chování během MP. Nad detaily transformace jednotlivých TK během procesu MP se pozastavuje následující kapitola.

d) Bilance TK v granulátu před a po pyrolýze

Z důvodu značně rozkolísaných hodnot, ale i výsledků jednotlivých výluhů TK se jevilo jako vhodné zprůměrovat změřené koncetrance TK ve vstupním materiálu pro každý jednotlivý kov. Toto zjednodušení však počítá s předpokladem, že složky směsi vzájemně nereagují v granulátu v době mezi granulací a pyrolýzním procesem. V uvedeném případě lze téma změny bilancí TK v pevném materiálu pyrolýzou vysvětlit grafickým znázorněním – Obr. 6.12 níže. První sloupec tvoří společně procentuálně vyjádřená hmotnost konkrétního TK biologicky dostupného (vodný výluh) a hmotnost TK fixovaného ve vstupním materiálu. Tato hodnota odpovídá celkové hmotnosti TK ve vstupním vzorku (kyselinový výluh). Druhý sloupec tvoří u biocharu podobně společně hmotnosti biologicky dostupných a fixovaných TK, ale mimo to zahrnuje i TK, které ze systému byly pravděpodobně odstraněny, nebo jednoduše nebyly identifikovány použitými metodami. Tento podíl TK je označen jako TK nedetekované.

Kritérium RE (Relative Enrichment)

Jako ideální příležitost porovnat výsledky výzkumu v laboratořích AdMaS s výsledky jiného výzkumného týmu se nabízí porovnání ukazatele relativního obohacení (relative enrichment - RE) (vztah 6.30 níže), který udává, zda konkrétní TK přešel do plynné fáze, nebo zůstal imobilizovaný v biocharu [22][74].

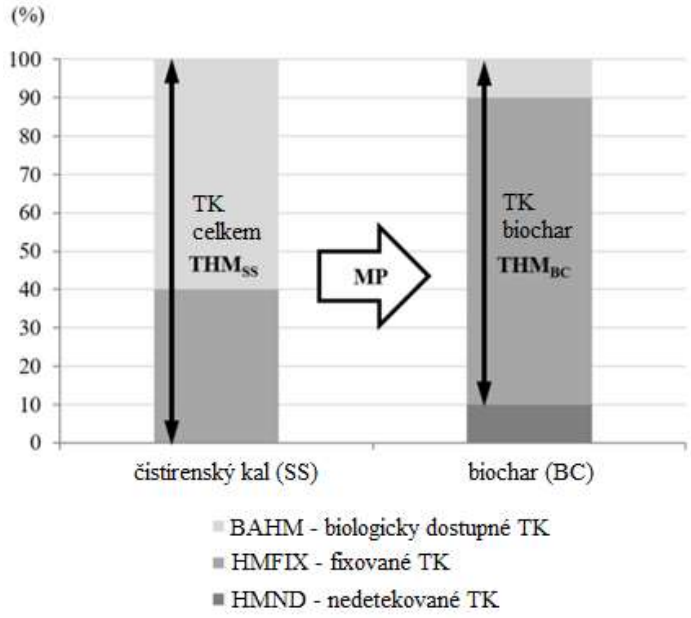
$$RE = \frac{Cbiochar}{Ckal} \tag{6.30}$$

Ve vztahu 6.30 výše představuje $C_{biochar}$ koncentraci daného TK v biocharu a C_{kal} koncentraci stejného TK v surovém vstupním ČK, přičemž obě koncentrace je logicky nutné uvést ve stejných jednotkách (např. mg/kg). Pro hodnotu RE je kritická hotnota 1:

RE > 1 ... tendence obohacení množství TK v biocharu

RE < 1 ... tendence sledovaného TK volatizovat, nebo migrovat [22]

Kriterium RE využívá poměru koncentrací, který v mnoha případech výzkumu v laboratořích AdMaS potvrzuje svými hodnotami > 1 skutečnost, že může být pevný materiál (granulát) pomocí pyrolýzního procesu obohacen o podíl TK.



Obr. 6.12 Schématický příklad vlivu MP na rozdělení TK před a po procesu

Přesné stanovení bilancí TK pro konkrétní kov byl vždy stanoven za využití vztahů (vztah 5.17 – 5.23), které jsou uvedeny výše v kapitole 5.3.

Poznámka: Výše popisované grafické znázornění (Obr. 6.12) je uvedeno pouze jako příklad. Řada měření poukazovala na vyšší podíl TK odstraněných ze systému na úkor TK fixovaných (výše uvedené kadmium nevyjímaje) Redukce biologicky dostupných TK tímto jevem nebyla zřetelně ovlivněna.

V případě užití výše uvedeného přístupu odpovídajícího schématickému znázornění na Obr. 6.12 vzniká řada dat, které lze evidovat do mnoha tabulek a graficky znázornit pomocí mnoha grafů. Pro každý jednotlivý sledovaný pokus je pak možné bilance TK vyjádřit tabulkami a grafy, které následují níže.

e) Analýza TK první série pokusů

Vzorky produkovaného biocharu z první série pokusů byly podrobeny analýze TK stejně jako vstupní surové směsi. Při vyhodnocení byla poprvé aplikována nová metodika sledování bilancí TK v materiálu. (viz kap. 5.3.). Měření koncentrací jednotlivých TK ve vodných a kyselinových výluzích poskytnulo rozsáhlý soubor dat, která byla následně graficky vyhodnocena a porovnána. Nicméně v grafech uvedená data níže poukazují na určité trendy a skutečnosti, ale neplynou z nich žádné závazné verifikované výsledky. První série pokusů a

vyhodnocení výsledků tak mohou být částečně považovány za určité zahájení, jenž vyžaduje budoucí verifikaci.

Poznámka: Z důvodu omezeného rozsahu této práce jsou výsledky první série pokusů dále uvedeny pouze v grafech (mimo Tab. 6.7). Uvedená tabulka odpovídá původnímu systému vyhodnocování, který byl použit u první série pokusů.

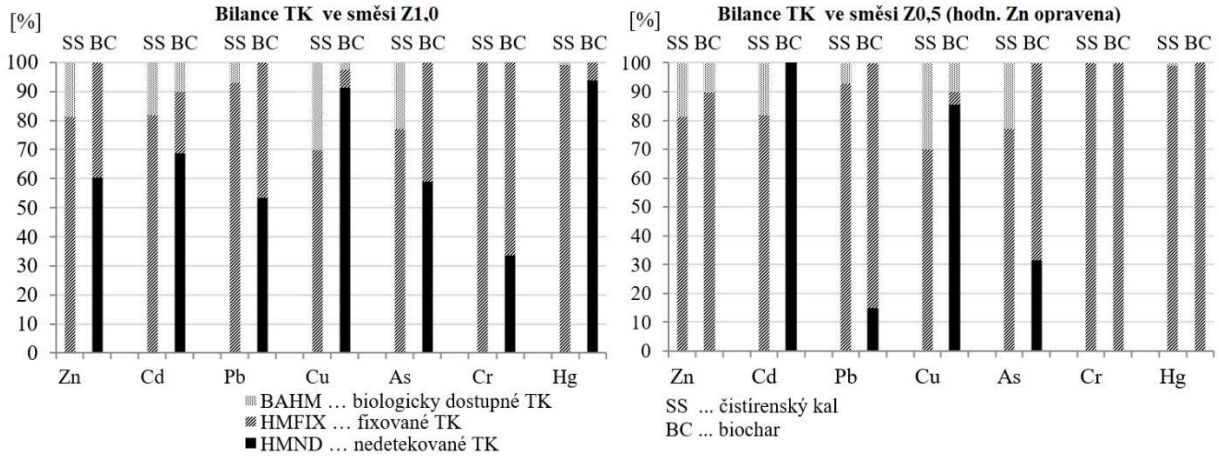
Pro ukázku jsou zde níže uvedeny v tabulce (Tab. 6.7), ale i graficky znázorněny (Obr. 6.13) hodnoty koncentrací TK surového vzorku a biocharu s 1 % zeolitu podobného ZSM-5 (Purmol 13):

Tab. 6.7 Bilance TK ve směsi Z1,0

	Zn		Cd		Pb		Cu		As		Cr		Hg	
	vstup	biochar	vstup	biochar	vstup	biochar	vstup	biochar	vstup	biochar	vstup	biochar	vstup	biochar
	[%]		[%]		[%]		[%]		[%]		[%]		[%]	
TK biol. dost.	0.0	60.3	0.0	68.9	0.0	53.4	0.0	91.4	0.0	58.9	0.0	33.6	0.0	93.8
TK fixované	81.2	39.7	81.8	21.0	92.9	46.6	69.9	5.9	77.1	41.1	99.8	66.4	99.2	6.1
TK nedetek.	18.8	0.0	18.2	10.1	7.1	0.0	30.1	2.7	22.9	0.0	0.2	0.0	0.8	0.0

Poznámka: Nikl u vozrku Z1,0 nesledován a v Tab. 6.7 neuveden.

V Tab. 6.7 jsou pro konkrétní směs značenou Z1,0 (ČK z ČOV 1 s 1,0 % příměsi zeolitu podobnému ZSM-5, tedy Purmolu 13, pokus se vzorky 112 028 a 212 029) shrnuty jednotlivé složky TK před a po MP v souladu s popisem uvedeným níže u schématického znázornění bilancí (Obr. 6.13).



Obr. 6.13 Bilance TK ve směsi Z1,0 a Z0,5

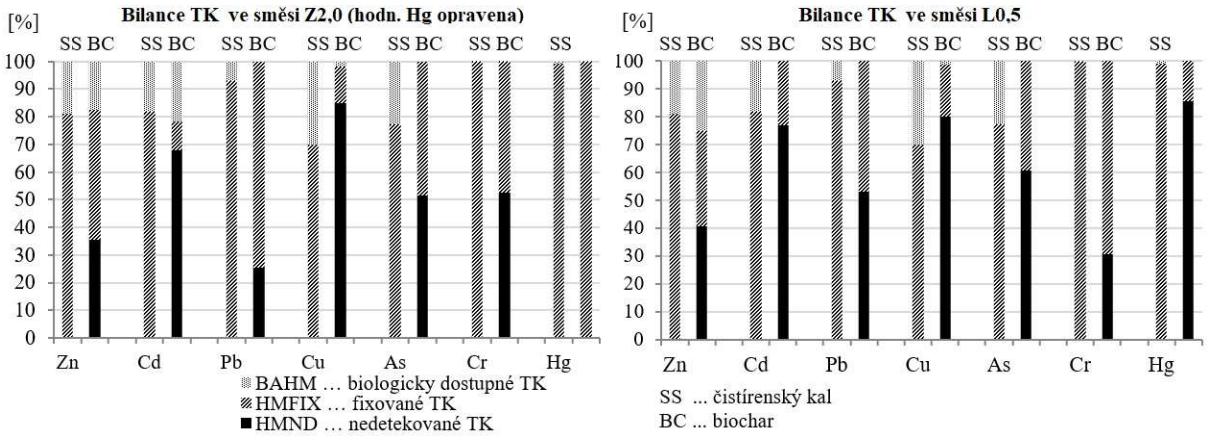
Graf (Obr. 6.13) výše zobrazuje zřetelné snížení biologické dostupnosti u Zn, Cd, Pb, Cu a As čemuž odpovídá menší podíl BAHM ve druhých z dvojic sloupců. Přes to, že je zřetelný pozitivní vliv procesu MP na biologickou dostupnost TK, je možné v následujících grafech v některých případech dokonce možné pozorovat navýšení biologické dostupnosti. Důvody mohou být nepřesnost díky heterogenitě materiálu, případně kontaminace reaktoru, nebo jiné. Dále je u všech sledovaných TK v případě tohoto pokusu vidět, že byl pomocí MP procesu

navýšen podíl nedetekovaných TK. Navýšení nedetekovaných TK, i snížení jejich biologické dostupnosti může souviset s jejich volatizací, či s případnou kontaminací reaktoru.

Získaná data z první série analýz výstupního biocharu z pokusů s ostatními vstupními směsmi ČK z ČOV 1 po základním zpracování poskytla možnost zpracovat následující grafy, které již nejsou dále doplněny tabulkami měřených hodnot, což bylo již poznamenáno výše.

Poznámka: Některé z grafů jsou doplněny poznámkou o tom, že hodnota některého TK byla opravena. K opravení této hodnoty došlo v zájmu respektování zavedené metodiky, která počítá s tím, že do systému vstupuje určitá hmotnost TK, která se nemůže procesem zvýšit. Proto pokud byla celková hmotnost TK v systému (měřená koncentrace násobená celk. hmotností vzorku) vyšší po procesu, byla tato hodnota upravena.

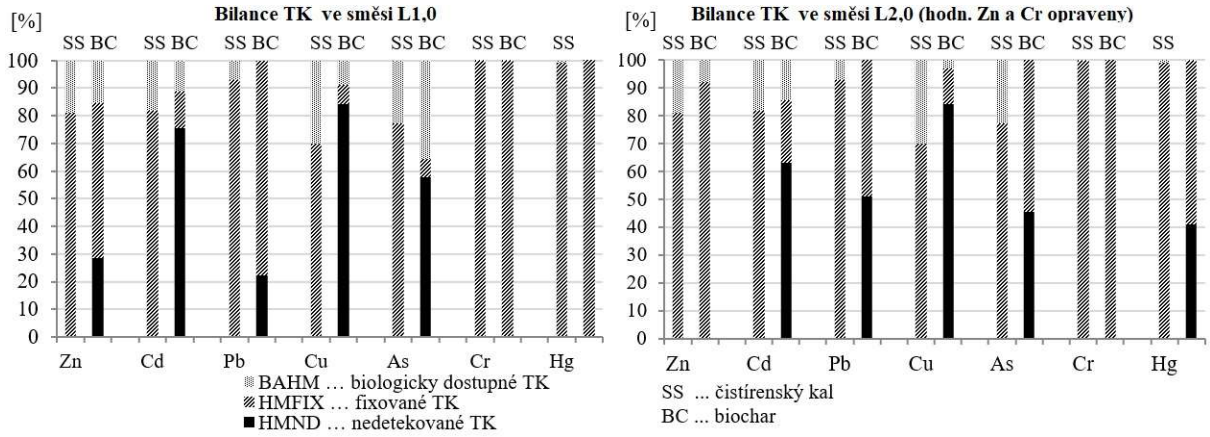
Obr. 6.13 (směs Z0,5) výše graficky znázorňuje efekt procesu MP na bilance TK ve zpracovávaném ČK s příměsí zeolitu Purmol 13 v koncentraci 0,5 % sušiny. Stejně jako u předchozího vzorku Z1,0 i v tomto případě došlo ke znatelné redukci biologicky dostupných složek Zn, Cd a Cu. Podobné snížení lze ale v tomto případě pozorovat i u Pb a As. Za pozornost stojí skutečnost, že u Cr a Hg na rozdíl od vzorku Z1,0 nedošlo v tomto případě pravděpodobně k volatizaci Hg a Cr. Sledované rozdíly mohou souviset s rozdílným procesním časem a dávkou granulátu zpracovávaného v reaktoru. V souladu s výše uvedenou poznámkou byla opravena hodnota nedetekovaných TK (HMND = 0), protože dosahovala záporných hodnot, což by znamenalo obohacení vzorků o další Zn z externího prostředí.



Obr. 6.14 Bilance TK ve směsi Z2,0 a L0,5

U směsi s 2,0 % příměsi Purmolu 13 (Z2,0 - Obr. 6.14 výše) je možné sledovat významnou redukci BAHM, tedy biologické dostupnosti TK pouze u Cu a As. U všech TK mimo Hg však došlo k navýšení podílu nedetekovaných TK, což znamená, že tyto TK ze systému buď unikly (např. volatizovaly), nebo mohly být zafixovány do struktury biocharu v takové formě, která se nevyluhuje ani silnou kyselinou. Teorie „zafixování“ může být z určitého hlediska částečně podpořena tím, že u předchozích 2 vzorků nedošlo ke zvýšení nedetekovaných TK u rtuti, u níž se dá předpokládat, že by mohla volatizovat mezi prvními, takže by u Hg měl být druhý sloupec alespoň z části černý.

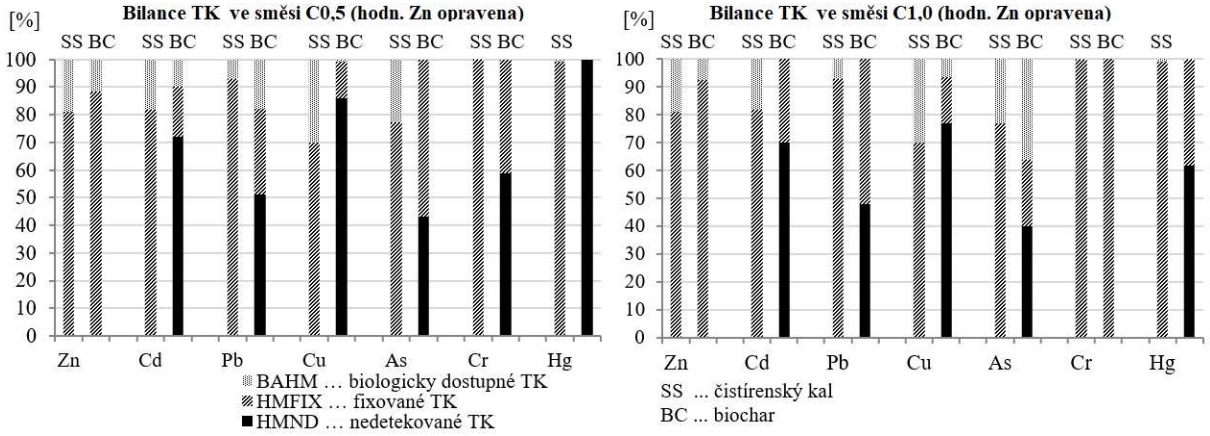
Směs s příměsí 0,5 % hmotnosti sušiny zeolitu BL200 byla pomocí procesu MP ochuzena o biologicky dostupné frakce Pb, Cu a As, což je zobrazeno v grafu výše (L0,5 - Obr. 6.14). Nicméně na rozdíl od ostatních předešlých pokusů zde došlo ke zřetelnému navýšení podílu nedetekovaných TK (HMND), což je pravděpodobně zapříčiněno stejnými faktory, které již byly uvedeny výše, tedy volatizací daného TK a jeho přechodem do par a případně kondenzátu, nebo silnou fixací TK na pevnou strukturu biocharu.



Obr. 6.15 Bilance TK ve směsi L1,0 a L2,0

Příměs 1,0 % zeolitu BL200 po zpracování pomocí MP vykazovala snížení biologické dostupnosti u Zn, Cd a Pb (viz L1,0 Obr. 6.15 výše). Nebyl však pozorován výrazný efekt MP na bilance frakcí TK u Cr a Hg. Podobně jako u všech předchozích sledovaných směsí se i zde projevilo znatelné navýšení nedetekovatelných Cd a Cu.

Směs ČK s 2,0 % zeolitu BL200 tedy L2,0 (Obr. 6.15) podobně jako směs Z0,5 nevykazovala po zpracování MP navýšení biologické dostupnosti u žádného ze sledovaných TK. Toto pozorování svádí k úvaze, zda je příměs zeolitů 0,5 % Purmolu 13 a 2,0 % BL200 vhodná pro zpracování ČK pomocí MP.

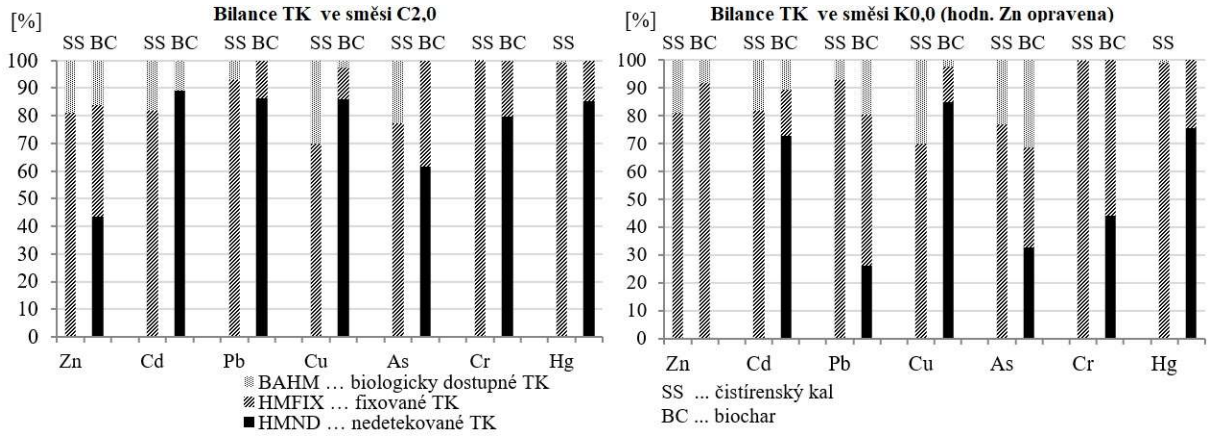


Obr. 6.16 Bilance TK ve směsi C0,5 a C1,0

První ze sledovaných směsí, která neobsahovala zeolit, ale mletý biochar z předchozích pokusů byla C0,5, tedy ČK s příměsí 0,5 % biocharu. (Obr. 6.16) Nejvýraznějším rozdílem oproti předchozím sledovaným bilancím TK spočívá ve výrazném nárůstu nedetekované Hg. Rtuť

tedy v případě této směsi pravděpodobně mohla uniknout ve formě výparů, pravděpodobně v souvislosti s očekávanou podporou mikrovlnného ohřevu, která byla od příměsi očekávána, to znamená RE < 1. Při zpracování této směsi také musel být několikrát omezován výkon magnetronu z důvodu rychlého nárůstu procesních teplot.

Při pohledu na graf bilancí TK ve směsi C1,0 výše (Obr. 6.16) se může zdát paradoxní, že je podíl nedetekované Hg nižší než u směsi s 0,5 % příměsi biocharu. Dalo by se přepokládat, že vyšší podíl absorbentu mikrovlnného záření více ohřeje zpracovávanou směs. Nicméně průběh procesních teplot (viz kap. 6.1.1.) této skutečnosti stejně jako HMND pro Hg neodpovídá. Při zpracování této směsi se však projevila téměř totální redukce biologické dostupnosti Cd a Pb.



Obr. 6.17 Bilance TK ve směsi C2,0 a K0,0

Příměs 2,0 % mletého biocharu z předchozích pokusů nevykazovala po grafickém vyhodnocení efekt na bilance TK přímo korelující s koncentrací přidaného biocharu (Obr. 6.17 výše), při porovnání s předchozími nižšími podíly příměsí. Vyšší koncentrace absorbentu záření (2,0 %) však oproti poloviční (1,0 %) vykazovala prudší nárůst teplot (viz kap. 6.1.1.), takže musel být omezen příkon magnetronu. Korelace s koncentrací příměsi se v tomto případě tedy projevila spíše ve vztahu k průběhu procesních teplot, ale ne tak zřetelně ve vztahu k bilancím TK po procesu.

Aby bylo možné hodnotit bilance TK v granulátu v souladu s výše uvedeným Obr. 6.12, který je příklad vlivu MP na rozdělení TK před a po MP, bylo nezbytné u některých vzorků upravit hodnoty TK odstraněných tak, aby byly větší, nebo rovny nule. Tzn. záporné hodnoty byly změněny na nulu. Tyto zásahy se graficky u daného TK projevily tak, že celková jeho celková hmotnost po MP (TK biochar) je vyšší než před MP (TK vstup). Každý případ je za názvem grafu (obrázku) označen poznámkou v závorce, popisující, který TK má upravenou hodnotu odstraněné složky.

Vyhodnocení výsledků bilancí TK první série pokusů poukazuje na tato hlavní zjištění:

- v případě Cr a Hg byl u surového ČK sledován minimální podíl biologicky dostupných TK;
- většina výsledků poukazuje na snížení bilogické dostupnosti TK;

- u Zn v byla v 50 % případů nutnost upravit jeho hodnotu, došlo totiž k jeho obohacení v materiálu.

f) Analýza TK druhé série pokusů

Před druhou sérií pokusů byly vyhodnoceny poznatky z první série a díky tomu byly určeny směsi, které následně byly podrobeny detailní analýze TK v souladu s metodikou uvedenou v kap. 5.3. Jedná se tedy o stanovení vodných (W) a kyselinových (AR - lučavka královská) výluhů pro vstupní (SS) a výstupní (BC) materiál. Proto má každý ze sledovaných vzorků uvedeny naměřené koncentrace v tabulce se 4 řádky. Koncentrace TK vyluhovaných ve vodě v mg/kg představují biologicky dostupné TK a jsou označeny pro surový ČK C_{SSW} a pro biochar C_{BCW}.

Poznámka: Na rozdíl od první série pokusů jsou zde u druhé série pokusů uvedeny tabulky hodnot a ne pouze grafy. Důvodem je skutečnost, že u druhé série byl zaveden pokročilejší systém evidence získaných dat, a to na základě poučení z vyhodnocování první série. I přes to je u první série pokusů uvedena alespoň jedna tabulka jako příklad pro představu rozdílů systému evidence dat.

Porovnání koncentrací

Tab. 6.8 níže představuje koncentrace TK ve vzorku ČK z ČOV 1, který byl smíchán s 2,0 % (vztaženo na sušinu) biocharu z předchozího pyrolýzního zpracování dřeva (měkké dřevo). Takto připravená směs byla následně peletizována pomocí peletizačního lisu.

Tab. 6.8 Koncentrace TK ČOV 1 peletizováno aditivace 2,0% biochar (ze dřeva)

označení výluhu		vstup / výstup	koncentrace TK ve vzorku						
			Zn	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Hg
			[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
v lučavce královské	C_{SSAR}	SS_{IN}	33,87	30,82	16,36	99,63	17,49	8,96	1,82
	C_{BCAR}	BC_{OUT}	32,45	5,79	3,81	23,74	11,35	3,09	0,46
vodný výluh	C_{SSW}	SS_{IN}	6,38	5,62	1,17	29,97	4,01	0,01	0,02
	C_{BCW}	BC_{OUT}	*9,25*	*5,79*	0,00	4,54	0,00	0,00	0,00

Poznámka: pH SS_{IN} = 7,.134, BC_{OUT} = 6,954; el. vodivost (EC) SS_{IN} = 1052 µS/cm, BC_{OUT} = 577 µS/cm

Výsledky z analýzy peletizovaného vzorku s aditivem z ČOV 1 poukazují na redukci obsahu TK v materiálu vycházející z naměřených koncentrací C_{SSAR} a C_{BCAR}, tzn. koncentrací TK v materiálu před a po MP. Koncentrace Zn klesla z 33,87 mg/kg v surovém ČK na 32,45 mg/kg v biocharu, Cd ze 30,82 mg/kg v surovém ČK na 5,79 mg/kg, Pb z 16,36 mg/kg na 3,81 mg/kg, Cu ze vstupních 99,63 mg/kg na to 23,74 mg/kg, As klesl z 17,49 mg/kg na 11,35 mg/kg na výstupu, Cr z 8.96 mg/kg na3,09 mg/kg a Hg byla zredukována z původních 1,82 mg/kg v surovém vstupním materiálu na 0,46 mg/kg ve výstupním biocharu. Zajímavostí je, že u Zn a Cd byl sledován nárůst koncentrace biologické dostupnosti (v tabulce zvýrazněno kurzívou), což se projevuje tak, že C_{BCW} vykazuje vyšší hodnoty než C_{SSW}. Konkrétně byla koncentrace biologicky dostupného Zn zvýšena z 6,38 na 9,25 mg/kg a u Cd bylo navýšení z 5,62 na 5,79 mg/kg. Biologická dostupnost ostatních sledovaných TK byla u tohoto vzorku snížena.

Další tabulka (Tab. 6.9) uvádí změřené koncentrace TK ve vzorku ČK ze stejné ČOV. Tento ČK byl rovněž peletizován pomocí granulačního lisu, ale nebyl směšován s žádným dalším aditivem. Peletizace ČK z ČOV 1 je pro proces nezbytná, protože ČOV 1 není vybavena sušárnou produkující granulát, který je vhodný pro zpracování v pyrolýzním reaktoru.

Tab. 6.9 Koncentrace TK ČOV 1 peletizováno bez aditiv

označení výluhu		vstup / výstup	koncentrace TK ve vzorku						
			Zn	Cd	Pb	Cu	As	Cr	Hg
			[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
v lučavce královské	C_{SSAR}	SS_{IN}	33,87	30,82	16,36	99,63	17,49	8,96	1,82
	C_{BCAR}	BC_{OUT}	*107,80*	13,71	*19,80*	24,73	*19,26*	8,20	0,73
vodný výluh	C_{SSW}	SS_{IN}	6,38	5,62	1,17	29,97	4,01	0,01	0,02
	C_{BCW}	BC_{OUT}	*8,97*	5,40	*5,27*	4,03	*8,97*	0,00	0,00

Poznámka: pH SS_{IN} = 7,134, BC_{OUT} = 6,567; el. vodivost (EC) SS_{IN} = 1052 µS/cm, BC_{OUT} = 790 µS/cm

Peletizovaný vzorek ČK z ČOV 1, který nebyl aditivován vykazuje v Tab. 6.9 výše redukci obsahu Cd, Cu, Cr a Hg, přičemž koncentrace některých TK dokonce narostla. Zmiňovaný nárůst se projevil u Zn, Pb a As. Podobný nárůst se projevil i u dalšího neaditivovaného vzorku z ČOV 2, který nebyl peletizován pomocí lisu, ale pomocí pásové sušárny (Tab. 6.10 níže). Podobně jako u předchozího vzorku byl nárůst sledován taktéž u některých vodných výluhů (zvýrazněno kurzívou), konkrétně u Zn, Pb a As. Biologická dostupnost byla u Zn navýšena z 6,38 na 8,97 mg/kg, u Pb z 1,17 na 5, 27 mg/kg a u As z 4,01 na 8,97 mg/kg. Přesné vysvětlení pro tento jev nebylo v průběhu výzkumu zjištěno, nicméně jako potencionální faktor může být označena např. heterogenita materiálu. U tohoto vzorku je však nápadné, že navýšení biologické dostupnosti (tedy navýšení konc. TK ve vodném výluhu) odpovídá stejným TK, jako navýšení celkové koncentrace TK (tedy navýšení koncentrace TK v kyselinovém výluhu).

Tab. 6.10 níže jsou uvedeny koncentrace jednotlivých TK, které byly stanoveny pro vzorek ČK z ČOV 2, který nebyl směšován s žádnými aditivy. ČOV 2 je však vybavena pásovou sušárnou, která produkuje granulát (viz kap. 3.6.4.), takže samotná peletizace v laboratoři nebyla nezbytně nutná. Z důvodu technických komplikací nebyly v tomto vzorku zjištěny koncentrace Cd a Cu.

Tab. 6.10 Koncentrace TK ČOV 2 bez peletizace a bez aditiv

označení výluhu		vstup / výstup	koncentrace TK ve vzorku				
			Zn	Pb	As	Cr	Hg
			[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
v lučavce královské	C_{SSAR}	SS_{IN}	467,98	22,51	22,02	19,57	1,07
	C_{BCAR}	BC_{OUT}	7,18	15,83	*26,84*	10,59	0,31
vodný výluh	C_{SSW}	SS_{IN}	1,50	0,05	1,89	0,05	0,02
	C_{BCW}	BC_{OUT}	*2,09*	*5,20*	*5,19*	*2,57*	0,00

Poznámka: pH SS_{IN} = 6,167 , BC_{OUT} = 7,127; el. vodivost (EC) SS_{IN} = 1972 µS/cm, BC_{OUT} = 973 µS/cm

U vzorků ČK bez peletizace a bez aditiv (Tab. 6.10 výše), které pocházely z ČOV 2 došlo ke snížení koncentrací výluhů TK v lučavce královské pomocí MP. Jediným ze sledovaných TK, jehož koncentrace C_{BCAR} byla vyšší než C_{SSAR} (tedy koncentrace vyšší po MP) byl As. Navýšení koncentrace TK v materiálu po MP bylo u tohoto vzorku sledováno také u vodných výluhů, konkrétně u Zn, Pb, As a Cr. V tabulce jsou tyto hodnoty C_{BCW} zvýrazněné kurzívou.

Tab. 6.11 níže uvádí hodnoty koncentrací TK stanovených pro vzorek ČK z ČOV 3, který nebyl směšován s žádnými aditivy a ani nebyl peletizován. Tento vzorek byl sušen přímo v laboratoři AdMaS a samotný proces sušení byl proveden tak, že po vysušení byl materiál ve formě určitých pelet, či podobných úlomků, které sice nevykazovaly tak přísné granulometrické charakteristiky jako předchozí 3 vzorky. Pro účely zpracování tohoto materiálu v mikrovlnném pyrolýzním reaktoru však byla tato příprava dostačující.

Tab. 6.11 Koncentrace TK ČOV 3 bez peletizace a bez aditiv

označení výluhu		vstup / výstup	koncentrace TK ve vzorku						
			Zn	Pb	As	Cr	Hg	Cr	Hg
			[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
v lučavce královské	C_{SSAR}	SS_{IN}	433,40	0,01	28,11	209,90	8,77	102,20	50,94
	C_{BCAR}	BC_{OUT}	*661,10*	*2,53*	*35,25*	*291,10*	7,62	*291,10*	18,63
vodný výluh	C_{SSW}	SS_{IN}	0,55	0,00	0,01	0,80	0,17	0,05	0,03
	C_{BCW}	BC_{OUT}	*0,94*	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	*0,10*

Poznámka: pH SS_{IN} = 7,388 , BC_{OUT} = 6,842; el. vodivost (EC) SS_{IN} = 3950 µS/cm, BC_{OUT} = 1105 µS/cm

Hodnoty některých zjištěných koncentrací uvedených v Tab. 6.11 výše se mohou zdát překvapující. Především C_{SSAR} a C_{BCAR} u Zn dosahuje podezřele vysokých hodnot (zvýrazněno kurzívou). Tato skutečnost pravděpodobně může souviset s heterogenitou materiálu. Rovněž u Cd, Pb, Cu, As a Cr byla sledována vyšší koncentrace v kyselinovém výluhu po MP než před procesem, zatím co pouze Hg byla zredukována, což může souviset s její případnou volatizací. Zajímavé ale je, že u Hg byl přitom sledován nárůst biologické dostupnosti (hodnota C_{BCW} zvýrazněna kurzívou) podobně jako u Zn.

Vyhodnocení výsledků bilancí TK druhé série pokusů na základě tabulkových hodnot poukazuje na tato hlavní zjištění:

- u peletizovaného vzorku ČK z ČOV 1 aditivovaného biocharem ze dřeva v koncentraci 2 % hm bylo jednoznačně pomocí MP dosaženo nejvyšších redukcí koncentrací určených výluhem v lučavce královské,
- u peletizovaného vzorku ČK z ČOV 1 aditivovaného biocharem ze dřeva v koncentraci 2 % hm bylo pomocí MP dosaženo nejvyšších redukcí koncentrací určených vodným výluhem, mimo Zn a Cd došlo k redukci u všech sledovaných TK,
- u všech vzorků z druhé série byla u Hg sledována redukce koncentrace TK (THM), určených výluhem v lučavce královské, příčnou může být její volatizace, tedy odpar ze systému.

Porovnání hmotností TK

Z naměřených hodnot uvedených ve čtyřech předešlých tabulkách (Tab. 6.8 – Tab. 6.11) byly pomocí vztahů uvedených v kap. 5.3. (vztah 5.17 – 5.23) stanoveny skutečné hmotnosti jednotlivých TK, které jsou uvedeny v následujících čtyřech tabulkách. Na základě takto získaných hmotností mohly být následně bilance TK v materiálu před a po MP vyjádřeny procentuálně do grafů. Tabulky se skutečnými hmotnostmi jednotlivých TK v granulátech jsou

uvedeny pro jednotlivé vzorky zde níže v pořadí odpovídajícím jednotlivým ČOV a variantám jako naměřené koncentrace v předchozích čtyřech tabulkách.

Tab. 6.12 Hmotnosti TK ČOV 1 peletizováno aditivace 2,0% biochar

označení	Zn		Cd		Pb		Cu		As		Cr		Hg	
	[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]	
	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}
HM_{FIXSS}	291,40	-	267,00	-	161,00	-	738,40	-	142,90	-	94,80	-	19,09	-
HM_{FIXBC}	-	144,90	-	0	-	23,79	-	119,90	-	70,88	-	19,28	-	2,870
$BAHM_{SS}$	67,60	-	59,61	-	12,39	-	317,70	-	42,46		0,15	-	0,16	-
$BAHM_{BC}$	-	57,80	-	36,20	-	0	-	28,40	-	0	-	0	-	0
HM_{ND}	-	156,40	-	290,50	-	149,60	-	907,90	-	114,50	-	75,67	-	16,38
THM	359,04		326,65		173,40		1056,10		185,38		94,95		19,26	

Tab. 6.12 výše uvádí hmotnosti jednotlivých těžkých kovů v peletizovaném vzorku ČK z ČOV 1 s přísadou 2 % hmotnosti sušiny biocharu ze dřeva.

Tab. 6.13 Hmotnosti TK ČOV 1 peletizováno bez aditiv

označení	Zn		Cd		Pb		Cu		As		Cr		Hg	
	[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]	
	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}
HM_{FIXSS}	329,70	-	302,10	-	182,10	-	835,30	-	161,70	-	107,20	-	21,60	-
HM_{FIXBC}	-	722,80	-	60,80	-	106,20	-	151,40	-	75,20	-	59,93	-	5,33
$BAHM_{SS}$	76,47	-	67,43	-	14,02	-	359,4	-	48,04	-	0,17	-	0,18	-
$BAHM_{BC}$	-	65,60	-	39,50	-	38,60	-	29,40	-	65,60	-	0,01	-	0,01
HM_{ND}	-	0	-	269,26	-	51,38	-	1013,90	-	68,88	-	47,47	-	16,45
THM	406,15		369,51		196,16		1194,7		209,71		107,41		21,78	

Tab. 6.13 výše uvádí hmotnosti jednotlivých TK ve vzorku ČK z ČOV 1 který byl peletizován bez přísad. Při porovnání 2 výše uvedených tabulek (Tab. 6.12 a Tab. 6.13) se nabízí následující

komentář: Rozdíl ve vstupním materiálu spočívá v tom, že první tabulka (Tab. 6.12) uvádí hmotnosti TK v peletizovaném vzorku ČK smíchaného s biocharem ze dřeva s koncentrací 2,0 % hm., zatím co druhá tabulka (Tab. 6.13) uvádí hmotnosti TK v peletizovaném vzorku bez přísad. Procesní čas měl trvání 210 a 240 minut, přičemž bylo dosaženo maximálních teplot 211 a 190 °C, takže procesní podmínky byly srovnatelné. Hmotnost biologicky dostupných TK v biocharu po MP $BAHM_{BC}$, uvedená v Tab. 6.12, je nižší pro všechny měřené TK než v případě $BAHM_{SS}$ před MP procesem. Podobný výsledek platí pro Zn, Cd, Cu, Cr a Hg pro vzorek skupiny 2 ČOV 1 s peletizací a bez přísady. Biologická dostupnost byla však zvýšena pro Pb (14,02 mg v surovém ČK a 38,56 mg v biocharu) a As (48,04 mg v surovém ČK a 65,62 mg v biocharu).

Tab. 6.14 Hmotnosti TK ČOV 2 bez peletizace a bez aditiv

označení	Zn		Pb		As		Cr		Hg	
	[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]	
	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}
HM_{FIXSS}	1715,[illegible]	-	82,60	-	74,01	-	71,74	-	3,85	-
HM_{FIXBC}	-	15,10	-	31,40	-	64,00	-	23,70	-	0,92
$BAHM_{SS}$	5,50	-	0,20	-	7,00	-	0,20	-	0,10	-
$BAHM_{BC}$	-	6,18	-	15,40	-	15,40	-	7,60	-	0
HM_{ND}	-	1699,50	-	35,96	-	1,58	-	40,62	-	3,00
THM	1720,80		82,78		80,97		71,94		3,93	

Tab. 6.14 výše uvádí hmotnosti jednotlivých TK ve vzorku ČK z ČOV 2 bez peletizace a bez aditiv. Procesní doba pyrolýzního pokusu byla 50 minut, přičemž bylo dosaženo maximální teploty 148 °C. Uvedené hodnoty Zn, Pb, As, Cr a Hg dosahují výrazné odlišnosti při srovnání s hodnotami získanými při pokusech s ČK z ČOV 1, a to v obou variantách, tedy s i bez aditiva.

Tab. 6.15 Hmotnosti TK ČOV 3 bez peletizace a bez aditiv

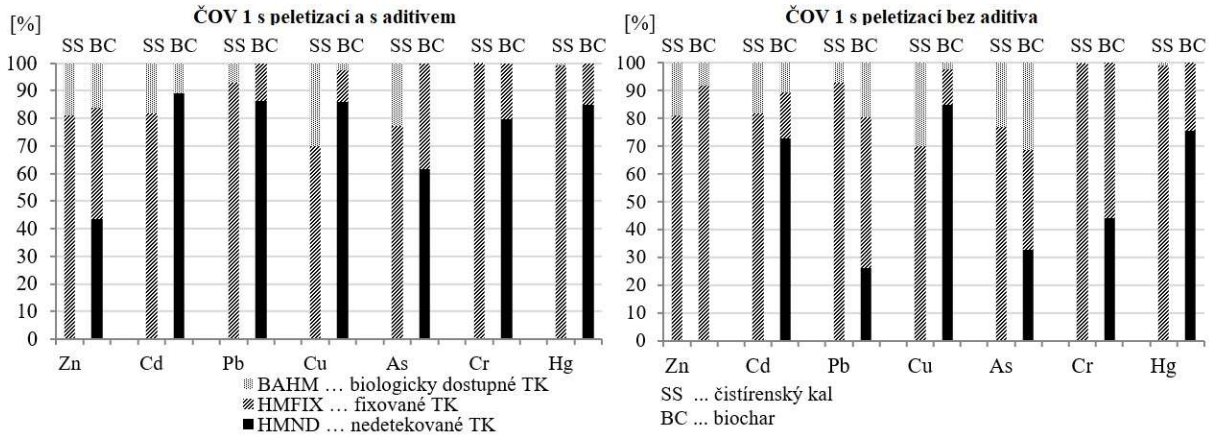
označení	Zn		Cd		Pb		Cu		As		Cr		Hg	
	[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]		[mg]	
	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}	SS_{IN}	BC_{OUT}
HM_{FIXSS}	226,80	-	0,01	-	14,72	-	109,50	-	4,51	-	53,51	-	26,68	-
HM_{FIXBC}	-	242,30	-	0,93	-	12,93	-	106,80	-	2,79	-	106,80	-	6,80
$BAHM_{SS}$	0,30	-	0	-	0	-	0,40	-	0,10	-	0	-	0	-
$BAHM_{BC}$	-	0,30	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
HM_{ND}	-	0	-	269,30	-	1,80	-	3,11	-	1,80	-	47,47	-	19,86
THM	227,12		0,01		14,73		109,96		4,60		53,53		26,69	

Tab. 6.15 výše uvádí hmotnosti jednotlivých TK ve vzorku ČK z ČOV 3 bez peletizace a bez aditiv. Doba zpracování tohoto vzorku byla 60 minut a maximální dosažená teplota byla 144 °C. Uvedené hodnoty Zn, Cr, Pb, Cu, As, Cr a Hg dosahují podobně jako předchozí vzorek z ČOV 2 výrazné odlišnosti od dat získaných při zpracování obou variant vzorků z ČOV 1.

Jelikož výše uvedené tabulky (Tab. 6.12 - Tab. 6.15) slouží jako podklad pro následné grafické porovnání, vyhodnocení bilancí TK přílušných vzorků následuje až za grafickým porovnáním.

Grafické porovnání výsledků

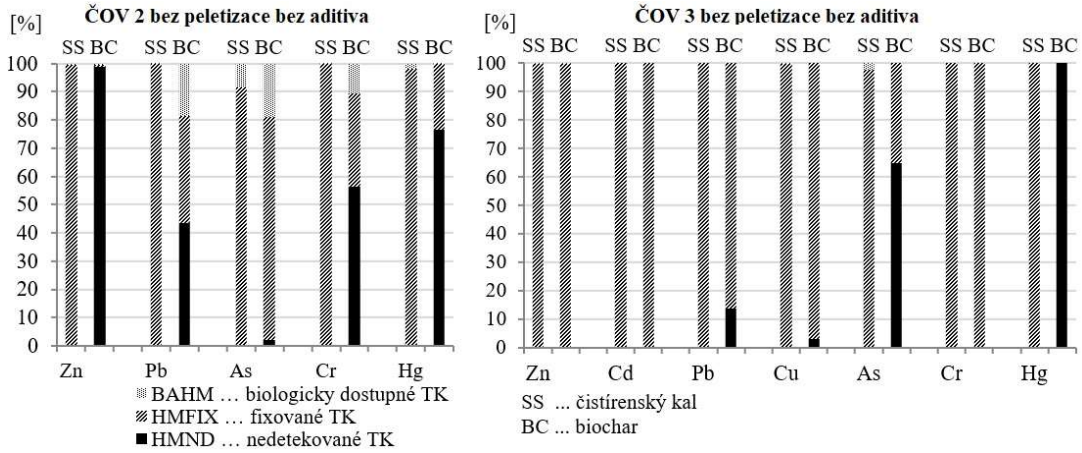
Hmotnosti jednotlivých TK uvedené v předchozích tabulkách (Tab. 6.8 - Tab. 6.14) jsou zde níže vyjádřeny procentuálně v grafech. 100 % v každém grafu vždy odpovídá skutečné hmotnosti konkrétního TK před vstupem příslušného vzorku ČK do pyrolýzního reaktoru, což je hodnota THM, nebo-li total heavy metal. Z důvodu respektování zavedeného systému značení sledovaných ukazatelů v angličtině jsou grafy níže doplněny legendou. Každý z grafů (obr. Obr. 6.18 – Obr. 6.20) obsahuje několik párů sloupců. Každý pár odpovídá jednomu ze sledovaných TK. První sloupec z páru označený SS (sewage sludge) odpovídá sledovaným TK před pyrolýzním procesem. Druhý sloupec z páru vyjadřuje sledované TK po pyrolýze a je označen BC (biochar).



Obr. 6.18 Hmotnosti TK ČOV 1 s peletizací s aditivem a bez aditiva

Obr. 6.18 výše znázorňuje procentuální podíly hmotností jednotlivých TK ve sledovaném vzorku ČK s 2,0 % aditivem, kterým je v tomto případě biochar ze dřeva získaný z předchozích pyrolýzních procesů. Sloupce znázorňují dosažení redukce biologické dostupnosti (BAHM) u sledovaných TK. Zejména u Pb, Cu a As je dosažená redukce výrazná. Mimo některé jiné TK Pb, As, Cr a Hg v grafu znatelně po procesu navýšily podíl HMND, tedy podíl nedetekovaných TK, což souvisí s jejich pravděpodobnou volatizací do pyrolýzních výparů a následně kondenzátu, či s jejich částečnou fixací na mikropóry biocharu. Na nízkou redukci biologické dostupnosti poukazuje výsledek procesu u Zn, případně Cr a Hg. Vysoký podíl fixovaných TK (HMFIX) v biocharu po tomto konkrétním pokusu byl sledován u Zn a As.

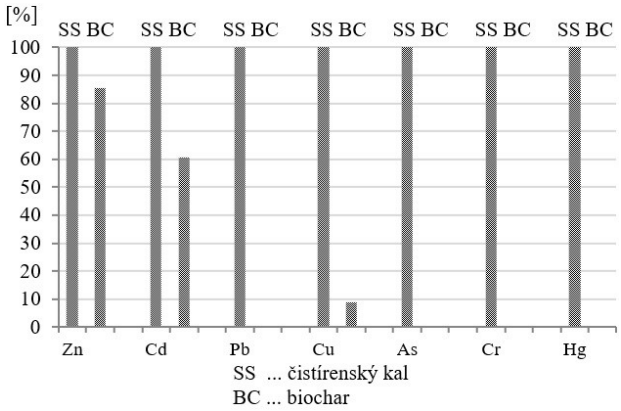
Pomocí Obr. 6.18 výše jsou graficky vyjádřeny výsledky pokusu se vzorkem z ČOV 1, který byl peletizován bez aditiva. Jednotlivé sloupce ilustrují redukci biologicky dostupných podílů obsažených TK (BAHM) v případě Zn, Cd a Cu. V biocharu po tomto pokusu ale byla sledována zvýšená biologická dostupnost (tedy vyšší BAHM) u Pb a As. Dále byl pozorován výrazný podíl nedetekovaných TK (tedy HMND) u Cd, Cu a Hg, které pravděpodobně odešly ze systému společně s pyrolýzními parami a/nebo byly pevně ukotveny v samotné struktuře amorfního uhlíku biocharu.



Obr. 6.19 Hmotnosti TK ČOV 2 a ČOV 3 bez peletizace a bez aditiva

Grafické znázornění hmotnostních bilancí TK po pokusu na vzorku ČK z ČOV 2 bez peletizace a bez aditiva zobrazuje obrázek Obr. 6.19 výše. Jedná se o vzorek ČK, který byl vyprodukován standardní pásovou sušárnou, díky níž měl i bez peletizace zrna určitého nudlovitého tvaru. V případě pokusu s tímto vzorkem byla u biologicky dostupných TK sledována nízká redukce pouze u Hg. Naopak zejména u Pb, As a Cr byl podíl BAHM (biologicky dostupné TK) dokonce zřetelně navýšen. U Zn a Hg byl sledován po pokusu výrazný podíl nedetekovaných TK (HMND). Tato skutečnost se méně výrazně projevila i u Pb a Cr. Pravděpodobně i tyto nedetekované TK ze systému buď odešly s pyrolýzními výpary, nebo se navázaly na krystalickou mřížku biocharu.

Obr. 6.19 výše znázorňuje bilance TK před a po procesu provedeném na vzorku ČK z ČOV 3, který nebyl peletizován ani aditivován. Sloupce poukazují na snížení biologické dostupnosti (BAHM) u Cd. Po procesu byl sledován vysoký podíl nedetekovaných TK (HMND) u As a Hg. Pravděpodobně i u těchto TK došlo k volatizaci a odparu, nebo k jejich zafixování na pevnou strukturu biocharu.



Obr. 6.20 Hmotnosti BAHM ČOV 1 s peletizací s aditivem

Obr. 6.20 výše znázorňuje pouze biologicky dostupné TK (BAHM) před a po pokusu na ČK z ČOV 1 s peletizací a s aditivem, kterým byl biochar ze dřeva získaný při předchozích pyrolýzních pokusech. Znázorněné výsledky poukazují na snížení koncentrace BAHM (tedy biologicky dostupných TK) u Zn, Cd a Cu a na jejich zásadní a výraznou redukci u Pb, As a Hg, která je pro aplikace biocharu žádoucí.

Z výše uvedených komentářů graficky znázorněných výsledků jednoznačně vyplývá, že má proces MP vliv na bilance TK v pevném kalovém materiálu, který je zpracováván. Na druhou stranu výsledky vyžadují verifikaci, protože míra vlivu jednotlivých procesních faktorů na zmiňované bilance TK zatím nebyla přesně doložena a výsledky mohou být ovlivněny heterogenitou ČK.

Vyhodnocení výsledků bilancí TK druhé série pokusů na základě grafického porovnání poukazuje na tato hlavní zjištění:

- u všech sledovaných vzorků druhé série pokusů došlo k redukci biologické dostupnosti (BAHM) u Cd;

- u všech sledovaných vzorků druhé série pokusů došlo k navýšení nedetekovaný TK v případě Hg, pravděpodobně díky volatizaci a odtahu ze systému společně s parami;
- vzorek ČK z ČOV 1 s peletizací a aditivací 2,0 % hm. biocharu ze dřeva vykazoval redukci biologicky dostupných TK (BAHM) u všech sledovaných TK.

Shrnutí kapitoly sledování bilancí TK

Navýšení BAHM tedy biologicky dostupných TK může být zapříčiněno buď kontaminací reaktoru z předchozích pokusů, nebo nepřesnostmi měření spojenými s heterogenitou ČK. Snížení BAHM je jedním z cílů MP při zpracování ČK.

Navýšení HMND (nedetekovaných TK) může souviset s volatizací jednotlivých TK a jejich přechodem do par a kondenzátu, nebo s jejich fixací do struktury amorfního uhlíku biocharu.

Zvýšení HMFIX bylo sledováno v řadě případů, je to jeden z cílů zpracování ČK pomocí MP a je třeba vyzkoumat možnosti, jak podíl HMFIX maximalizovat. Předpokladem pro takovou maximalizaci může být ozkoušení jiných konceptů pyrolýzy, a to např. využití vyšší procesní teploty, nebo aditiv.

Často bylo pomocí MP dosaženo redukce BAHM (biologicky dostupných TK), přičemž ale docházelo k redukci HMFIX (fixovaných TK), jediným vysvětlením je, že některé TK volatizovaly, nebo se zafixovaly do struktury amorfního uhlíku biocharu.

g) Koncentrace TK v biocharu a oleji

Pro získání představy o chování a přestupech jednotlivých TK mezi pevnou, plynnou a kapalnou fází je vhodné porovnat koncentrace TK v ČK, biocharu a následně i v produkovaném pyrolýzním kondenzátu a oleji. Pyrolýzní olej byl sice analyzován (viz kap. 6.3.), ale pro tento účel nebyla intenzita jeho analýz dostatečná. Ideálním řešením by bylo analyzovat produkovaný kondenzát po každém pyrolýzním pokusu a mikrovlnný reaktor doplnit online plynovým chromatografem. Výstupy ze sledování využívajících uvedeného doplněného systému mohou umožnit stanovit přesné chování a přestupy jednotlivých TK mezi fázemi. Tato tématika se nabízí i pro další navazující výzkum protože rozsah výzkumu spojeného s touto prací nenabízel prostor pro dostatečné vyhodnocení zmíňovaného tématu.

6.2.2. Fosfor

Ačkoli je fosfor významným nutrientem, který je v oboru čištění odpadních vod sledován a z důvodů legislativních požadavků už i recyklován, nebyl pro jeho vyhodnocení v rámci této práce významný prostor. I přes to, však zběžné výsledky naměřených koncentrací fosforu v biocharu poukazovaly na možné předpoklady jeho zpětného využití.

Tab. 6.16 Koncentrace fosforu v biocharu z ČK z ČOV 2

Procesní čas	Výtěžek biocharu	Odstavení vývěvy	Celk. fosfor
[min]	[%]	[-]	[mg/kg]
0	-	prekurzor	26,4
40	85,1	ihned	5,9
40	86,6	ihned	18,7
40	91,5	ihned	45,8
40	92,3	doběh	44,2
50	85,7	doběh	20,1
50	80,4	doběh	14,8
60	87,2	ihned	5,7
60	86,5	ihned	4,3
60	-	ihned	28,4
60	82,9	ihned	37,7

Tab. 6.16 výše uvádí výsledky z měření koncentrací fosforu probíhajícího obdobně jako u koncentrací TK, tedy z výluhů. Jedná se pouze o vzorky biocharu z ČOV 2, a to bez přísad. Rozptyl hodnot v posledním sloupci zmiňované tabulky pravděpodobně poukazuje na heterogenitu materiálu, nepřesnosti, nebo neprůkaznost měření, protože 40 % měření zjistilo vyšší koncentraci celkového fosforu v biocharu než v ČK. Pokud vezmeme v úvahu, že Německu se v mnoha případech pohybuje koncentrace fosforu nad 2,0 % (vzhledem k vyhlášce AbfKlärV) [33], sledovaný vzorek vykazuje poměrně nízký podíl fosforu (necelých 0,3 %). I přes to, že byl sledován i parametr odstavení vývěvy ihned (ponechání granulátu v parách po dobu chladnutí) a odstavení s doběhem (odsávání par při chladnutí po procesu), není na základě provedených pokusů evidován zásadní vliv tohoto parametru na výsledek, jehož hodnoty kolísaly až o řád.

Tab. 6.17 Koncentrace fosforu v biocharu zprůměrováno

Procesní čas	Celkový fosfor	
	doběh	odst. ihned
[min]	[mg/kg]	[mg/kg]
0 - prekurzor	26,4	26,4
40	44,2	23,5
50	17,4	-
60	-	19,0

Tab. 6.17 výše uvádí již zprůměrované hodnoty několika měření koncentrací fosforu na vzorcích, které jsou členěny dle doby zdržení. Na základě získaného souboru dat nelze tuto s jistotou vysvětlit, zda mají, či nemají, případně jakou míru vlivu mají na koncentraci fosforu v biocharu dva sledované parametry, terými jsou odstávka odtahu par (vývěvy) a procesní čas. Sledování bilancí fosforu v biocharu jistě vyžaduje další výzkum a detailní vyhodnocení vlivů jednotlivých faktorů.

6.2.3. Póry a povrch biocharu

Povrchová charakteristika biocharu je jedním z nejsledovanějších ukazatelů u biocharu. V této dizertační práci ale povrch a distribuce pórů nezaujímá primární pozornost. Nicméně i přes to bylo změřeno množství dat zasluhující okrajové posouzení a komentář. V závislosti na zdroji informací se hodnoty povrchu pórů biocharu často liší. Většinou však různé zdroje potvrzují, že vlastnosti a velikost celkové plochy pórů biocharu ovlivňují procesní parametry. Jeden ze zdrojů zabývající se podobným výzkumem [18] uvádí, že pomocí MP při 300 – 450 °C byl v dusíkaté atmosféře vyprodukován biochar z ČK s povrchem pórů 180,57 – 250,01 m^2/g, přitom však další výzkumný tým [19] uvádí, že u standardně ohřívané pyrolýzy při vyšší teplotě (400 – 600 °C, taktéž v dusíkaté inertní atmosféře) dosáhl řádově nižších hodnot jednotek metrů čtverečních na gram, přičemž se podobně jako výzkum v centru AdMaS potýkal s komplikacemi v podobě zalepených pórů biocharu dehtovými a podobnými uhlovodíky, které se buď neodpařily, nebo zkondenzovaly přímo na materiálu. Výsledky získané v laboratořích AdMaS jsou ve stručné formě uvedeny v Tab. 6.18 níže.

Tab. 6.18 Zjištěný povrch pórů biocharu

Původ ČK	Max. procesní teplota	Procesní čas	Počet měření	Stanovený povrch S_{BET}
	[°C]	[min]	[-]	[m^2/g]
ČOV 1	180 - 250	150 - 300	9	7,8 - 15,8 (34,6)
ČOV 2	148	50	1	3,5

Výše uvedená Tab. 6.18 uvádí povrch pórů biocharu vyprodukovaného ve výzkumném centru AdMaS. První pokusy z roku 2017 byly prováděny na vzorcích biocharu vyprodukovaném z ČK z ČOV 1 při procesním času 150 až 300 minut. Vzhledem k tehdejšímu způsobu provozování mikrovlnného pyrolýzního reaktoru byla vývěva vypnuta současně s magnetronem, tím pádem pravděpodobně v době chladnutí reaktoru před jeho otevřením po nějakou dobu zůstávaly v prostoru vsádky granulátu výpary, které na jeho povrchu mohly kondenzovat a zalepovat póry biocharu. Při těchto 9 měřeních byl stanoven povrch pórů 7,8 – 15,8 m^2/g, přičemž jeden vzorek vykazoval vyšší povrch (34,6 m^2/g), ale obsluha plynové adsorpce (viz kap. 5.3.) upozorňovala na komplikované chování vzorku, ve kterém dochází ke kapilární kondenzaci a ve kterém je hodně vnitřních pórů. Proto je hodnota zjištěné plochy pórů u tohoto vzorku uvedena v závorce. V případě dalšího vzorku, který měl vyprodukován z ČK z ČOV 2 a analyzován v únoru 2018, byla vývěva stejně vypnuta, ale proces byl krátký a nedosahoval tak vysokých teplot jako první pokusy. Výsledné měření S_{BET} poskytnulo hodnoty na úrovni 3,5 m^2/g, přičemž póry již nebyly výrazně zalepeny.

Výsledné hodnoty S_{BET} povrchu biocharu produkovaného z ČK v laboratořích AdMaS po porovnání s výsledky získanými pomocí pokusů prováděných jiným výzkumným týmem [18] poukazují na efekt procesní teploty. Proto se může zdát, že při zachování ostatních procesních parametrů může být úroveň procesní teploty přímo úměrná výslednému S_{BET} povrchu vyrobeného biocharu, tedy alespoň v určitém rozmezí.

6.2.4. Redukce objemu a hmotnosti granulátu

Jako doplňkový ukazatel sloužící pro komplexní vyhodnocení provedených pokusů v mikrovlnném pyrolýzním reaktoru byla zběžně vyhodnocena i míra redukce objemu granulátu po MP. Bylo provedeno orientační měření průměrů pelet před a po MP. Smrštění samotných pelet do menšího průměru se projevilo sice u všech zpracovávaných směsí, ale pouze u granulátu z peletizačního lisu bylo možné provádět průkazné měření, neboť pouze tento granulát se vyznačuje poměrně pevnou strukturou před i po MP. Lze sice uvažovat ještě i s redukovanou délkou pelet pomocí pyrolýzního procesu, ale tu nebylo prakticky možné sledovat kvůli případné záměně jednotlivých pelet z důvodu jejich vysokého množství v každé vsádce. Dosahovanou redukci průměrů pelet uvádí následující tabulka (Tab. 6.19) níže. Pro doplnění je ve zmiňované tabulce uveden i případ, kdy byl pomocí MP zpracován digestát z bioplynové stanice. Uvedené průměry byly odečteny pomocí digitálního posuvného měřítka, a to několikanásobně v polovině délky vybraných reprezentativních pelet. Za reprezentativní pelety byly považovány ty, které vizuálně působily jako dostatečně zpyrolyzované, nebyly zanešeny nečistotami a působily celkově dojmem reprezentativního vzorku granulátu z daného pokusu.

Tab. 6.19 Redukce průměru pelet

Původ ČK	Přísady	Vzorek č.	Průměr před pyrolýzou	Průměr po pyrolýze	Redukce průměru	Počet zprůměrovaných měření
		[-]	[mm]	[mm]	[%]	[-]
ČOV 2	bez přísad	59, 60	5,85	5,17	11,5	6
ČOV 1	1 % Purmol 13, 30 % lignin	44, 45	5,97	4,85	18,7	2
ČOV 1	1 % Purmol 13, 30 % piliny	49	5,91	5,16	12,7	4
ČOV 1	2 % Purmol 13	12	6,20	5,15	17,0	3
BPS digestát	bez přísad	79, 80	5,91	4,42	25,2	5

* pouze koncové dvoučíslí ze systému značení vzorků

Zajímavým poznatkem získaným při sledování průměrů granulátu byla skutečnost, že lesklé pelety (se zapouzdřeným povrchem díky vlivům teploty a tlaku peletizačního procesu a díky pojivým látkám a vlhkosti obsažené v materiálu) dosahovaly větší redukce průměru pomocí MP, a to o 3,1 %. Tento jev bylo možné pozorovat u všech měření až na jedinou výjimku. Skutečnost, že na digestátu z bioplynové stanice bylo dosaženo vyšší redukce průměru granulátu (potažmo i objemu) s vysokou pravděpodobností souvisí s vyšším obsahem organických látek v tomto digestátu. Toto zjištění tedy potvrzuje předpoklad, že redukce objemu zpracovávaného materiálu pomocí MP je při zachování ostatních procesních parametrů přímo úměrná podílu organických látek v něm.
Na kalovém granulátu získaném pomocí peletizace lisem a zpracovávaném pomocí MP bylo dosaženo průměrné měřené redukce průměru pelet 15,0 %. Tato hodnota je průměrem z předposledního sloupce v Tab. 6.19 výše, který uvádí hodnoty redukce průměru pelet. Samozřejmě uvedená hodnota nekalkuluje s hodnotou redukce digestátového granulátu, který není ČK a je v tabulce uveden pouze pro porovnání s ostatními hodnotami.

Redukce hmotnosti granulátu byla sledována pomocí vážení jeho hmotnosti před a po pyrolýzním procesu. Viz kap. 6.1.3. Ze získaných dat je možné vyčíst, že redukce hmotnosti granulátu odpovídá transformaci organických složek do výparů a kondenzátu.

6.2.5. Výhřevnost biocharu a kalu

Koncem roku 2017 byly ve spolupráci výzkumného centra AdMaS a Fakulty chemické pod VUT v Brně provedeny palivové zkoušky za účelem stanovení výhřevnosti vysušeného ČK z ČOV 2 a biocharu po MP totožného sušeného ČK. Poměrně zajímavé až překvapivé výsledky jsou uvedeny v tabulce Tab. 6.20 níže.

Tab. 6.20 Výhřevnost vysušeného ČK a biocharu z MP č.1

Sušený ČK		Biochar z MP	
[MJ/kg]	Průměr [MJ/kg]	[MJ/kg]	Průměr [MJ/kg]
12,14	12,20	13,22	13,20
12,12		13,47	
12,20		12,92	

Obvykle je uváděno, že vysušený ČK z komunální ČOV může mít výhřevnost v rozmezí 8 – 12 MJ/kg sušiny [141]. Výhřevnost organické sušiny ČK může být uvažována okolo 23 MJ/Kg [62]. V případě testovaných vzorků (Tab. 6.20) se hodnoty pohybují průměrně na úrovni 12,2 MJ/Kg vzorku, což odpovídá přibližně horní hranici zmiňovaného rozsahu. Naměřené hodnoty rovněž prokazují, že může být sušený ČK z ČOV 2 hodnotným palivem. Biochar produkovaný ze stejného ČK pomocí MP má stanovenu dokonce vyšší energetickou výhřevnost, navíc je možné v případě aplikace technologie MP získat další energeticky využitelný produkt – pyrolýzní olej. Tato skutečnost může působit překvapivě v tom smyslu, že až budí dojem principů perpetuum mobile. Realita je však pravděpodobně taková, že při transformaci ČK pyrolýzou dochází mimo jiné k hmotnostní redukci zpracovávaného granulátu a k separaci zbytkové vody, takže příslušná vsádka do pyrolýzního reaktoru ve skutečnosti nemá navýšen energetický potenciál. Mimo to jsou veškeré tyto bilance ovlivněny procesními faktory, které jsou zmíněny výše v Pyrolýza. Výše uvedenou prvotní úvahu však vyvrací série pokusů v následujícím roce. Zde níže v Tab. 6.21 jsou uvedeny zprůměrované hodnoty výsledků z uvedených dalších pokusů, které poukazují na rozdíly výhřevnosti ČK a biocharu s aditivy a na skutečnost, že biochar naopak většinou vykazuje nižší výhřevnost, než surový vstupní materiál. Při všech výše uvedných úvahách o energetických bilancích je však nutné pamatovat na skutečnost, že MP samotná spotřebuje značné množství energie.

Tab. 6.21 Výhřevnost vysušeného ČK a biocharu z MP č.2

Zdroj ČK	Vstupní ČK		Výstupní biochar	
	s drc. vápencem	s ostatními aditivy	s drc. vápencem	s ostatními aditivy
	průměr [MJ/Kg]	průměr [MJ/Kg]	průměr [MJ/Kg]	průměr [MJ/Kg]
ČOV 1	12,1	13,3	10,3	11,5
ČOV 2	12,6	13,6	10,2	11,5

Zjištěná výhřevnost biocharu odpovídá hodnotám, které uvádí Fonts a kol., což je 5 - 21 MJ/Kg [9]. Při transformaci ČK pomocí MP dochází mimo jiné k hmotnostní redukci zpracovávaného granulátu a k separaci zbytkové vlhkosti, takže ačkoli se to někdy může zdát, příslušná vsádka

do pyrolýzního reaktoru ve skutečnosti nemá navýšen energetický potenciál. Mimo to jsou veškeré tyto bilance ovlivněny procesními faktory, které jsou zmíněny výše, např. tabulkou 1. Mimo tyto faktory však zásadně ovlivňuje výsledek MP složení zpracovávaného materiálu. Detailní výsledky (neuvedeny z důvodu rozsahu) poukazují na skutečnost, že organická aditiva navyšují výhřevnost surového materiálu, ale i výstupního biocharu. Proto jsou v tabulce 2 výše uvedeny zvlášť případy aditivace anorganickým vápencem a zvlášť případy s ostatními (organickými) aditivy. I přes to, že vápence byl dávkován pouze v koncentraci 2,0 %, se projevila o řád silnější redukce výhřevnosti u surového vstupního materiálu. V případě biocharu je však nutné uvažovat s tím, že vápenec pravděpodobně při procesu depolymerizace organických složek ČK působil jako katalyzátor, takže podíl organických složek v pevném uhlíkatém produktu snížil společně s výhřevností.

6.3. Pyrolýzní olej

Kondenzát z odsávaných par z pyrolýzního procesu neobsahuje pouze pyrolýzní olej, ale i vodu s obsahem různých složek, mimo jiné pravděpodobně sirných sloučenin apod. Hlavní sledovanou složkou tohoto kondenzátu je olej, a to díky jeho energetickému potenciálu. Olej vyprodukovaný v rámci výzkumu spojeného s předloženou prací pyrolýzním reaktorem z ČK bez aditiv (ČOV 1) v laboratoři výzkumného centra AdMaS byl analyzován s využitím několika druhů chromatografie na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně. Díky tomu vznikla v roce 2017 diplomová práce s názvem „Detailní charakterizace pyrolýzního oleje pomocí separačních technik a hmotnostní spektrometrie“ [132]. Data získaná z měření, jež proběhlo v rámci zmíněné diplomové práce jsou podstatným zdrojem informací o složení pyrolýzního oleje produkovaného pomocí MP dřevní štěpky a ČK. Byla tak získána zajímavá sada dat, která porovnává výsledky řady vzorků, jejichž seznam je uveden v Tab. 6.22 níže.:

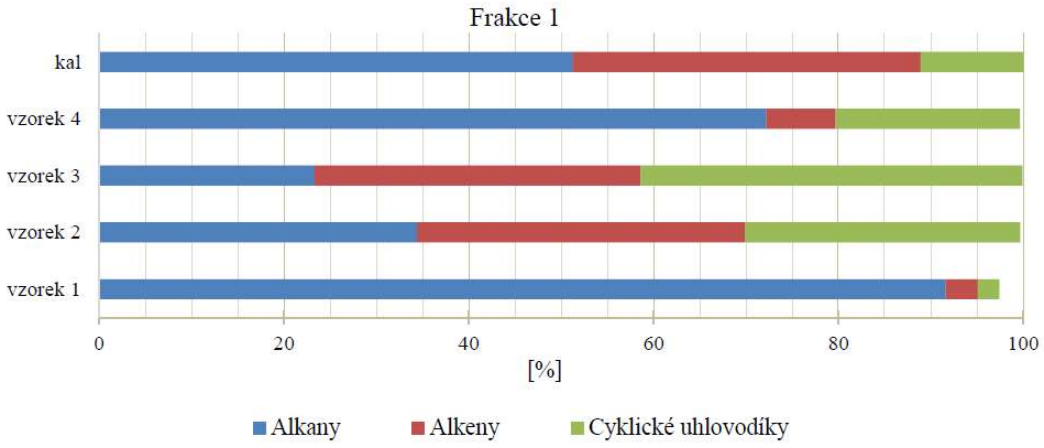
Tab. 6.22 Seznam vzorků analyzovaných v rámci DP [132]

Označení vzorku	Charakter pyrolýzního oleje
1	Těžký olej z pyrolýzy dřevní štěpky
2	Olej z pyrolýzy dřevní štěpky
3	Olej z pyrolýzy dřevní štěpky
4	Lehký olej z pyrolýzy dřevní štěpky
Biochar z ČK (ČOV 1)	Olej z pyrolýzy ČK

Ve stručnosti byly v rámci experimentální části zmiňované DP využity tyto metody:

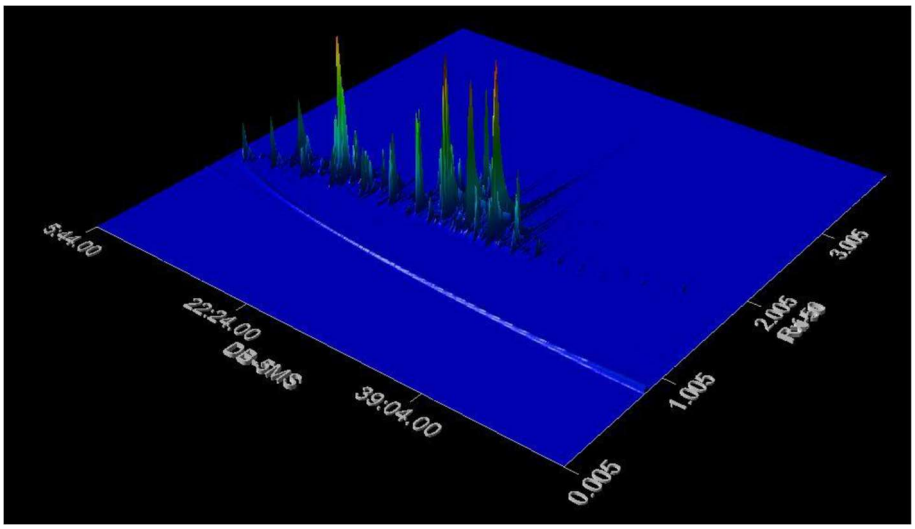
- extrakce n-pentanem;
- sloupcová chromatografie pro získání 4 frakcí;
- derivatizace;
- plynová chromatografie s FID detekcí;
- plynová chromatografie s hmotnostní detekcí;
- dvoudimenzionální plynová chormatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí;
- ekotoxikologické testy (z důvodu rozsahu nepopsáno detailně) [132].

Jelikož zmiňovaná diplomová práce získala velkou řadu výsledků, jsou zde níže uvedeny pouze příklady získaných dat z jedné frakce a velice stručné shrnutí celé práce:



Obr. 6.21 Porovnání relativního zastoupení skupin ve frakcích 1 [132]

Výše uvedený graf (Obr. 6.21) znázorňuje podíly jednotlivých sledovaných uhlovodíků v ČK. Je zřejmé, že u ČK převládá podíl alkanů nad alkeny a oba zmiňované jsou zastoupeny ve větším množství než cyklické uhlovodíky.



Obr. 6.22 3D chromatogram vzorku 3 frakce 1 (nejedná se o ČK) [132]

Obr. 6.22 výše je výstupem z chormatografie. Jedná se o tzv. 3D chromatogram. V něm zobrazené jednotlivé "peaky" poukazují na přítomnost dané složky. Uvedený obrázek odpovídá vzorku 3 frakce 1 v předchozím grafu (Obr. 6.21).

Vyhodnocení každé ze 4 sledovaných frakcí analyzovaných vzorků olejů tak bylo ve zmíněné diplomové práci zpracováno do jednoho grafu, který byl doplněn pěti 3D chromatogramy [132].

Ze závěru diplomové práce plyne, že ve vzorcích byly nalezeny látky, z nichž největší podíl mají alkany a aromáty a nejmenší podíl sloučeniny obsahující síru. Vzorek pyrolýzního oleje z pyrolýzy ČK z ČOV 1 jsou charakteristické alkany, aromáty, alkoholy, heterocykly a sloučeniny obsahující dusík. Z uvedených zjištění je patrné, že vzorky oleje z pyrolýzy dřevní

štěpky mají rozdílné složení, avšak výrazný rozdíl je zřetelný hlavně v porovnání s pyrolýzním olejem z pyrolýzy ČK [132].

Ekotoxikologické testy pyrolýzního oleje byly provedeny pouze v rámci počátečního screeningu pomocí řasových testů a závazné závěry z nich nelze utvářet, neboť si tato tématika žádá detailní rozpracování v rámci případného dalšího navazujícího výzkumu [132].

6.4. Pyrolýzní plyn

Vzhledem k nákladnosti a technické náročnosti zajištění online plynové chromatografie nedošlo prakticky k žádnému sledování produkovaných plynů. Jedinou výjimkou je pouze kvantifikace jejich produkce, která byla stanovena prostým hmotnostním odečtem produkovaného kondenzátu a produkovaného biocharu od celkové hmotnosti vstupní surové směsi. (viz kap. 6.1.3.)

6.5. Komplexní vyhodnocení

Výzkum provedený v rámci zpracování předložené dizertační práce lze zhodnotit z komplexního hlediska do několika následujících bodů odpovídajících zásadním zjištěním v průběhu vědeckého bádání:

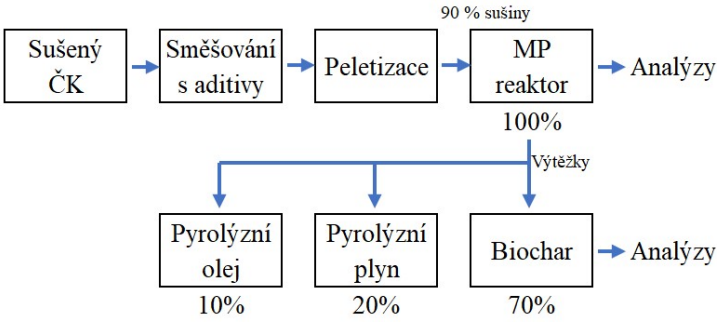
- redukce objemu pelet (viz kap. 6.2.4.) odpovídá volatizaci organických složek ve vstupním zpracovávaném materiálu, tj. ČK, nebo směsi ČK s aditivy;
- provedený výzkum poukazuje na možnost optimalizace bilancí TK v materiálu pomocí přípravy vstupního ČK a pomocí modifikací procesních parametrů MP (případně jiného druhu pyrolýzy). Tato optimalizace ale nutně vyžaduje verifikaci v rámci navazujícího detailního výzkumu;
- předchozí kapitoly zabývající se tématem TK a vyhodnocením jejich bilancí před a po procesu MP poukazují na nutnost porovnání s technologií pyrolýzy využívající vyšších teplot;
- zkušenosti s přípravou ČK pro jeho zpracování v mikrovlnném pyrolýzním reaktoru poukazují na nutnost sušení ČK, a to ideálně sušárnou, která produkuje granulovaný ČK (např. nízkoteplotní pásová, nebo solární);
- v případě, kdy je požadavek na směšování ČK s aditivy, se nabízí jako pro praxi nejreálnější možnost směs ČK a aditiv peletizovat pomocí peletizačního lisu, čímž je dosaženo produkce nejkvalitnějšího granulátu;
- limitních hodnot TK v produkovaném biocharu lze dosahovat směšováním ČK s aditivy, které nabízí redukci TK pomocí směšovacího (ředícího) poměru a případně pomocí efektu navázání TK na aditivo, který ale vyžaduje další výzkum spojený s verifikací.

7. NÁVRH PŘÍPRAVY KALU PRO MIKROVLNNOU PYROLÝZU

Ačkoli se dá dle názvu dizertační práce předpokládat, že by její zaměřením mělo cílit pouze na přípravu ČK pro proces MP, okolnosti výzkumu si vyžádaly v rámci nezbytného souvisejícího komplexního pochopení nově řešeného tématu rozsahem neméně náročný výzkum samotného procesu. I přes to však práce přinesla řadu podstatných zjištění o vhodné přípravě ČK pro proces MP. Zmiňovaná zjištění jsou rozvedena i v kap. 7.1. a následně pak shrnuta v kap. 7.3.

7.1. Vhodná příprava kalu pro praxi

Několikaletý výzkum spojený s touto prací poukázal na skutečnost, že vhodná univerzální příprava ČK pro pyrolýzní proces v praxi může zahrnovat především kroky jako sušení, aditivaci (katalyzátorem či organickým aditivem), peletizaci a případně jejich kombinace. Tento popis respektuje a schématicky znázorňuje Obr. 7.1. Přibližně v souladu s nímž byla připravena většina vzorků zpracovaných v rámci výzkumu spojeného s touto prací.



Obr. 7.1 Příprava ČK pro proces MP [142]

Jednotlivé hlavní kroky přípravy ČK jsou stručně popsány následujícími podkapitolami:

7.1.1. Sušení

V případě, kdy je pomocí MP zpracován rovnou odvodněný ČK (tzn. vlhkost cca přes 70 %), je dokonce uváděno, že bez přídavku absorbentu mikrovlnného záření může docházet prakticky hlavně k vysušení ČK [129]. Sušení ČK je tedy nevyhnutelným krokem pro jeho efektivní pyrolýzní zpracování, a to z hlediska energetických požadavků, i z hlediska prostupu ČK pyrolýzním reaktorem.

V určitých případech lze využít přímo granulát produkovaný pásovou sušárnou. Pokud tedy není požadováno směšování s aditivy, nebo pokud je možné aditiva dávkovat ještě před sušárnu, může díky svému kalovému extrudéru kvalitně provedená pásová sušárna nahradit i samotný peletizační lis. Ten je jinak nezbytné zařadit za směšování s aditivy. Je však třeba brát v úvahu zásadní rozdíl v kvalitě pelet. Kvalitní sušárna, a to i solární, která je vhodně provozovaná totiž produkuje sušený ČK ve formě granulátu vhodného pro prostup pyrolýzním reaktorem. Nicméně je nezbytné uvažovat v zásadních rozdílech mezi granuláty produkovanými pomocí sušáren a pomocí peletizačního lisu. K případnému užití peletizačního lisu tedy mohou vést především 2 faktory:

- Požadavek na aditivaci ČK po jeho vysušení
- Požadavek na pevnější granulát s přísnějšími požadavky na jeho granulometrické vlastnosti

7.1.2. Směšování s aditivy

Za účelem dosažení podlimitních hodnot jednotlivých polutantů legislativně stanovených pro jednotlivé alternativy nakládání s ČK je možné ČK směšovat s aditivy zmíněnými v kap. 5.2.2. a 5.2.6. K dosažení zmíněných podlimitních hodnot polutantů může být využito prostého ředícího efektu, kdy je sledován polutant, který nejvýrazněji převyšuje limitní koncentraci. Aby ve výsledné směsi ke zpracování byla požadovaná koncentrace daného polutantu podlimitní, musí být do ČK přimícháno odpovídající množství ředícího aditiva, čemuž lze využít prostý výpočet pomocí trojčlenky. Je ovšem nezbytné mít na paměti, že je takto zanedbán efekt transformace polutantů pyrolýzním procesem. Proto může být efekt nastavených ředících poměrů přehnaný a neekonomický. Existuje však předpoklad, že aby bylo možné při určení dávky aditiva zohlednit vedle ředícího efektu i efekt transformace polutantů pyrolýzním procesem, nelze se vyhnout dalšímu hlubšímu výzkumu, který by zahrnoval takové posouzení pro každý individuální polutant. V rámci výzkumu spojeném se zpracováním této práce však nebyl pro takové posouzení prostor.

7.1.3. Peletizace po aditivaci

V případě požadavku na aditivaci ČK a v případě, kdy k ní nedošlo ještě před procesem sušení je peletizace směsi ČK s aditivem nevyhnutelným krokem pro její zpracování. Důvody, proč zkušenosti z výzkumu vedou k doporučení peletizace zpracovávané směsi jsou mimo jiné tyto:

- může pomoci řešit případnou prašnost procesu a rozmílání ČK v reaktoru;
- pro kontinuální reaktor je nezbytná (manipulace s granulátem, prostup reaktorem);
- záruka přísné granulometrie a vyloučení prašnosti (kvalitnější granulát než ze sušáren);
- směšování s aditivy a homogenizace směsi před peletizérem;
- alternativně pouze peletizace extrudérem z pásové sušárny.

Výše uvedené důvody doplňuje i popis jednotlivých granulátů zde níže:

Granulát ze solární sušárny

Průměrná velikost zrna cca 10 mm s podílem jemnějších frakcí. Při manipulaci s tímto granulátem částečně dochází k jeho dalšímu drolení na jemnější frakce. Výzkum však prokázal že už i tento granulát je vhodný pro zpracování pomocí mikrovlnného pyrolýzního reaktoru a pravděpodobně i pomocí ostatních pyrolýzních technologií. První, tzn. levá část Obr. 7.2 níže odpovídá uvedenému popisu.

Obr. 7.2 Granulát ze solární sušárny, z pásové sušárny a z peletizačního lisu [AdMaS]

Granulát z pásové sušárny

Průměrná velikost zrna cca 8 mm s malým podílem jemnějších frakcí. Velikost zrna je však ovlivněna provedením extrudéru, který se liší v závislosti výrobci pásové sušárny a smršťováním a praskáním kalových nudlí při jejich sušení. Při manipulaci s tímto granulátem také dochází k jeho dalšímu drolení na jemnější frakce. Výzkum však prokázal, že i tento granulát je vhodný pro zpracování pomocí mikrovlnného pyrolýzního reaktoru a pravděpodobně i pomocí ostatních pyrolýzních technologií. Níže uvedený Obr. 7.2 uvádí uprostřed příklad granulátu z pásové sušárny z ČOV 2 (viz kap. 5.2.1.).

Granulát z peletizačního lisu

Jak již bylo zmíněno výše, peletizační lis (viz kap. 4.2.1.) nabízí nejkvalitnější granulát. Nicméně i přes to je v závislosti na zkušenostech získaných během výzkumu spojeného s touto prací doporučeno jeho využití pro přípravu ČK pro proces MP hlavně pokud je požadavek na aditivaci ČK za sušárnou ČK, nebo zpracovávaný ČK pochází ze sušárny, která neprodukuje granulát jako např. sušárna na ČOV 1 (viz kap. 5.2.1.). Příklad kvalitního granulátu vyrobeného pomocí peletizačního lisu z ČK je uveden výše na Obr. 7.2.

7.2. Vyhodnocení s ohledem na rozlišné faktory

Existuje řada zásadních faktorů, na které je třeba brát ohled při vyhodnocení přípravy ČK pro jeho zpracování pomocí MP. Těmito faktory jsou např. velikost ČOV, charakter samotného ČK, příměsi, investiční možnosti, legislativa, trvale udržitelný rozvoj a způsob dalšího využití produkovaných výstupů z MP. Tyto jednotlivé faktory jsou ve stručnosti popsány níže:

- velikost ČOV je zásadním faktorem především pro rozhodování o metodě sušení. Pro menší ČOV v řádech maximálně desítek tisíc EO jsou vhodné spíše solární sušárny (pokud je k dispozici dostatek prostoru), zatím co pro ČOV o kapacitách v desítkách až stovkách tisíc EO je vhodné především nízkoteplotní pásové sušení. U větších ČOV je však zásadní komplikací poměrně vysoká spotřeba elektrické energie, která je typická pro technologii MP;
- charakter samotného ČK je podstatným faktorem ve smyslu většiny typických parametrů, jako je podíl sušiny, organických složek, polutantů aj. Např. nevyhnilý ČK s vyšším podílem organických látek má předpoklad pro produkci vyššího množství pyrolýzního oleje a granulátu s vyšším specifickým S_{BET} povrchem než ČK s nízkým podílem organických látek;

- příměsi, nebo-li aditiva hrají významnou roli při volbě přípravy ČK pro MP ať už z důvodu jejich případné dostupnosti (ideální odpadní LCBM materiály), nebo i z důvodu očekávaného efektu (ředění, katalýza);
- omezení investičních nákladů je zásadní pro každou realizaci a souvisí se všemi výše uvedenými faktory;
- legislativní omezení je jedním z hlavních faktorů, které celou tématiku ovlivňují, neboť může omezovat a určovat jak použití konkrétních technologií, tak limity, které musí jejich výstupní produkty v závislosti na druhu jejich aplikace plnit;
- trvale udržitelný rozvoj je sice faktorem, který by měl být zásadně zohledněn ve výše uvedených legislativních omezeních, nicméně je nutné s jeho filozofií uvažovat při návrhu přípravy ČK pro proces MP nejen ve spojení s příslušnou legislativou;
- způsoby dalšího využití produktů MP zásadně ovlivňují přípravu ČK pro proces MP, protože lze cílit na řadu možností (biochar pro zemědělství, biochar pro jiné účely, PPL, energetické využití výstupních složek aj.). Každá z přijatelných možností vyžaduje zcela individuální vyhodnocení finálního provedení přípravy ČK.

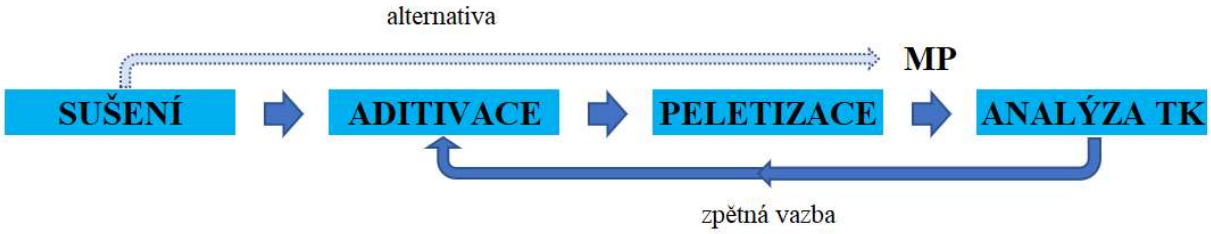
7.3. Shrnutí návhru přípavy kalu pro pyrolýzu

Předložená práce přinesla řadu podstatných zjištění o vhodné přípravě ČK pro proces MP. Jejich shrnutí nabízí ve stručných bodech některé z alternativ, které nemohou být považovány přímo za univerzálně využitelné způsoby přípravy ČK pro MP ve variantách případů:

- i pro případ zpracování ČK pomocí MP je nezbytná sušárna ČK nabízející jak procesní výhody pro provoz samotného reaktoru, tak i ekonomické úspory za dopravu ČK v případě instalace MP mimo ČOV;
- v případě, kdy není požadována aditivace ČK, je dostačující přípravou jeho sušení na pásové či solární sušárně, jejichž produktem je v reaktoru snadno zpracovatelný granulát, který není nutné dále granulovat pomocí peletizačního lisu;
- v případě vhodně provedené sušárny ČK lze diskutovat o možnosti dávkování aditiv ještě před odvodňovací systému. Může to tak být např. lignin, či katalyzátor před odstředivku. Toto řešení však vyžaduje řadu technických posouzení, ale může přinášet výhodu absence paletizačního lisu v technologické soustavě;
- v případě potřeby aditivace ČK, v případě užití sušárny ČK neprodukující granulát, případně v případě kombinace obojího se jeví jako nezbytné připravit ČK pro proces MP granulací pomocí peletizačního lisu;
- katalyzátor štěpící molekuly uhlovodíků organické složky ČK, zdá se, není možné vzhledem k heterogenitě ČK správně určit. Případné přísady označované jako katalyzátory tak mohou plnit princip katalyzátoru (látka optimalizující samotný proces, která po procesu zůstává v nezměněném stavu), avšak ne ve smyslu požadovaného štěpení molekul na předpokládané uhlovodíky;
- pro produkci PPL, hnojiv, či jiných materiálů pro zemědělské účely je doporučení směšovat ČK s agromasou, nebo s jinými materiály typu lignocelulózní biomasa. Doporučení zahrnuje směšování na úroveň homogenní směsi s následnou granulací pomocí peletizačního lisu;

- pro cíle produkce biocharu s vysokým povrchem pórů doporučení silné aditivace agromasou, či s organickými odpady, nebo s jinými materiály typu lignocelulózní biomasa;
- pro cíle produkce biocharu s vysokým povrchem pórů (sorbent, pelet postupně uvolňující absorbovanou látku, aj.) doporučení nastavení procesních teplot na nejvyšší možnou úroveň, přičemž platí i doporučení delších dob zdržení,
- pro cíl vysoké produkce pyrolýzního oleje doporučení nastavení procesních teplot na úroveň při horních limitech reaktoru, přičemž platí i doporučení delších dob zdržení (odpovídacích limitům MP).

Výsledkem práce je v souladu s výše uvedenými body shrnutí návrhu přípravy ČK pro proces MP, které lze vyjádřit schématicky. Obr. 7.3 popisuje doporučený postup přípravy, která spočívá v sušení, aditivaci, peletizaci a následné analýze TK s využitím nové metodiky jejich sledování. Důkežitým doporučením je zpětná vazba mezi vyhodnocením obsahu TK a krokem aditivace.



Obr. 7.3 Doporučená příprava ČK pro proces pyrolýzy

8. ZÁVĚR

Vypracování dizertační práce s sebou přineslo řadu důležitých poznatků, při jejichž nabývání byl během výzkumu brán zřetel na ušlechtilé způsoby využití ČK zpracovaného nejen pomocí MP. Mezi zmiňované způsoby se řadí hlavně tyto:

- využití ČK v zemědělství (biochar);
- energetické využití (TAP);
- jiné využití produktů MP (biochar jako sorbent, aj.).

Tyto výše uvedené způsoby využití ČK respektují také vývoj koncepce kalového hospodářství v ČR. Dá se totiž předpokládat, že termické procesy zpracování ČK budou rozšířeny. V tom případě se pak nabízí pro větší množství ČK jeho monospalování, variantně provedené jako centralizované řešení a pro menší aplikace mohou být využity právě technologie typu zplyňování, torefakce a pyrolýza. Vzhledem k tomu, že výše uvedené může být skutečným budoucím řešením, nelze polemizovat o tom, zda je tato práce přínosem pro obor. Polemika by byla na místě pouze v případě diskuzí o míře takové přínosnosti.

8.1. Shrnutí

Je nezbytné brát v úvahu vývojový status jednotlivých dostupných pyrolýzních technologií obecně a skutečnost, že zkoumaný koncept MP v laboratořích AdMaS byl adoptován pro zpracování ČK z původního systému určeného pro rozdílné materiály. Kroky provedené v rámci vypracování této dizertační práce tak mohou být děleny na přípravné práce, provedení laboratorních pokusů a seznámení se s procesem MP, vyhodnocení provedených pokusů a na návrh přípravy ČK pro proces MP.

Přípravné práce:

- v rámci dizertační práce byly dopraveny vzorky ČK z řady ČOV z ČR a z Německa, některé vzorky byly do laboratoří AdMaS dopraveny i ostatními kolegy;
- byla obstarána aditiva pro směšování a připravil směsi ČK s aditivy pro následnou peletizaci;
- byla zajištěna peletizace těchto vzorků, a to v první řadě externími společnostmi a následně i obstaráním peletizačního lisu pro laboratoř AdMaS;
- ve spolupráci s obsluhou reaktoru byl proveden první pokus pro objasnění, jak samotný proces probíhá;
- byly připraveny směsi a vzorky pro první sérii pokusů;
- součástí příprav bylo i předběžné zajištění analýz vstupních a výstupních vzorků.

Provedení pokusů a seznámení s procesem MP:

- jako nezbytná součást výzkumu byly nastudovány dostupné informace o termickém zpracování ČK a vypracována rešeršní část práce, v níž jsou systémy popsány způsobem postupně se dostávajícím od vzniku ČK až k MP ČK, která je specializovanou metodou a není o ní k dispozici velké množství vědeckých prací a podkladů;

- v zájmu progresivního vývoje výzkumu, provedení analýz, získání výsledků, jejich objektivního vyhodnocení a jejich publikování byla pod skupinou EGAR ustanovena zvláštní výzkumná skupina složená z členů centra AdMaS, zástupců dodavatele pyrolýzního reaktoru a vybraných expertů Fakulty chemické VUT v Brně;
- za účelem pravidelného setkávání výše zmíněné výzkumné skupiny byly organizovány jedenkrát měsíčně schůze s pracovním označením „biochar meeting“
- jednotlivé průběžně prováděné pokusy umožnily výzkumnému týmu poznat charakteristické detaily procesu MP;
- rozptyl hodnot získaných dat na počátku výzkumu potvrdil nepřesnost zapříčiněnou mimo jiné heterogenitou vstupního materiálu – ČK, vliv tohoto problému byl eliminován násobnou duplikací vzorkování a analytiky.

Vyhodnocení provedených pokusů:

- díky užitým analytickým metodám byl získán obsáhlý soubor dat, který byl přehledně zpracován do tabulek a grafů;
- zpracované výsledky umožnily popsat samotný proces, a to se souvislostmi a okolnostmi odlišujícími jej od ostatních pyrolýzních procesů;
- první série pokusů poukázala na rozdíly v průběhu procesních teplot při zpracování různých směsí ČK s aditivy;
- první série pokusů nasměrovala navazující výzkum na potenciál technologie MP pro optimalizaci bilancí TK ve zpracovávaném granulátu;
- v rámci vyhodnocení první série pokusů byl vypracován odborný impaktovaný článek publikovaný v zahraničí, ve spolupráci s ostatními členy výzkumného týmu byly zpracovány ještě další 2 impaktované příspěvky.

Návrh přípravy ČK pro proces pyrolýzy:

- pomocí poznatků získaných díky výše uvedeným bodům postupu výzkumu, byla získána představa o krocích přípravy, které jsou nezbytné pro proces MP ČK;
- provedený výzkum potvrdil, že sušení je nevyhnutelným krokem přípravy ČK pro MP, podobně jako pro většinu ostatních termických způsobů zpracování ČK,
- výzkum dále poukázal na nezbytnost ČK směšovat s aditivy za účelem redukce koncentrací jednotlivých polutantů;
- mezi získané poznatky patřilo zjištění, že je nezbytná peletizace zpracovávaného materiálu a že v některých případech může být postačující i granulát ze sušárny,
- doporučení analýzovat TK pomocí nové metodiky se zpětnou vazbou k aditivaci.

8.2. Přínosy pro vědní obor a praxi

Cíle dizertační práce „Příprava čistírenských kalů pro proces pyrolýzy“ byly splněny, což prokazuje text této kapitoly níže:

Vypracování dizertační práce s sebou přineslo řadu důležitých poznatků, ale i rozsáhlý počet dalších otázek, které vyžadují další detailní pozornost navazujících výzkumů. Přínos práce tedy spočívá nejen ve výše uvedených poznatcích, ale i v otázkách pro další výzkum.

MP se jeví jako atraktivní technologie pro středně velké zdroje ČK za procesem sušení. S ohledem na složení ČK a plnění limitů certifikací je nezbytné ČK směšovat s aditivy a následně peletizovat, tak aby bylo možné přistoupit žádostem o některou z certifikací IBI, EBC, PPL, pokud to tedy bude z legislativního, či formálního hlediska možné.

Nelze popřít skutečnost, že řešení zahrnující monospalování ČK s následnou recyklací fosforu z popele po spalování je již konceptem, který je z technického hlediska připraven pro rozšíření v praxi, což potvrzuje i přístup skupiny STRUBIAS k tomuto tématu. Nicméně zmiňovaný přístup nezavrhuje ostatní termické procesy, ale např. u pyrolýzy je požadován další výzkum, který má detailně popsat chování polutantů při termické konverzi aj. [23]. Tímto je potvrzeno, že předložená dizertační práce věnuje pozornost skutečně aktuálnímu tématu a má přímý přínos pro vědní obor v souladu s požadavky skupiny STRUBIAS.

Konkrétní body, které mají přínos pro vědní obor a případně praxi, jsou mimo jiné tyto:

Průběh procesu a jeho poznání:

- výzkum potvrdil, že se lze různým podílem příměsi lignocelulózních materiálů přiblížit průběhem procesních teplot průběhu standardizovaného procesu mikrovlnné depolymerizace samotných lignocelulózních materiálů;
- bylo prokázáno, že lignocelulózní materiály a jiná biomasa navyšuje rychlost ohřevu (tzv. „heating rate“);
- provedený výzkum poukázal na korelaci mezi vývojem procesních teplot a tlaků,
- pomocí získaných dat bylo potvrzeno, že zeolit podobný ZSM-5, tedy Purmol 13 napomáhá rychlejšímu mikrovlnnému ohřevu a optimalizuje štěpení molekul lignocelulózní biomasy;
- bylo zjištěno, že kroky průběhu procesních teplot se podobají i jiným pyrolýzním procesům a jiným zpracovávaným materiálům.

Granulace peletizačním lisem:

- laboratorní i externí peletizace pomocí lisu poukázala na technickou a energetickou náročnost procesu peletizace ČK;
- granulace v laboratoři upozornila na opotřebení funkčních částí peletizačního listu díky vysokému podílu minerálních složek v ČK;
- i přes výše uvedené bylo potvrzeno, že pro praktickou aplikaci MP ČK je jeho peletizace před procesem MP téměř nezbytná z důvodu snadného průchodu materiálu reaktorem;

- pro případy nevyžadující aditivaci za sušárnou ČK může krok granulace peletizačním lisem nahradit vhodně provedená sušárna ČK (např. pásová) přímo produkující granulát;
- bylo potvrzeno, že peletizace eliminuje procesní komplikace spojené s prašností a drcením materiálu během jeho transportu a zpracování;
- série laboratorních pokusů napověděla, že peletizace jako energeticky náročný proces může předehřát materiál pro MP a tím uspořit potřebnou energii pro samotný pyrolýzní proces;
- efekt peletizace na bilance TK před a po procesu nebyl prokázán;
- efekt pelety jako mikroreaktoru nebyl při zpracování ČK prokázán.

Zeolit jako katalyzátor pro štěpení molekul ČK:

- ČK jsou heterogenní směsí látek, které jsou složeny z rozdílných molekul, proto není jisté, zda existuje jeden optimální katalyzátor pro štěpení molekul organických složek tohoto heterogenního systému;
- přímá podpora katalytického krakování molekul ČK (nebo jeho míra) pomocí testovaných zeolitů nebyla neprokázána;
- vhodný katalyzátor pro MP ČK je tématem pro další výzkum (je vhodné vyhodnotit, jestli má vůbec smysl);
- pomocí získaných dat bylo potvrzeno, že zeolit podobný ZSM-5, tedy Purmol 13 napomáhá rychlejšímu mikrovlnnému ohřevu směsi ČK a optimalizuje štěpení molekul lignocelulózní biomasy.

Lignocelulózní přísady:

- provedený výzkum potvrdil, že se lze pomocí přídavku lignocelulózní biomasy přiblížit již standardizovanému procesu mikrovlnné depolymerizace dřevních materiálů;
- průběh procesních teplot poukázal na přímou úměru mezi rychlostí mikrovlnného ohřevu a podílem lignocelulózních přísad v materiálu;
- laboratorní i externí peletizace ukázala funkci pojivých složek materiálu (hlavně lignocelulózní biomasy) zapečením povrchu pelety při průchodu přes matrici peletizačního lisu;
- výsledky první série pokusů potvrdily atraktivitu zpracování ČK společně s ligninem;
- bylo potvrzeno, že v případě směšování ČK s lignocelulózními přísadami má smysl přiměšovat i zeolit Purmol 13 (podobný typu ZSM-5) jako katalyzátor.

Fixace (imobilizace) TK:

- výzkum jednoznačně potvrdil, že MP má pozitivní vliv na bilance TK ve zpracovávaném materiálu ve smyslu fixace TK do biocharu;

- k potvrzení výše uvedeného poznatku v daných podmínkách bylo nutné vyvinout vlastní novou alternativní metodiku sledování transformace TK v pevném materiálu;
- výzkumem bylo potvrzeno, že jednotlivé sledované TK při termickém zpracování vykazují individuální reakce;
- bylo rovněž potvrzeno, že rozsah provedeného výzkumu poukázal na optimalizaci bilancí TK ve zpracovávaném materiálu pomocí MP, která nutně vyžaduje následnou verifikaci a posouzení dostatečnosti.

Nevyhnutelná univerzální příprava ČK pro pyrolýzní procesy

Na závěr kap. Přínosy pro vědní obor a praxi lze shrnout, že při zpracování této dizertační práce bylo prokázáno, že existuje několik kroků přípravy ČK pro proces MP, které jsou v praxi nevyhnutelné, a to pravděpodobně pro všechny potencionálně využitelné koncepty pyrolýzních reaktorů. Tyto procesní kroky jsou shrnuty zde:

- výzkum potvrdil, že pro řadu cílených využití ČK a z něj produkovaných výstupních složek z pyrolýzních procesů je požadováno směšování ČK s dalšími aditivy;
- bylo potvrzeno, že nevyhnutelným krokem přípravy ČK pro pyrolýzní procesy je jeho sušení;
- provedený výzkum poukázal na nutnost peletizace ČK, a to ve dvou konkrétních případech – v případě požadavku na směšování ČK s aditivy až po jeho vysušení, nebo v případě, kdy případná sušárna neprodukuje kvalitní kalový granulát.

8.3. Doporučení pro další směry výzkumu

V počátcích výzkumu bylo možné předpokládat, že výstupy této dizertační práce poskytnou poměrně komplexní vyhodnocení tématu MP ČK s finálním návrhem přípravy pro jeho zpracování pomocí této technologie. Od samotného počátku výzkumu, kdy byly v laboratoři AdMaS uvedeny do provozu pyrolýzní reaktory však začalo být zřejmé, že se jedná o komplikovanější téma, které vyžaduje více času, laboratorních pokusů a větší míru pozornosti, než může být zajištěna v rámci jedné dizertační práce. I přes to je však přínos této práce nezpochybnitelný, protože mimo výše uvedené poznatky poukazuje i na další důležité směry pokračování výzkumu, kterými jsou tyto body:

- verifikace efektu fixace TK v biocharu, či verifikace optimalizace bilancí TK v pevném materiálu s využitím navržené nové metodiky sledování bilancí TK a její benchmarking s BCR sekvenční extrakcí;
- ověření efektu pyrolýzy využívající vyšších teplot (např. až 600 °C), za využití odlišného pyrolýzního reaktoru umožňujícího dosahovat těchto teplot (otázka nezávislá na způsobu ohřevu), což souvisí s doporučením sk. STRUBIAS [23];
- porovnání mikrovlnné pyrolýzní technologie s konvenční pyrolýzou při zachování neměnných ostatních procesních parametrů;
- využití online plynové chromatografie, pro detailní vyhodnocení produkovaných pyrolýzních plynů a zahrnutí výstupů pro vyhodnocení bilancí TK při materiálové transformaci;

- detailní analýza pyrolýzních kondenzátů sloužící jako podklad pro návrh řešení nakládání s produkovanými parami, či tekutinami;
- zahrnutí sledování TK i v kondenzátu s následným vyhodnocením přestupů a transformací jednotlivých frakcí TK mezi sledovanými fázemi;
- návrh technologického řešení zpracování těkavých látek a pyrolýzních olejů, či kondenzátů za účelem jejich využití, nebo ekologické likvidace;
- pokračování v dosavadních analytických postupech i u dalších v budoucnu testovaných pyrolýzních reaktorů a následný benchmarking těchto rozdílných technologií;
- další eliminace nepřesností měření způsobených heterogenitou ČK případně dalšími faktory;
- vyhodnocení smysluplnosti hledání katalyzátoru pro štěpení molekul organických složek ČK, v případě potvrzení smysluplnosti hledání tohoto katalyzátoru;
- posouzení stability a uvolňování TK z biocharu do půdního prostředí;
- vyhodnocení nezemědělského využití biocharu (zelené střechy, fasády, hřiště, parky…);
- posouzení biologické dostupnosti fosforu v biocharu z ČK,;
- sledování bilancí organických polutantů a mikroplastů před a po MP;
- propojení navazujících výzkumů úzkou spoluprací např. ve formě rozšíření zavedených pravidelných setkání výzkumného týmu (případně rozšíření výzkumného týmu) s nutným komplexním vyhodnocením celého tématu.

Některé z výše uvedených bodů mohou být tématem pro diplomovou, či dizertační práci. Uvedené body jsou považovány za kroky, které je nezbytné provést pro praktickou aplikaci pyrolýzní technologie na zpracování ČK v reálném prostředí, tzn. např. na ČOV.

9. POUŽITÁ LITERATURA

[1] Webová stránka, [online], [cit. 2019-09-23], https://www.denik.cz/kralovehradecky-kraj/exoticke-zajimavosti-aneb-pet-mytu-o-tibetu-20120326-x2ib.html.

[2] HARTIG, Karel: *Problematika kalového hospodářství – termická destrukce kalů*, Vodní hospodářství 5/2017, Praha 2017, ISSN: 1211-0760

[3] RAČEK, Jakub, ŠEVČÍK, Jan, CHORAZY, Tomáš, KUČERIK, Jiří, HLAVÍNEK, Petr, *Biochar – Recovery material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review*, Waste and Biomass Valorization, 2019, roč. 10, č. 5, s. 1-33. ISSN: 1877-265X .

[4] Environment protection agency: Biosolids, [online], [cit. 2019-10-12], https://www.epa.gov/biosolids.

[5] ŠUMNÁ, Júlia, *Trendy nakladania s kalmi z čištěnia komunálných odpadových vod*., Konferencia Odpadové vody 2016, Štrbské pleso, Slovensko, Zborník prednášok, ISBN 978-80-89882-00-7.

[6] ČSÚ: Údaje o vodovodech a kanalizacích za rok 2018 podle krajů (NUTS 3), Vodovody, kanalizace a vodní toky – 2018, Český statistický úřad, https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2018, [cit. 2018-11-01].

[7] KALOGO, Youssouf, MONTEITH, Hugh: *Energy and resource recovery from sludge*, IWA Publishing, 2008, ISBN: 9781780404653

[8] VSB: *Charakteristika ČK*. Zpracování kalu [online]. [cit. 2017-12-03], http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/charakter.html.

[9] FONTS Isabel, GEA, Gloria, AZAURA, Manuel, ABREGO, Javier, ARAUZO, Jesus, *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2012, ISBN: 1364-0321

[10] ULBRICHOVÁ I.: *Těžké kovy*, Česká zemědělská univerzita v Praze. http://fle.czu.cz/~ulbrichova/Skripta_HIO/kapitoly/Skodliviny/Tezkovyuvod.htm (2007). [cit. 2016-12-22].

[11] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Kniha. Nakladatelství technické literatury. ISBN 80-03-00525-6.

[12] LUTCHER, Jiří, SKRYJA, Pavel: *Upgrading of microwave pyrolysis bio-oil*, 2017, Brno.

[13] Bionic Fuel Knowledge Partners Inc., *Microwave depolymerization* (MWDP), Oswego, NY, USA and Bionic Laboratories BLG GmbH, Gross-Gerau, Germany, 2008 – 2013.

[14] KOS, Miroslav, *Použití pyrolýzy k produkci hnojiva z ČK*. Praha, 2016. Článek. Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, z.s. [cit. 2018-12-29] http://www.cpga.cz/files/prednasky/1603_Kos_Pyrolyza_hnojiva_fulltext.pdf.

[15] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ: *Technická směrnice č. 56 – 2016 s požadavky přo propůjčení ochranné známky Ekologicky šetrný výrobek, Pěstební substráty, pomocné půdní látky a mulč*. prosinec 2015, Praha, MŽP.

[16] *Zákon 156/1998 o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd* (zákon o hnojivech), znění od 1.11.2017, [online], [cit. 2019-09-20], https://www.podnikatel.cz/zakony/zakon-o-hnojivech-pomocnych-pudnich-latkach-pomocnych-rostlinnych-pripravcich-a-substratech-a-o-agrochemickem-zkouseni-zemedelskych-pud-zakon-o-hnojivech/uplne/.

[17] Eagri: *Formulář "Žádost o registraci hnojiva (pomocné látky)*", Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Brno, 2017, [online], [cit. 2019-09-19], http://eagri.cz/public/web/file/235424/Zadost_o_registraci_2019.DOCX.

[18] LIU X., WANG Y., GUI C., LI P., ZHANG J., ZHONG H. WEI Y.: *Chemical forms and risk assessment of heavy metals in sludge-biochar produced by microwave-inducted pyrolysis*. RSC Adv. 6, 101960-101967, 2016, ISBN: 2046-2069

[19] JIN, Junwei, LI, Yanan, ZHANG, Jianyun, WU, Shengchun, CAO, Yucheng, LIANG Peng, ZHANG Jin, WONG, Ming H., WANG, Minyan, SHAN, Shengdao, CHRISTIE, Peter: *Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge*, Journal of Hazardous Materials (2016) 417–426, ISBN: 1873-3336

[20] LIU, Tingting, LIU, Zhengang, ZHENGC, Qingfu, LANG, Qianqian, XIA Yu, PENG, Nana, GAI, Chao: *Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis*, Bioresource Technology 247 (2018) 282–290, ISBN: 0960-8524

[21] HUANG, Hua-jun , YUAN, Xing-zhong: *The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge*, Bioresource Technology 200 (2016) 991–998, ISBN: 1873-2976

[22] ZHAO, Bing, XU, Xinyang, XU, Shucong, CHEN, Xi, LI, Haibo, ZENG, Fanqiang: *Surface characteristics and potential ecological risk evaluation of heavy metals in the bio-char produced by co-pyrolysis from municipal sewage sludge and hazelnut shell with zinc chloride*, Bioresource Technology 243 (2017) 375–383, ISBN: 1873-2976

[23] HUYGENS, Dries, SAVEYN, Hans, EDER, Peter, SANCHO, Luis, *DRAFT nutrient recovery rules for recovered phosphate salts, ash-based materials and pyrolysis materials in view of their possible inclusion as Component Material Categories in the Revised Fertiliser Regulation*. JRC Interim Report. [cit. 2018-12-29]. http://susproc.jrc.ec.europa.eu/activities/waste/documents/JRC_Interim_Report_STRUBIAS_recovery_rules.pdf.

[24] MACHALA, Martin, *Komplexní analýza čistění odpadních vod v sídlech do 20 000 ekvivalentních obyvatel*, dizertační práce, vedoucí práce Groda B., Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2006.

[25] PETŘÍK, Jiří: *Technicko-ekonomické vyhodnocení kalového hospodářství ČOV*, diplomová práce, Ústav vodního hospodářství obcí, Fakulta stavební, VUT v Brně, 2018, 99 s.

[26] MŽP ČR: *Vyhláška MŽP 437/2016 Sb*., ČESKÁ REPUBLIKA. 437 VYHLÁŠKA ze dne 19. prosince 2016 o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a změně vyhlášky č. 341/2008 Sb., o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady a o změně vyhlášky č.

294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=38149 (2016). [cit. 2017-02-11].

[27] SVOBODA, Josef, *Nová pravidla pro použití kalů na zemědělské půdě*, Sborník Konference řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod Blansko 2019, ISBN 978-80-263-1448-6.

[28] REICHL, Jiří, BENEŠ, Ondřej, (SOVAK): *Zákaz využití kalů v zemědělství od 2020 nenařizuje Brusel, ale naši legislativci,* odborný článek, [online], [cit. 2019-05-04], https://ekonomicky-denik.cz/benes-sovak-zakaz-vyuziti-kalu-zemedelstvi-od-2020-nenarizuje-brusel-nasi-legislativci/.

[29] *Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší,* [online], [cit. 2019-05-10], https://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/zakon-c-201-2012-sb-o-ochrane-ovzdusi.

[30] MŽP: *Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*, [online], [cit. 2019-05-10],https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/AE682A6B5E42E986C1257BA60025D8B5/$file/V%20415_2012.pdf.

[31] MŽP*: Zákon 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů* (zákon o integrované prevenci), [online], [cit. 2019-05-10], https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/1337AF598BE48C81C1256B8400433DCC/$file/Z%2076_2002.pdf.

[32] *Směrnice 2008/1/ES o integrované prevenci a omezování znečištění*, [online], [cit. 2019-05-10], https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:CS:PDF.

[33] *Vyhláška o používání kalů z čistíren odpadních vod, směsných splaškových kalů a kompostu kalů z čistíren odpadních vod* (sewage sludge control - AbfKlärV), [cit. 2018-09-30] https://www.gesetze-im-internet.de/abfkl_rv_2017/BJNR346510017.html (2017).

[34] Reakce: *Zákaz využití kalů v zemědělství od 2020 nenařizuje Brusel*,[online] , [cit. 2017-09-12] https://www.tretiruka.cz/news/reakce-zakaz-vyuziti-kalu-v-zemedelstvi-od-2020-nenarizuje-brusel/.

[35] Evropská dosažitelná fosforová platforma. *Rakousko se rozhodlo pro povinné využití fosforu z kalů z čistíren odpadních vod*, [online], [cit. 2017-08-30], https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/news/1396-austria-manadatory-p-recovery# (2017).

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

[37] EBC. European Biochar Certificate, *Guidelines for a Sustainable Production of Biochar*. European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. http://www.european-biochar.org/en/download. Version 6.3E of 14th, DOI: 10.13140/RG.2.1.4658.7043 (2017).

[38] *ESPP eNews no. 29* – December 2018, internetový měsíční časopis European sustainable phosporus platform, [online], [cit. 2019-01-09], https://phosphorusplatform.eu/scope-in-print/enews/1791-enews029.

[39] ČSN EN 15 359 (838 302): *Tuhá alternativní paliva – Specifikace a třídy.* Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012, 24s.

[40] *Cenia*, http://www1.cenia.cz/www/sites/default/files/56-2016.pdf, [online], [cit. 2019-09-12].

[41] LELKOVÁ, Markéta: *Pomocné půdní látky*, Pardubice, 2018. Bakalářská práce, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Vedoucí práce Ladislav Svoboda, [online], [cit. 2019-09-20], https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/71679/LelkovaM_Pomocne_pudni_LS_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

[42] HUANG, Yu-Fong, Pei-Te CHIUEH a Shang-Lien LO. *A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass*. Sustainable Environment Research [online]. 2016, 26.5.2016 [cit. 2018-03-03], https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.012, ISBN: 1022-7636

[43] YU, Ying, YU, Junquing, SUN, Bing, YAN, Zhiyu: *Influence of catalyst types on the microwave-induced pyrolysis of sewage sludge*, College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Ling Hai Road 1, Dalian 116026, China, ISBN: 0165-2270

[44] WEI, Hua, GAO, Boqiang, REN, Jie, LI, Aimin, YANG, Hu: *Coagulation / flocculation in dewatering of sludge: A review*, Water Research 143 (2018) 608 – 631, ISBN:0043-1354

[45] CAPODAGLIO, Andrea G.: *Microwave-Induced Pyrolysis for Production of Sustainable Biodiesel from Waste Sludges,* Waste Biomass Valor DOI 10.1007/s12649-016-9496-2, ISBN: 1877-2641

[46] KOS, Miroslav: *Termochemické zpracování kalu*, Časopis SOVAK 12/2015, str. 20/38, Praha 2015, http://www.cpga.cz/files/prednasky/1512_Kos-Termochem_zprac_kalu.pdf.

[47] CAPODAGLIO, Andrea G.: *Properties and beneficial uses of biochar, with special attention to products from sewage sludge pyrolysis*, konference Athens 2017, ISBN:0973-0516

[48] ŠEVČÍK, Jan, *Solární nebo pásové sušení kalu – optimální řešení pro kalovou koncovku*, HUBER CS, spol. s.r.o. Cihlářská 19, 602 00 Brno, Sborník přednášek Konference odpadové vody, Štrbské pleso 2012.

[49] DOHÁNYOS, Michal: *Efektivní využití a likvidace kalu*. Biom.cz [online]. 2006-05-09 [cit. 2019-11-03], https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu, ISSN: 1801-2655 .

[50] DOHÁNYOS, Michal, KUTIL, Josef: *Bioplyn – zdroj energie na ČOV*, Seminář „Energetická náročnost ČOV“, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie vody a prostředí.

[51] ŠASTA, Pavel. *Využití kalu jako alternativního paliva*. Brno, 2009. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Petr Stehlík, [cit. 2018-10-10] http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=58851.

[52] HLAVÍNEK, Petr, *Mikrovlnná pyrolýza čistírenských kalů*, [online], [cit. 2018-09-11], http://www.vodovod.info/index.php/kanalizace-a-cov/312-mikrovlnna-pyrolyza-cistirenskeho-kalu#.V756_U2LTmE.

[53] Huber CS: *Úprava kalů*, [online], [cit. 2017-07-29] http://www.hubercs.cz/cz/reseni/uprava-kalu.

[54] MACH Pavel: *Hygienizace kalů v čistírnách odpadních vod*, disertační práce, Agronomická fakulta, Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Mendelova univerzita v Brně, Brno 2014.

[55] PETŘÍČKOVÁ, Alena: *Nakládání s kaly z čistíren odpadních vod v souvislosti s dopravou a termickým zpracováním kalů*, Diplomová práce, Fakulta strojní, VUT v Brně, Brno 2015.

[56] MOWLA, D., TRAN, H.N., ALLEN, D.G., 2013. *A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes*. Biomass Bioenergy 58, 365 – 378, ISBN: 0961-0934

[57] PAN, Jill R., HUANG, Chinpin, CHERNG, Minyuh, LI, Kung-Cheh., LIN, Cheng-Fang: *Correlation between dewatering index and dewatering performance of three mechanical dewatering devices*, (2003) Adv. Environ. Res. 7 (3), 599 – 602, ISBN: 1093-0191

[58] SAWALHA, O., SCHOLZ, M.: *Modeling the relationship between capillary suction time and specific resistance to filtration*, (2010), J. Environ. Eng. 136 (9), 983 – 991, ISBN: 0733-9372

[59] SCHOLZ, M.: *Review of recent trends in capillary suction time (CST) dewaterability testing research*, (2005), Ind. Eng. Chem. Res. 44, 8157 – 8163, ISBN: 0888-5885

[60] YUKSELER, H., TOSUN, I., YETIS, U.: *A new approach in assessing slurry filterability*, (2007), J. Membr. Sci. 303, 72 – 79, ISBN: 0376-7388

[61] BÁBÍČEK, Richard: *Vyhodnocení porovnání dehydratačních zařízení*, VaK Hodonín 2012.

[62] ARTL, A., LEIBLE, L., SEIFERT, H., NIEKE, E.: *Processing of Sewage Sludge for Energetic Purposes – A Challenge for Process Technology,* Bioprocessing of Solid Waste & Sludge Volume 2, No. 1, 2002.

[63] Andritz: *Gouda, Paddle dryer*, [online], [cit. 2019-07-12], https://www.andritz.com/products-en/separation/separation/contact-paddle-dryers/gouda-paddle-dryer.

[64] HARTIG, Karel, KUTIL Josef. *Optimální volba kalové koncovky a výhody nízkoteplotního sušení.* In: Voda-forum [online]. Praha, s. 36 [cit. 2017-12-05]. http://www.voda-forum.cz/prezentace/zakaznici/vodaforum/dokumenty/pdf/f71_30-18-hartig.pdf.

[65] Suez Water Technologies and Solutions: *Sludge dryers*, [online], [cit. 2019-09-22], https://www.suezwatertechnologies.com/products/biosolids/dryers.

[66] *Úhrn slunečního záření: Světová mapa* [online]. [cit. 2018-03-03]. http://solargis.info/doc/_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-World-map-en.png.

[67] *Úhrn slunečního záření: Mapa Evropy* [online]. [cit. 2018-03-03]. http://solargis.info/doc/_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-World-map-en.png.

[68] ŠEVČÍK, Jan, *Solární vs. pásové sušení kalu – optimální řešení pro kalovou koncovku*, HUBER CS, spol. s.r.o. Cihlářská 19, 602 00 Brno, Sborník přednášek Konference odpadové vody, Štrbské pleso 2016.

[69] SWECO: *Předpokládané trendy likvidace kalu*, [online], http://www.sweco.cz/Global/Czech%20republic/Documents/P%C5%99edpokl%C3%A1dan%C3%A9%20trendy%20likvidace%20kal%C5%AF.pdf, [cit. 2017-08-10].

[70] VANČO, M., FITKO, P.: *Energetické využitie kalov z čistiarní odpadových vod*, Konference Anaerobie, Klatovy, 21. 10. 2015.

[71] DRGA, Miroslav: *Zplyňování biomasy,* Bakalářská práce, Fakulta strojní, VUT v Brně, 2010 Brno, [online], [cit. 2017-09-12], https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=30775.

[72] Silotransport: *Energosádrovec* [online]. [cit. 2018-11-13]. http://www.silotransport.cz/energosadrovec.

[73] PFISTER, Stefan: *Prezentace Sludge2energy – demo plant*, Sludge utilisation technology HUBER SE, 13. října 2010 VUT v Brně.

[74] Veolia water, Pyrofluid: *Koncept fludiního splalování odvodněného kalu*, http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/pyrofluid/en/, [cit. 2017-11-10].

[75] Veolia water: https://www.veoliawatertechnologies.com/sites/g/files/dvc2476/files/document/2019/04/631-160113_Pyrofluid_LR.pdf, [online], [cit. 2019-09-12].

[76] LEITNER, Petr: *Energeticke využívání kalů či termická degradace kalu*, první praktické zkušenosti v ČR, [online], [cit. 2017-05-12], http://www.enviweb.cz/clanek/covky/80184/energeticke-vyuzivani-kalu-ci-termicka-degradace-cistirenskych-kalu-prvni-prakticke-zkusenosti-v-cr.

[77] FOREJTEK, Jiří: *Zpracování kalu nízkoteplotní konvertací NTK*, VIS Hradec Králové, spol. s.r.o., 2015.

[78] VIEIRA, G.E.G., ROMIERO, G.A., SELLA, S.M., DAMASCENO R.N., PEREIRA, R.G., *Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison*, Bioresource Technology 100 (2009) 1544–1547, ISBN: 1873-2976

[79] Stowa - Kopf: *Kopf gasification process,* [online], [cit. 2017-10-22], http://www.stowa-selectedtechnologies.nl/Sheets/Sheets/Kopf.gasification.process.html.

[80] Pyreg: *Sewage sludge processing*, [online], [cit. 2017-12-03], http://www.pyreg.de/en/sewage-sludge/.

[81] BROWNSORT, Peter A., *Biomass pyrolysis processes: Review of scope, control and variability*, 2009, UKBRC working paper 5.

[82] FERNÁNDEZ, Yolanda, ARENILLAS, Ana, MENÉNDEZ, Ángel: *Microwave Heating Applied to Pyrolysis*, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain, ISBN: 978-953-307-522-8

[83] Eisenmann: *Pyrobustor*, [online], [cit. 2018-09-03]. http://www.eisenmann.com/en/products-and-services/environmental-technology/waste-disposal.html#pyrobustor.

[84] CHAOUK, Jamal, *A Review of Microwave Pyrolysis of Biomass and Waste for the Production of Energy and Fuels*, http://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1028&context=bioenergy_iv.

[85] KAMBO, Harpreet S., DUTTA, Animesh: *A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2015) 359–378, ISBN: 1364-0321

[86] HUANG, Yu-Fong, SUNG, Hsuan-Te, CHIUEH, Pei-Te, LO, Shang-Lien: *Microwave torrefaction of sewage sludge and leucaena,* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 70 (2017) 236–243, ISBN: 1876-1070

[87] HERNÁNDEZA, Ana Belén, OKONTAB, Felix, FREEMANA, Ntuli: *Sewage sludge charcoal production by N2- and CO2-torrefaction*, Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 4406–4414, ISBN: 2213-3437

[88] Romill: *Princip mikrovlnného ohřevu* [online]. [cit. 2018-01-11], http://www.romill.cz/cz/princip-mikrovlnneho-ohrevu-a.

[89] XIE, Q., PENG, P., LIU S., MIN, M., CHENG, Y., WAN Y., LI, Y., LIN, X., LIU Y., CHEN, P., RUAN R., *Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production,* Bioresource Technology 172 (2014), s. 162–168, ISBN: 1873-2976

[90] Lin, Q., Chen, G., Liu, Y.: *Scale-up of microwave heating process for the production of bio-oil from sewage sludge,* (2012), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 94: 114–9, ISBN: 0165-2370

[91] LUTCHA Jiří: *Biomass microwave pyrolysis*, osobní korespondence, lutchovi@volny.cz, (2015).

[92] JONES A., LELYVELD T. P.,MAVROFIDIS S.D., KINGMAN S.W., MILES N.G.: *Microwave heating application in environmental engineering – a review,* Resources, Conservation and Recycling, Volume 34, Issue 2, 2002, ISSN 0921-3449, https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X.

[93] CHAPLIN, Martin, *Water and Microwaves*, South Bank Universty, London 2015, http://www1.lsbu.ac.uk/water/microwave_water.html, [cit. 2018-09-03].

[94] MENÉNDEZ, Ángel, *Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge*, Water Research 36 (2002) 3261–3264, ISBN: 0043-1354

[95] HROUDOVÁ, Jitka: *Katalýza*, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, 2005.

[96] *Katalyzátor*. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-01-03], https://cs.wikipedia.org/wiki/Katalyz%C3%A1tor.

[97] YANG, Zixu, KUMAR, Ajay,HUHNKE, Raymond L., BUSER, Michael, CAPAREDA, Sergio, *Pyrolysis of eastern redcedar: Distribution and characteristics of fast and slow pyrolysis products*, Fuel, 2016, ISSN 0016-2361, https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.101.

[98] ČAPEK, Libor, *Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích*, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko – technologická, Katerdra fyzikální chemie, Chemagazín, číslo 4, ročník XXI (2011).

[99] WVU: *Zeolites* [online], [cit. 2019-11-03], http://pages.geo.wvu.edu/~lang/Geol484/Zeolites.

[100] WANG, Kaige, ZHENG, Yan, ZHU, Xifeng, BREWER, Catherine E, BROWN, Robert C.: *Ex-situ catalytic pyrolysis of wastewater sewage sludge – A micropyrolysis*, Bioresource Technology 232 (2017) 229–234, ISBN: 1873-2976

[101] Topení dřevem: *Složení dřeva* [online]. [cit. 2017-12-03], http://www.topenidrevem.cz/index.php?page=clanek&cid=4524cab599676.

[102] BECKERS W, SCHULLER D, VAIZERT O.: *Thermolytical treatment of dried sewage sludge and other biogenic materials – including upgrading of pyrolysis, vapours by a cracking catalyst and examination of heavy metals by X-ray fluorescence*. J Anal Appl Pyrolysis 1999;50:17–30, ISBN: 0165-2370

[103] STAMMBACH, M.R., KRAAZ, B., HAGENBUCHER, R., RICHARZ, W.: *Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed.* Energy Fuels 1989;3:255–9, ISBN: 0887-0624

[104] QU, Guang , P, Ning, LI, Jun-Yan: *Presented at the international conference on sustainable development*: issues and prospects for GMS. 2006.

[105] KIM, Y., PARKER, W.: *A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil*. Bioresour Technol 2008;99:1409–16, ISBN: 0960-8524

[106] PARK, H., HEO, H., PARK, Y., YIM, J., JEON, J., PARK, J.: *Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: effects of reaction conditions and metal oxide catalysts*. Bioresour Technol 2010;101:S83–5, ISBN: 1873-2976

[107] ISCHIA, M., DAL MASCHIO, R., GRIGIANTE, M., BARATIERI, M.: *Clay-sewage sludge copyrolysis*. A TG-MS and Py-GC study on potential advantages afforded by the presence of clay in the pyrolysis of wastewater sewage sludge. Waste Manage (Oxford) 2011;31:71–7, ISBN: 1879-2456

[108] CAPODAGLIO, Andrea G., *Feedstock and process influence on biodiesel produced from waste sewage sludge.* Journal of Environmental Managemant, JEMA-D-17-00370 (2017), ISBN: 1095-8630

[109] LIU X., WANG Y., GUI C., LI P., ZHANG J., ZHONG H. WEI Y.*: Chemical forms and risk assessment of heavy metals in sludge-biochar produced by microwave-inducted pyrolysis.* RSC Adv. 6, 101960-101967, 2016, ISBN: 2046-2069

[110] Elektronická učebnice: *Chemické složení papíru*, https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2540, [cit. 2018-02-03].

[111] Bionic Fuel Knowledge Partners: *The bionic µfuel conversion process used with lignocellulosic feedstock: Thermochemical depolymerization facilitated by a combination of catalytic and microwave induced physical and chemical pathways*. Bionic-world.

[112] Igem: *Lignin* [online]. In: . [cit. 2018-11-11], http://2008.igem.org/File:Lignin_structural_image.jpg.

[113] KHANNA, Rita, IKRAM-UL-HAQ, Muhammad, RAJARAO, Ravindra, CAYUMIL, Romina, RAWAL, Aditya, SAHAJWALLA, Veena, MUKHERJEE, Partha S.: *Novel multidimensional carbons from structural transformations of waste lignin: A low temperature pyrolysis investigation,* Fuel Processing Technology 166 (2017) 312–321, ISBN: 0378-3820

[114] MAROUŠEK, Josef, VOCHOZKA, Marek, PLACHÝ, Jan, ŽÁK, Jaroslav: *Glory and misery of biochar*, Clean Techn Environ Policy, DOI 10.1007/s10098-016-1284-y, ISBN: 1618-954X

[115] ČÁSLAVSKÝ, Josef, JAGOŠOVÁ, Klára, FOLLER, Jan, *Problematika monitoringu mikropolutantů v OV a kalech*, Sborník Konference řešení extrémních požadavků na čištění odpadních vod Blansko 2019, ISBN 978-80-263-1448-6.

[116] YAZHOU, Zhao, QIANGQUIANG, Ren, YONGJIE Na, *Potential utilization of phosphorus in fly ash from industrial sewage sludge incineration with biomass*, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China, Fuel Processing Technology 188 (2019) 16–21, ISBN: 0378-3820

[117] Press Release POWTECH, *Glatt launches phosphorus recovery system and compact fluidised bed agglomeration solution,* internetová stránka společnosti Glatt, [online], [cit. 2019-05-10], https://www.glatt.com/en/news/news/datum/2019/04/05/press-release-powtech/.

[118] *Online učební texty*, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2010, [online], [cit. 2019-05-29], http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/cviceni/cviceni_lenticky/fosfor.htm

[119] TOMAŠTÍK, Martin, *Pohyb težkých kovu v environmentu*, Zlín, 2010. Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Vedoucí práce Roman Slavík, [online], [cit. 2019-05-12], https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14524/toma%C5%A1t%C3%ADk_2010_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

[120] *Směrnice rady 86/278/EHS o ochraně životního prostředí i a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství*, ze dne 12. června 1986, http://www.mzp.cz/ris/ais-risdb-ec-table.nsf/3F871B1F214B6899C1256DDA003D8942/$file/31986L0278fin.pdf.

[121] KISTLER Rainer C., WIDMER Fritz, BRUNNER Paul H.: *Behavior of Chromium, Nickel, Copper, Zinc, Cadmium, Mercury and Lead during pyrolysis of sewage sludge*, Environ. Sci. Technol. 21, 704-708 (1987), ISBN: 0013-936X

[122] AGRAFIOTI Evita, BOURAS George, KALDERIS Dimitros, DIAMADOPULOS Evan: *Biochar production by sewage sludge pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 101, 72-78 (2013), ISBN: 0165-2370

[123] PASSUELLO, Ana, MONTSE, Mari, NADAL, Martí, SCHUHMACHER, Marta, DOMINGO, José, *POP accumulation in the food chain: Integrated risk model for sewage sludge application in agricultural soils*, Environment International 36 (2010) 577–583, ISBN: 1873-6750

[124] ZAKER, Ali, CHEN, Zhi, WANG, Xiaolei, ZHANG, Qiang, *Microwave-assisted pyrolysis of sewage sludge: A review*, Fuel Processing Technology 187 (2019) 84–104, ISBN: 0378-3820

[125] HOLOUBEK, Ivan, KOČAN, Anton, HOLOUBKOVÁ, Irena, KOHOUTEK, Jiří, *Persistentní organické polutanty*, EDICE PLANETA 2001 Odborný časopis pro životní prostředí Ročník IX, číslo 2/2001, ISSN: 1213−3396.

[126] PECHOUŠEK, Jiří, *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu,* Katedra experimentální fyziky, Univerzita Palackého v Olomouci, 2010, [online], [cit. 2019-05-05], https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/ostatni/BET.pdf.

[127] KOLÁŘOVÁ, Marcela, *Tuhé alternativní palivo s biomasou*, Zemědělská technika a biomasa 2007, [online], [cit. 2019-04-20], http://www.vuzt.cz/svt/vuzt/publ/P2007/022.PDF.

[128] MALAŤÁK, Jan, KARANSKÝ, Jindřich, ALTMAN, Vlastimil, JEVIČ, Petr, GÁLIK, Roman, *Alternative fuels – agricultural waste materials utitilzation*, Agriculture (Poľnohospodárstvo), vol. 53, 2007, N. 1, pp. 38–48.

[129] MENÉDEZ Juan A., *Microwave inducted pyrolysis of sewage sludge*, Nacional de Carbón (INCAR) C.S.I.C., Apartado 73, 330 80 Oviedo, Spain, 2002, ISBN: 0043-1354

[130] ABC Machinery: *Usage Of Additives In Wood Pellet Mill Equipment Opertation*, http://www.gcmec.com/latest-news/wood-pellet-mill-equipment.html, [cit. 2018-09-23].

[131] BAIRQ, Zain A. S., LI, Rundong, LI, Yanlong, GAO, Hongxia, SEMA, Teerawat: New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and phosphorus fixation during thermal processing of sawage sludge. ISBN:0959-6526

[132] ŽVAKOVÁ, Veronika: *Detailní charakterizace pyrolýzního oleje pomocí speparačních technik a hmotnostní spektrometrie*, diplomová práce, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, VUT v Brně, 2017, 102 s.

[133] Brněnské vodárny a kanalizace: *Čistírna odpadních vod v Modřicích*. Brno: Brněnské vodárny a kanalizace, http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cisteni-odpadnich-vod/cov-brno-modrice. [cit. 2017-04-22].

[134] WU, Xuemin, ZHU, Fenfen, QI, Juanjuan, ZHAO, Luyao: *Biodiesel production from sewage sludge by using alkali catalyst catalyze*, rocedia Environmental Sciences 31 (2016) 26 – 30, ISBN:1878-0296

[135] Shimadzu Corp.: TOC-L. TOC analyzers (2017), [online], [cit. 2017-01-20] http://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l.html.

[136] ŠEVČÍK. Jan, RAČEK, Jakub, HLUŠTÍK, Petr, HLAVÍNEK, Petr , DVOŘÁK, Karel: *Microwave pyrolysis full-scale application on sewage sludge,* Desalination and Water Treatment (online), 2018, roč. 112, č. 2018, s. 161-170. ISSN: 1944-3986.

[137] RAČEK, J.; ŠEVČÍK, J.; KOMENDOVÁ, R.; KUČERÍK, J.; HLAVÍNEK, P. *Heavy metal fixation in biochar after microwave pyrolysis of sewage sludge*. Desalination and Water Treatment (online), 2019, roč. 159, č. 2019, s. 79-92. ISSN: 1944-3986.

[138] IGNATZOWICZ, Katarzyna, *The impact of sewage sludge treatment on the content of selected heavy metals and their fractions*, Environmental Research (2017) 19–22, ISBN: 1096-0953

[139] ANTUNES, Elsa, SCHUMANN, James, BRODIE, Graham, JACOB, Mohan V., SCHNEIDER, Philip A.: *Biochar produced from biosolids using a single-mode microwave: Characterisation and its potential for phosphorus removal*, Journal of Environmental Management 196 (2017) 119-126, ISBN:1095-8630

[140] Quantachrome: *Quantachrome NOVAe series*,[online], [cit. 2019-02-01], https://www.quantachrome.com/pdf_brochures/07122.pdf.

[141] European biochar. *European biochar* [online]. [cit. 2018-11-11], http://www.european-biochar.org/biochar/media/doc/1358635186051.pdf.

[142] ŠIMEK, Radim, *Energetické využití čistírenských kalů a produktů mikrovlnné pyrolýzy*, diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav vodního hospodářství obcí, Brno 2019.

[143] Comsol: *Microwave heating*, [online], https://www.comsol.com/multiphysics/microwave-heating.

[144] Njit.edu, Green chemistry: *Comparison of Heating Efficiency by Microwave and Electrical Hotplate*, [online], https://web.njit.edu/~mitra/green_chemistry/EXP_1.htm.

[145] VOLLMER, Michael: *Physics of the microwave oven*, Physics education 39, 74 – 81, (2004), doi: 10.1088/0031-9120/39/1/006, [cit. 2017-04-19], ISBN:0031-9120

[146] LIU T., LIU B., ZHANG W.: *Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis*: Its application in soil amendment. Pol. J. Environ. Stud. 23, 271-275 (2014), ISBN: 1230-1485

[147] ČVUT Praha Katedra materiálového inženýrství a chemie: *6 Praktické laboratorní cvičení: Stanovení ztráty žíháním*. (2009), http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/CHE/cv6.pdf, [cit. 2017-07-20].

[148] RUDOLF E., *Změny v legislativě životního prostředí 2016/2017 a provozovatelé vodovodů, kanalizací a čistíren odpadních vod.* Sborník přednášek ze semináře „Nové metody a postupy při provozování čistíren odpadních vod“ Moravská Třebová 2017.

[149] WANG, Wei, LUO, Yuxiang, Qiao, Wei: *Possible solutions for sludge dewatering in China,* (2010), Front. Environ. Sci. Eng. China 4 (1), 102e107, ISBN: 1673-7415

[150] MŽP: *Operační fond životní prostředí, další kolo výzev*, [online], http://www.mzp.cz/cz/news_151014_OPZP_dalsi_kolo_vyzev, [cit. 2017-10-10].

[151] HLAVÍNEK Petr, *Progresivní technologie zpracování čistírenských kalů*, Seminář Envipur Soběslav 2015.

[152] VALEČKO, Zdeněk: *Šance pro kaly z komunálních ČOV*, [online], [cit. 2017-12-05], http://biom.cz/cz/odborne-clanky/sance-pro-kaly-z-komunalnich-cov#p1,

[153] POLLERT, Jaroslav: *Zpracování kalů, kalové hospodářství, využití kalů*, [online], [cit. 2017-08-15], http://kzei.fsv.cvut.cz/pdf/COV_pr_7.pdf.

[154] Nazeleno: *Zákon o podporovaných zdrojích energie prošel. Poslanci přehlasovali veto prezidenta*, [online], [cit. 2017-11-05], http://www.nazeleno.cz/zakon-o-podporovanych-zdrojich-energie.dic.

[155] ZWT: *Schlamm*, [online], [cit. 2017-02-11], http://www.zwt-engineering.com/index.php?id=85&L=1.

[156] Andritz: *Sludge treatment for cement factorie*s, [online], [cit. 2017-10-02], http://www.andritzgouda.com/uploads/docs/AG_Sludge_for_cement_brochure_def_web.pdf.

[158] MOLTÍK, Jan, VÁŇA, Jaroslav: *Biomasa pro energii* (2) Technologie, [online], [cit. 2017-11-12], http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-2-technologie.

[159] STAF, Marek: V*ýzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva,* [online], [cit. 2017-10-02], http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynna-a-kapalna-paliva.

[160] Bionic Laboratories BLG GmbH: *Usage of Bionic´s microwave depolymerisation technology for sewage sludge processing and waste-water treatment,* 2015, Německo.

[162] SAMEŠOVÁ, D.: *Ťažké kovy v čistiarenských kaloch*, Životné prostredie, 2012, 46, 5, p. 232 – 236.

[163] SCHMIDT, Hans-Peter, HAGEMANN, Nikolas, DRAPER, Kathleen, KAMMANN, Claudia, *The use of biochar in animal feeding*, PeerJ 7:e7373, DOI 10.7717/peerj.7373, ISBN:2167-8359

[164] MIKOS-SZYMAŃSKA, Marzena, SCHAB, Sebastian, RUSEK, Piotr, BOROWIK, Krzysztof, BOGUSZ, Paulina, WYZIŃSKA, Marta, *Preliminary study of a method for obtaining brown coal and biochar based granular compound fertilizer*, Waste Management & Valorization - ATHENS 2017 Conference, WAVE-D-18-01131.

[165] CHEN, Po-Kai, ROSANA, Michael R., DUDLEY, Gregory B., Stiegman, A. E., *Parameters Affecting the Microwave-Specific Acceleration of a Chemical Reaction*, 2014, dx.doi.org/10.1021/jo5011526 | J. Org. Chem, ISBN: 0022- 3263

[166] LUTCHER, Josef, *Vývoj technologie torrefaction – první část,* Srpen 2018.

[167] MAJOR, Julie, *Návod k provádění pokusů s biouhlem*, 2009, International biochar Initiative.

[168] SCHMIDT, Hans-Peter, 55 *Anwendungen von Pflanzenkohle*, [online], http://www.ithaka-journal.net/55-anwendungen-von-pflanzenkohle.

[169] TOMIC, Tihomir, SCHNEIDER, Daniel R., *Municipal solid waste system analysis through energy consumption and return approach*, Journal of Environmental Management 203 (2017) 973 -987, ISBN: 1095-8630

[170] ERIKSSON, Eva, CHRISTENSEN, Nina, SCHMIDT, Jens E., LEDIN, Anna, *Potential priority pollutants in sewage sludge*, Desalination 226 (2008) 371–388, ISBN: 0011-9164

[171] ECO trend Research centre: *Optimalizace nakládání s kaly z komunálních čistíren odpadních vo*d, 2015.

[172] FIJALKOWSKI, Krzysztof, RORAT, Agnieszka, GROBELAK, Anna, KACPRZAK, Malgorzata J., *The presence of contaminations in sewage sludge The current Situation*, Journal of Environmental Management 203 (2017) 1126 – 1136, ISBN: 1095-8630

[173] INGLEZAKIS, Vassilis, *European Union legislation on sewage sludge management, Fresenius*. Environmental Bulletin, January 2014, ISBN: 1018-4619

[174] WOLNY, Lidia, WOLSKI, Pawel, ZAWIEJA, Iwona, *Rheological parameters of dewatered sewage sludge after conditioning*, Desalination 222 (2008) 382–387, ISBN: 0011-9164

[175] WEI, Hua, GAO, Boqiang, REN, Jie, LI, Aimin, YANG, Hu, *Coagulation/flocculation in dewatering of sludge*: A review, Water Research 143 (2018) 608 – 631, ISBN:0043-1354

[176] MEIJ, R., WINKEL, B. H., *Trace elements in world steam coal and their behaviour in Dutch coal-fired power stations: A review*, International Journal of Coal Geology 77 (2009) 289–293, ISBN: 0166-5162

[177] ROZADA, F., OTERO, M., MORAN, A., GARCIA, A.I., *Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials*, Bioresource Technology 99 (2008) 6332 – 6338, ISBN: 0960- 8524

[178] BAIRG, Zain Ali Saleh, *New advancement perspectives of chloride additives on enhanced heavy metals removal and phosphorus fixation during thermal processing of sewage sludge,* 2018, DOI 10.1016/j.jclepro.2018.03.276, ISBN: 0959-6526

[179] CHAN, Wei Ping Chan, WANG, Jing-Yuan, *Characterisation of sludge for pyrolysis conversion process based on biomass composition analysis and simulation of pyrolytic properties*, Waste Management 72 (2018) 274–286, ISBN: 0956-053X

[180] GOMES, Elisa S., *Strategy to design zeolite catalysts in the presence of biomass*, Microporous and Mesoporous Materials 254 (2017) 28 – 36, ISBN: 1387-1811

[181] RAHIMI, Nazi, KARIMZADEH, Ramin, *Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review,* Applied Catalysis A: General 398 (2011) 1–17, ISBN: 0926-860X

[182] FIGUEIREDO, Hugo, QUINTELAS, Cristina, *Tailored zeolites for the removal of metal oxyanions: Overcoming intrinsic limitations of zeolites*, Journal of Hazardous Materials 274 (2014) 287–299, ISBN: 1873-3336

[183] FELICZAK-GUZIK, Agnieszka, Hierarchical zeolites: *Synthesis and catalytic properties*, Microporous and Mesoporous Materials 259 (2018) 33 – 45, ISBN: 1387-1811

[184] LI, Jinping, GAN, Jinhua, HU, Yunjiao, *Characteristics of Heavy Metal Species Transformation of Pb, Cu, Zn from Municipal Sewage Sludge by Thermal Drying*, Procedia Environmental Sciences 31 (2016) 961 – 969, ISBN: 1878-0296

[185] ZELINSKA, Anna, *Effect of sewage sludge properties on the biochar characteristic*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 112 (2015) 201–213, ISBN:0165-2370

[186] SYED-HASSAN, Syed Shatir A., WANG, Yi, HU, Song Hu, SU, Sheng, XIANG, Jun, *Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations,* Renewable and Sustainable Energy Reviews 80 (2017) 888–913, ISBN: 1364-0326

[187] JIANG, Long-bo, *Co-pelletization of sewage sludge and biomass: Thermogravimetric analysis and ash deposits*, Fuel Processing Technology 145 (2016) 109–115, ISBN: 0378-3820

[188] RABONI, Massimo, VIOTTI, Paolo, CAPODAGLIO, Andrea G., *A comprehensive analysis of the current and future role of biofuels for transport in the European Union (EU)*, ISSN 1980-993X, ISBN: 1980-993X

[189] ŠYC, Michal, *Možnosti recyklace fosforu z čistírenských kalů*, 2015, [online], [cit. 19-10-2018] http://www.nusl.cz/ntk/nusl-181127.

[190] ZHANG, Yaning, *Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review*, Bioresource Technology 230 (2017) 143–151, ISBN: 1873-2976

[191] JIN, Junwei, *Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals*, Bioresource Technology 228 (2017) 218–226, ISBN: 1873-2976

[192] DUTTA, Baishali, *Development and Optimization of Pyrolysis Biochar Production Systems towards Advanced Carbon Management*, Department of Bioresource Engineering, McGill University, Ste Anne de Bellevue, Quebec, Canada, 2014, ISBN: 0974-1712

[193] GUEDES, Raquel E., LUNA, Aderval S., TORRES, Alexandre R., *Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review,* https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019.

[194] SCHNEIDER, Petr, *Textura porézních látek,* učební text pro doktorské studium, Ústav chemických procesů AV ČR, Praha, 2007.

[195] TRIPATHI, Manoj, SAHU, J.N., Ganesan, P., DEY, T.K., *Effect of temperature on dielectric properties and penetration depth of oil palm shell (OPS) and OPS char synthesized by microwave pyrolysis of OPS*, Fuel 153 (2015) 257–266, http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.118.

[196] BIOLEK, Michal, *Vývoj a konstrukce modelového zařízení mikrovlnné jednotky,* diplomová práce, 2006, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[197] MAŠEK, Ondřej, BUDARIN, Vitaliy, GRONNOW, Mark J., CROMBIE, Kyle N., *Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012,ISBN: 0165-2370

[198] CHINTALA, Rajesh, SCHUMMACHER, Thomas, MALO, Douglas, JULSON, James, *Effect of Biochar on Chemical Properties of Acidic Soil,* Archives of Agronomy and Soil Science, 2013, DOI: 10.1080/03650340.2013.789870.

[199] DUTTA, Baishali, GARIEPY, Yvan, RAGHAVAN, Vijaya G.S., *Effects of process parameters and selective heating on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for biochar...*, 2016, DOI: 10.7451/CBE.2015.57.3.23.

[200] GONZALES, Maria E., *Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic...*, Energy Conversion and Management, 2017, DOI: 10.1016/j.enconman.2017.01.063.

[201] WAHI, Rafeah, IDRIS, Azni, MOHD, Maksalmina, KHALID, Khaulah, *Low temperature microwave pyrolysis of sewage sludge*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 3, No.1, 2006, pp. 132-138, ISBN: 0975-4024

[202] CHUN, Young N*., Microwave Pyrolysis and Gasification for a Sewage Sludge Waste*, 2016, DOI: 10.9786/kswm.2016.33.3.294,ISBN: 2093-2332

[203] SIMOES DOS REIS, Glaydson, *The use of design of experiments for the evaluation of the production of surface rich activated carbon from sewage sludge via microwave and conventional pyrolysis*, Applied Thermal Engineering 93 (2016) 590–597, ISBN: 1359-4311

[204] CIMO, Giulia, KUČERIK, Jiří, CONTE, Pellegrino, *Effect of Heating Time and Temperature on the Chemical Characteristics of Biochar from Poultry Manure*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, DOI: 10.1021/jf405549z, ISBN:1520-5118

[205] BASILE, Lucia, TUGONDI, Alessandro, COZZANI, Valerio, *The Role of Pressure in the Heat of Pyrolysis of a Lignocellulosic Biomass*, Chemical Engineering Transactions VOL. 43, 2015, ISBN 978-88-95608-34-1; ISSN 2283-9216.

[206] HOSSAIN, Mustafa K., STREZOV, Vladimir, CHAN, K. Yin, ZIOLOWSKI, Artur, NELSON, Peter F*., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar*, Journal of Environmental Management 92 (2011) 223 – 228, ISBN: 1095-8630

[207] GASKIN, Julia, STEINER, Christoph, DAS, K. C., *Effect of Low-Temperature Pyrolysis Conditions on Biochar for Agricultural Use*, 2008, DOI: 10.13031/2013.25409, ISBN: 2151-0040

[208] JIMENEZ, Eduardo M., FELLET, Guido, MELO, Leonidas C. A., SIZMUR, Tom, *Biochar and heavy metals*, ISBN: 978-0-415-70415.

[209] ELIÁŠOVÁ, Pavla, Šikovné zeolity, Vesmír 94, 2015,

[210] FRYDA, Lydia, VISSER, Rianne, *Biochar for Soil Improvement: Evaluation of Biochar from Gasification and Slow Pyrolysis*, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), P.O. Box 1, 1755 ZG Petten, The Netherlands, ISBN: 2077-0472

[211] JÍLKOVÁ, Lenka, CIAHOTNÝ, Karel, ČERNÝ, Radek, *Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů,* PALIVA 4 (2012), 3, S. 74 – 80.

[212] STEINER, Christoph, *English Summary Slash and Char as Alternative to Slash and Burn,* 2006, Faculty of Biology, Chemistry and Geosciences, University of Bayreuth, Germany, ISBN: 978-3-86727-444-9

[213] CHAOUKI, Jamal, *Distributed Microwave Pyrolysis of Domestic Organic Waste,* BioEnergy IV: Innovations in Biomass Conversion for Heat, Power, Fuels and Chemicals, 2013, ISBN: 1872-2641

[214] HUNT, Josiah, *The Basics of Biochar : A Natural Soil Amendment*, Soil and Crop Management, 2010, SCM-30, ISBN: 2300-4975

[215] HUBNER, Tobias, MUMME, Jan, *Integration of pyrolysis and anaerobic digestion – Use of aqueous liquor from digestate pyrolysis for biogas production*, Bioresource Technology 183 (2015) 86–92, ISBN: 0960-8524

[216] TAN, Xiaofei, *Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions*, Chemosphere 125 (2015) 70–85, ISBN:1879-1298

[217] MŽP: Metodický pokyn odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů, 2017.

[218] BAGLEY, Mark C., JENKINS, Robert L., LUBINU, Caterina M., MASON, Christopher, WOOD, Robin, *A Simple Continuous Flow Microwave Reacto*r, J. Org. Chem. 2005, 70, 7003-7006, ISBN: 0022-3263

[219] Ma, T., Song, Y., Zhao, X., Li G., Lin, Q., *The Changes of Heavy Metals in Sewage Sludge Following Pyrolysis Treatment*, 2017, College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing, China.

[220] SPINOSA, Ludovico*, Sustainable and Innovative Solutions for Sewage Sludge Management*, Water 2011, 3, 702-717; doi:10.3390/w3020702, ISSN 2073-4441.

[221] LEWANDOWSKI, Witold M., RADZIEMSKA, Ewa, RYMS, Michal, OSTROWSKI, Piotr, *Modern methods of thermochemical biomass conversion into gas, liquid and solid fuels*, Ecological chemistry and engineering, Vol. 18, No. 1, 2011, ISBN: 1898-6196

[222] WHERTER J., OGADA T.: *Sewage Sludge Combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 1999, vol. 25, pp. 55 – 116, ISBN: 0360-1258

[223] KUTIL, Josef, DOHÁNYOS, Michal: *Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů*. Biom.cz [online]. 2005-01-05 [cit. 2019-11-03], https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu-2, ISSN: 1801-2655.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1 Produkce a zpracování ČK v ČR za rok 2018 v tunách sušiny [6] 11
Tab. 1.2 Složení primárního a anaerobně stabilizovaného ČK [11] 12
Tab. 3.1 Limity polutantů vyhlášky 437/2016 Sb. [26] 16
Tab. 3.2 Mikrobiologická kritéria vyhlášky 436/2016 Sb. [26] 16
Tab. 3.3 Porovnání sušáren 39
Tab. 3.4 Pyrolýzní technologie dle doby zdržení [47][82] 50
Tab. 3.5 Přehled výzkumných prací na téma katalytická pyrolýza ČK 61
Tab. 3.6 Energetické vlastnosti ČK jako paliva [46] 65
Tab. 3.7 Seznam zařízení pro produkci fosforečných hnojiv [23][117] 67
Tab. 3.8 Vlastnosti TK [119] 69
Tab. 3.9 Vybrané parametry pro certifikaci biocharu podle IBI a EBC 72
Tab. 3.10 Limity TK pro certifikaci biocharu podle IBI a EBC [36][37] 75
Tab. 3.11 Systém klasifikace pro tuhá alternatívní paliva [39] 76
Tab. 5.1 Systém značení první série pokusů 94
Tab. 5.2 Tepelné programy pro stanovení vybraných TK 99
Tab. 5.3 Teplotní módy AMA 254 100
Tab. 6.1 Popis směsí a podíl výstupních složek 115
Tab. 6.2 Systém značení první série pokusů 118
Tab. 6.3 Srovnání limitů TK se zjištěnými hodnotami kyselinových výluhů 118
Tab. 6.4 Srovnání limitů TK se zjištěnými hodnotami vodných výluhů 119
Tab. 6.5 Podíl TK fixovaných v biocharu 120
Tab. 6.6 Redukce biologické dostupnosti TK v granulátu po MP 121
Tab. 6.7 Bilance TK ve směsi Z1,0 124
Tab. 6.8 Koncentrace TK ČOV 1 peletizováno aditivace 2,0% biochar (ze dřeva) 128
Tab. 6.9 Koncentrace TK ČOV 1 peletizováno bez aditiv 129
Tab. 6.10 Koncentrace TK ČOV 2 bez peletizace a bez aditiv 129
Tab. 6.11 Koncentrace TK ČOV 3 bez peletizace a bez aditiv 130
Tab. 6.12 Hmotnosti TK ČOV 1 peletizováno aditivace 2,0% biochar 131
Tab. 6.13 Hmotnosti TK ČOV 1 peletizováno bez aditiv 131
Tab. 6.14 Hmotnosti TK ČOV 2 bez peletizace a bez aditiv 132
Tab. 6.15 Hmotnosti TK ČOV 3 bez peletizace a bez aditiv 133
Tab. 6.16 Koncentrace fosforu v biocharu z ČK z ČOV 2 137
Tab. 6.17 Koncentrace fosforu v biocharu zprůměrováno 137
Tab. 6.18 Zjištěný povrch pórů biocharu 138
Tab. 6.19 Redukce průměru pelet 139
Tab. 6.20 Výhřevnost vysušeného ČK a biocharu z MP č.1 140
Tab. 6.21 Výhřevnost vysušeného ČK a biocharu z MP č.2 140
Tab. 6.22 Seznam vzorků analyzovaných v rámci DP [132] 141

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 3.1 Schematický příklad kalové koncovky ČOV [53] 26
Obr. 3.2 Stupně zahuštění, odvodnění a sušení ČK [62] 33
Obr. 3.3 Výhřevnost ČK v závislosti na podílu sušiny [62] 33
Obr. 3.4 Nízkoteplotní pásová sušárna ČOV Drahovice [65] 36
Obr. 3.5 Úhrn slunečního záření [66][67] 37
Obr. 3.6 Solární sušárna [68] 37
Obr. 3.7 Schéma monospalovacího systému [73] 43
Obr. 3.8 Schéma spalovacího reaktoru Pyrofluid [74][75] 44
Obr. 3.9 Nízkoteplotní konvertace LTC [77] 47
Obr. 3.10 Schéma zplyňování Kopf [79] 48
Obr. 3.11 Schéma systému Pyreg [80] 51
Obr. 3.12 Schéma reaktoru Pyrobustor [83] 51
Obr. 3.13 Zeolity [98] 61
Obr. 3.14 Složení lignocelulózní biomasy [85][110] 63
Obr. 3.15 Složení celulózy [85][101][110] 63
Obr. 3.16 Lignin[112] 64
Obr. 4.1 Průběh procesních teplot při zpracování lignocelulózní biomasy [13] 80
Obr. 4.2 Princip peletizace [130] 81
Obr. 4.3 Peletizovaný ČK 82
Obr. 4.4 Efekt dávek katalyzátoru HZSM-5 při 550°C na rozdělení produktů z ČK [89] 84
Obr. 5.1 Statický mikrovlnný reaktor [AdMaS] 88
Obr. 5.2 Schéma - statický mikrovlnný reaktor [AdMaS] 89
Obr. 5.3 Laboratorní reaktor se skleněnou baňkou [AdMaS] 89
Obr. 5.4 Schéma transformace TK před (SS) a po pyrolýze (BC) [137] 102
Obr. 5.5 Quantachrome Nova 3200e [140] 106
Obr. 5.6 Přístroj IKA C 200 pro stanovení hodnot spalného tepla ČK 107
Obr. 6.1 Průběh procesních teplot a příkonu magnetronu [136] 109
Obr. 6.2 Průběh procesních teplot MP VUT v Brně – AdMaS 110
Obr. 6.3 Průběh procesních teplot pokusů s nejdelším procesním časem (ČOV 1) 110
Obr. 6.4 Průběh procesních teplot vzorků s a bez lignocelulózní příměsi (ČOV 1) 111
Obr. 6.5 Průběh procesních teplot vzorků s a bez lignocelulózních přísad (zprůměrováno) 112
Obr. 6.6 Vliv podílu LCBM ve vzorku na procesní teplotu a čas 112
Obr. 6.7 Průběh procesních teplot pro 40, 50 a 60 minut, zprůměrováno 113
Obr. 6.8 Průběh procesních teplot pro 40, 50 a 60 minut 113
Obr. 6.9 Průběh procesních tlaků při zpracování vzorků ČK z ČOV 3 114
Obr. 6.10 Podíl výstupních složek z první série pokusů 116
Obr. 6.11 Příkon magnetronu během procesu 117
Obr. 6.12 Schématický příklad vlivu MP na rozdělení TK před a po procesu 123
Obr. 6.13 Bilance TK ve směsi Z1,0 a Z0,5 124
Obr. 6.14 Bilance TK ve směsi Z2,0 a L0,5 125
Obr. 6.15 Bilance TK ve směsi L1,0 a L2,0 126
Obr. 6.16 Bilance TK ve směsi C0,5 a C1,0 126

Obr. 6.17 Bilance TK ve směsi C2,0 a K0,0 127
Obr. 6.18 Hmotnosti TK ČOV 1 s peletizací s aditivem a bez aditiva 134
Obr. 6.19 Hmotnosti TK ČOV 2 a ČOV 3 bez peletizace a bez aditiva 134
Obr. 6.20 Hmotnosti BAHM ČOV 1 s peletizací s aditivem 135
Obr. 6.21 Porovnání relativního zastoupení skupin ve frakcích 1 [132] 142
Obr. 6.22 3D chromatogram vzorku 3 frakce 1 (nejedná se o ČK) [132] 142
Obr. 7.1 Příprava ČK pro proces MP [142] 144
Obr. 7.2 Granulát ze solární sušárny, z pásové sušárny a z peletizačního lisu 146
Obr. 7.3 Doporučená příprava ČK pro proces pyrolýzy 148
Obr. 14.1 Průběh procesních teplot Dalian Maritime University, Dalian, Čína [43] 178

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AdMaS	Advanced materials and structures, (výzkumné centrum VUT v Brně)
$BAHM_{BC}$	biologically available heavy metals biochar
$BAHM_{SS}$	biologically available heavy metals sewage sludge
BC	biochar
BC_{OUT}	biochar output
BCR	Communities bureau of reference (ve spojení se sekvenční extrakce činidly)
BET	Brunauer, Emmett, Teller (ve spojení s teorií o adsorpčních isotermách)
BRO	biologicky rozložitelný odpad
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
C_{BCAR}	concentration biochar aqua regia
C_{BCW}	concentration biochar water
C_{SSAR}	concentration sewage sludge aqua regia
C_{SSW}	concentration sewage sludge water
ČK	čistírenský kal
ČOV	čistírna odpadních vod
EBC	European biochar certificate
EO	ekvivalentní obyvatel
HM_{FIXBC}	heavy metals fixed biochar
HM_{FIXSS}	heavy metals fixed sewage sludge
HM_{ND}	heavy metals non-detected
HTC	hydrothermal carbonisation
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
IBI	International biochar initiative
IC	inorganic carbon (anorganický uhlík)
KVET	kombinovaná výroba elektřiny a tepla
LCBM	lignocelulózní biomasa

LTC	low temperature conversion
MP	mikrovlnná pyrolýza
NL	nerozpustné látky
OV	odpadní voda
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PC	portable computer
PCB	polychlorované bifenyly
POP	perzistentní organické polutanty
PPL	pomocné půdní látky
SS	sewage sluge (čistírenský kal)
S_{BET}	povrch vnitřních pórů (dle teorie Brunauer-Emmett-Teller)
SS_{IN}	sewage sludge input
TAP	tuhé alternativní palivo
THM_{BC}	total heavy metals biochar
THM_{SS}	total heavy metals biochar
TK	těžký kov (těžké kovy)
TOC	total organic carbon (celkový organický uhlík)
ÚKZÚZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský
VUT	Vysoké učení technické v Brně
ZŽ	ztráta žíháním (určující podíl organických látek)

SUMMARY

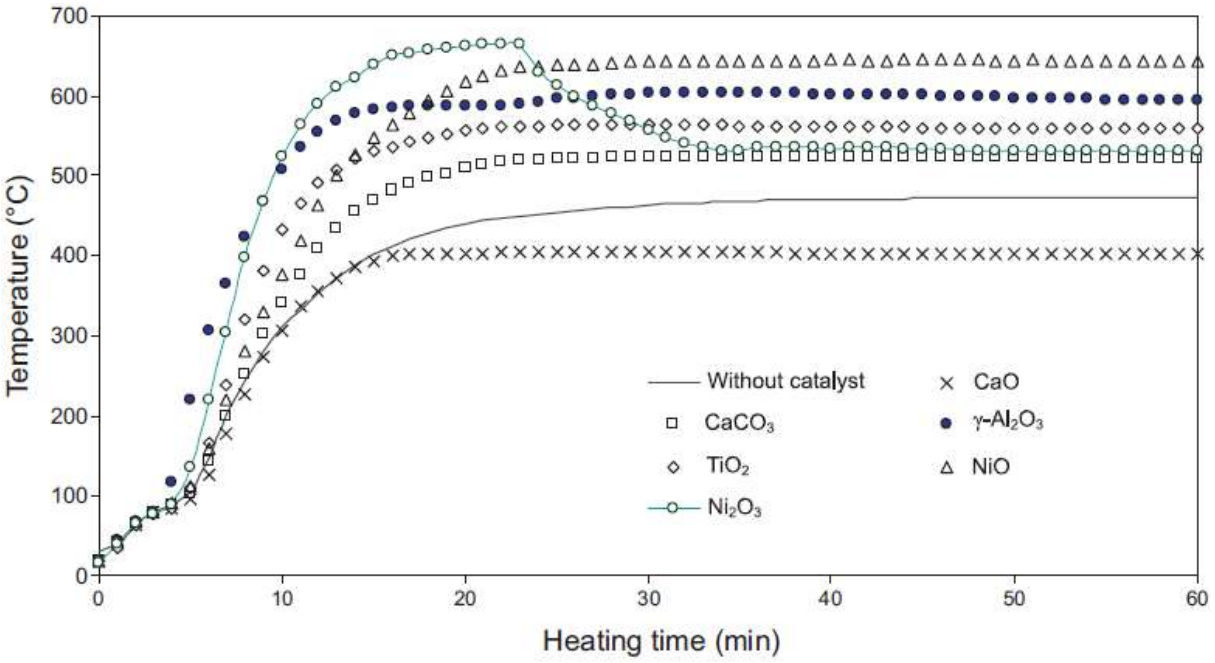
The concept of sludge management at the level of sludge treating technology of sewage treatment plants, as well as at national, continental or world level, requires fundamental improvement in the interest of sustainable development. Sewage sludge production is continuously increasing. Sewage sludge contains a number of pollutants but also a significant renewable resources for material transformation and / or energy recovery. In the scope of experiments of dissertation theses tons of dried sewage sludge samples from differend waste water treatment plants from Czech republic and also abroad were collected. Theese samples were prepared by mixing with additives for following microwave pyrolysis treatment. After mixture preparation prior to pyrolysis processing were most of samples pelletized with peletizing press. Next to additionall research outputs produced carbon-rich pyrolysis granulate was tested deeply using several analytical methods in the meaning of its toxicity to environment and with respect to legislation and sustainable development. Most of the thesis focus was concentrated to heavy metals what led to creation of new simplyfied methodology of heavy metal balances evalutaion between solid input material and solid output carbon-rich material also called biochar. No less important and also not smaller part of the research was also famillliarization with the process of microwave pyrolysis and its subprocessess like torrefaction, catalytic microwave depolymerisation etc. As these processes are not until now well explored this was an essential step prior to complete research connected to topic of this thesis. In final summary this thesis research brought discoveries like microwave pyrolysis process for sewage sludge treatment detailed description, necessary sewage sludge preparation steps recomandations and development of new methodology for evaluation of heavy metals balances in solid pyrolysis material.

PŘÍLOHY

a) Porovnáni procesních teplot se zahraničním výzkumem - Dalian Maritime University

Příloha a) Porovnáni procesních teplot s výsledky jiných výzkumných týmů

Existují další výzkumné tými zabývající se problematikou blízkou této práci. Jeden z podobných výzkumů je prováděn na Dalian Maritime University, Dalian, Čína [43], kde byly změřeny průběhy procesních teplot, které jsou graficky znázorněny na tomto obrázku:



Obr. 0.1 Průběh procesních teplot Dalian Maritime University, Dalian, Čína [43]

Graf znázorněný obrázkem Obr. 0.1 výše pochází z výsledků výzkumného týmu Y. Yu et. al. [43] a zobrazuje křivky průběhů procesních teplot při zpracování pouze odvodněného komunálního ČK MP s využitím 6 různých katalyzátorů (vyšší dávky než AdMaS).

Při vizuálním porovnání tvarů křivek v obou grafech (Obr. 6.2 a Obr. 0.1) je zřejmé, že teplotní průběh procesu zpracování materiálů s různým obsahem biomasy pomocí mikrovlnné technologie vykazuje jistou podobnost. Je zřejmé, že výzkum prováděný kolektivem Y. Yu et al. [43] dosahoval kratších dob zdržení a vyšších teplot, než proces zkoumaný v laboratořích AdMaS. Tato skutečnost nesporně souvisí s rozdílnými parametry jednotlivých procesů, které se liší hlavně s vlhkostí materiálů (pouze odvodněný vs. vysušený kal), procesní atmosférou (AdMaS vakuum a Dalian Čína dusík) a přísadami (katalyzátorem, či absorbentem záření). I když nejsou k dispozici přesné výpočtové vztahy pro určení míry vlivu potlaku na procesní teplotu v souvislosti s ostatními reakcemi během pyrolýzního procesu, je nesporné, že podtlak umožnuje průběh zásadních reakcí při nižší teplotě oproti atmosferickému tlaku. Toto tvrzení budiž částečně potvrzeno skutečností, že procesní teploty výzkumu VUT – AdMaS dosahují necelých 50 % teplot uváděných kolektivem Y. Yu et al. [43]. Platí však, že křivky teplot vykazují jistou podobnost. Druhou otázkou je tzv. „heating rate“ nebo-li rychlost ohřevu, se kterou souvisí i čas procesu samotného. Kolektiv čínských autorů využil příměsi absorbentů mikrovlnného záření, jejich kal měl více vlhkosti, a tak bylo dosaženo rychlejšího ohřevu. Výzkum v laboratořích AdMaS prokázal, že příměsí lignocelulózní biomasy a pro ni typizovaného zeolitu do kalu je možné průběh procesu přiblížit již prověřenému průběhu

zpracování samotné lignocelulózní biomasy. Nabízí se tedy otázka, zda kvůli energetické efektivitě procesu nebude vhodné dále prověřovat přísady, které by jednak cílily na podporu katalytických reakcí při mikrovlnném procesu, ale případně i pouze na rychlost ohřevu, aby byla ušetřena energie pro magmetrony. Výsledky výzkumu v laboratořích AdMaS však nepoukazují na jednoznačný přínos užití zeolitů a biocharu jako přísad pro podporu katalytických reakcí v množství, které by mohlo být pro technickou i ekonomickou stránku aplikace přijatelné. Výzkumný tým Y. Yu et al. totiž i přes to, že výsledy výtěžků jednotlivých výstupních složek byly zkresleny vysokým podílem vody, nezaznamenal výrazné rozdíly v jejich procentuelních hmotnostních podílech v závislosti na příměsi. Výraznějšího rozdílu bylo dosaženo v případě procesních teplot, které již mohou poukazovat na rozdíl v podpoře ohřevu pomocí kovových oxiů a pomocí CaO, které projevilo dokonce negativní účinek. [43] Z výše uvedeného tedy vyplývá, že určitý potenciál má příměs absorbentu mikrovlného záření s cílem optimalizace ohřevu. Katalytické podpory krakování organických molekul ČK však nejspíše nelze dosáhnout.